



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA – CT

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE

PETRÓLEO - PPGCEP



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PIRÓLISE DO ÓLEO DE BABAÇU (*Orbygnia phalerata*) PARA A  
OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS**

Maria Fernanda Vicente dos Santos

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dra. Amanda Duarte Gondim

**Co-orientador:** Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

**Co-orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dra. Aruzza M. de M. Araújo

**Natal / RN, Dezembro de 2019**

**Pirólise do óleo de babaçu (*Orbygnia phalerata*) para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis**

Maria Fernanda Vicente dos Santos

**Natal / RN, Dezembro de 2019**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Santos, Maria Fernanda Vicente dos.

Pirólise do óleo de babaçu (*Orbygnia phalerata*) para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis / Maria Fernanda Vicente dos Santos. - 2020.

104 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Natal, RN, 2020.

Orientadora: Profa. Dra. Amanda Duarte Gondim.

Coorientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

Coorientadora: Profa. Dra. Aruzza Mabel de Moraes Araújo.

1. Babaçu - Dissertação. 2. Éster metílico - Dissertação. 3. Bio-óleo - Dissertação. 4. Pd/C - Dissertação. 5. Estudo Cinético - Dissertação. I. Gondim, Amanda Duarte. II. Silva, Djalma Ribeiro da. III. Araújo, Aruzza Mabel de Moraes. IV. Título.

RN/UF/BCZM

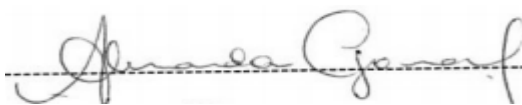
CDU 677.1/.2

**Maria Fernanda Vicente dos Santos**

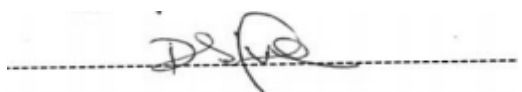
**Pirólise do óleo de babaçu (*Orbygnia phalerata*) para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo PPGCEP, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Petróleo.

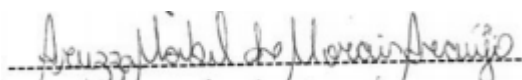
Aprovado em 19 de dezembro de 2019.



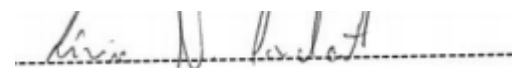
Prof<sup>ª</sup>. Dra. Amanda Duarte Gondim  
Orientadora – UFRN



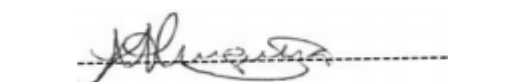
Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva  
Co-orientador – UFRN



Prof<sup>ª</sup>. Dra. Aruzza Mabel de Moraes Araújo  
Co-orientadora – UFRN



Prof<sup>ª</sup> Dra. Livia Nunes Cavalcanti  
Membro Interno – UFRN



Prof<sup>ª</sup> Dra. Nataly Albuquerque dos Santos  
Membro Externo – UFPB

**SANTOS**, Maria Fernanda Vicente dos – Pirólise do óleo de babaçu (*Orbygnia phalerata*) para obtenção de hidrocarbonetos renováveis. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, Natal – RN, Brasil.

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dra. Amanda Duarte Gondim

**Co-orientador:** Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

**Co-orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dra. Aruzza Mabel de Moraes Araújo

## RESUMO

---

O óleo de babaçu pode ser considerado uma excelente matéria-prima para a produção de hidrocarbonetos renováveis devido a sua composição, contendo expressivas quantidades de ácidos saturados com cadeias moleculares curtas, composto majoritariamente pelos ácidos láurico (C12:0) e mirístico (C14:0), mesma faixa do querosene fóssil. O principal processo industrial para obter éster metílico é a transesterificação ou alcoólise de óleos vegetais e um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, obtendo como produtos, éster metílico e glicerina. Entre os vários tipos de catalisadores encontrados na literatura, materiais contendo em sua composição metais nobres, como Cu, Ni, Ru, Rh, Pd e Pt, são mais eficientes para reações de desoxigenação para compostos contendo grupos carbonil, carboxil e hidroxil em temperaturas entre 250 e 450 °C. Deste modo, este trabalho tem como objetivo a produção de éster metílico a partir do óleo de babaçu, analisar os efeitos do Pd/C no óleo e no éster metílico de babaçu por termogravimetria e estudo cinético para posterior processo de pirólise. Para avaliar a sua viabilidade para a produção de biocombustíveis foram utilizadas as técnicas de massa específica, viscosidade, índice de acidez, infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica e estudo cinético. As amostras de bio-óleo do óleo de babaçu, bio-óleo do éster metílico de babaçu, éster metílico de babaçu com catalisador e o óleo de babaçu com catalisador entre 5 e 70% de conversão apresentaram valores de R<sup>2</sup> acima de 0,9 demonstrando uma adaptação satisfatória dos modelos ao processo. O éster metílico de babaçu apresentou as menores faixas de energia de ativação (50,96-57,47 KJ/mol para o método FWO e 47,21-52,43 KJ/mol para o método KAS), podendo ser considerado o melhor bioproduto para o processo de pirólise.

---

**Palavras-Chaves:** Babaçu, éster metílico, bio-óleo, Pd/C, estudo cinético.

## ABSTRACT

---

Babassu oil can be considered an excellent raw material for the production of renewable hydrocarbons due to its composition, using expressive quantities of saturated substances with molecular chains, composed mostly of lauric (C12: 0) and myristic (C14: 0) acids, same range of fossil kerosene. The main industrial process for obtaining methyl ester is transesterification or alcohol of vegetable oils and short chain alcohol, in the presence of a catalyst, obtaining products, methyl ester and glycerin. Among the various types of catalysts found in the literature, materials that contain noble metals, such as Cu, Ni, Ru, Rh, Pd and Pt, are most efficient for testing deoxygenation for carbonyl, carboxyl and hydroxyl compounds at temperatures between 250 and 450 ° C. In this mode, this work aims to produce methyl ester from babassu oil, analysis of effects of Pd/C on oil and non-babassu methyl ester by thermogravimetry and kinetic study for further process. of pyrolysis. To evaluate its viability for biofuels production, the techniques of specific mass, viscosity, acidity index, Fourier transform infrared, thermogravimetric analysis and kinetic study were used. Such as babassu oil, babassu oil, babassu oil, babassu oil, catalyst babassu oil and catalyst babassu oil, between 5 and 70% of the return values above 0.9 once demonstrating satisfactory adaptation from templates to process. Babassu metal ester has the lowest activation energy ranges (50.96-57.47 KJ/mol for the FWO method and 47.21-52.43 KJ/mol for the KAS method) and is considered the best bioproduct for the pyrolysis process.

---

**Keywords:** Babassu, methyl ester, bio-oil, Pd/C, kinetic study.

“Mas os que esperam no Senhor  
renovarão as suas forças  
e subirão com asas como águias;  
correrão e não se cansarão;  
caminharão e não se fatigarão.”

**Isaiás 40:31**

*Dedico este trabalho ao meu avô materno, Miguel Vicente “In Memoriam”, minha avó materna, Maria Cícera Vicente e a minha mãe, Maria das Graças Vicente.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me sustentar nos momentos mais difíceis, sempre me concedendo forças para enfrentar cada obstáculo.

A minha mãe, Maria das Graças Vicente, por todo amor e carinho. Obrigada pelo apoio em todos os momentos da minha vida, sempre me direcionando e guiando nas minhas escolhas. Minha maior incentivadora e espelho de ser humano, a mãe mais incrível desse mundo.

A minha avó, Maria Cícera, por todo amor dedicado ao longo de todos esses anos, por ser o pilar da nossa família.

Aos meus tios, Gilma, Ceiça, Magna, Nem, Maurício, Marcone, Marcílio, Marcos, Marcelo e Matias, por todos os ensinamentos oriundos da infância.

Aos meus primos, Alyssa, Marjorie, Dimitri, Isabel, Michel, Milenne, Ayla, Luan, Heitor, Junior e Samara, pela convivência, alegrias e amizade.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Amanda Duarte Gondim, pelos ensinamentos, pela amizade, carinho, confiança, paciência, dedicação e orientação neste trabalho, pela oportunidade de trabalhar e aprender com uma pessoa tão única e especial.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Aruzza Mabel de Moraes Araújo pela orientação, companheirismo, encorajamento, contribuição e apoio na realização deste trabalho. Agradeço por todo acolhimento nos momentos mais difíceis e por se tornar uma amiga-irmã tão fundamental na minha vida.

Ao Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva pela co-orientação e apoio na execução deste trabalho.

À todos que fazem parte do Laboratório de Catálise e Petroquímica, Aldo, Alyxandra, Antônio Vicente, Caio, Gabriella, Giovanna, João Manuel, Isabelle, Karol, Márcio, Nayonara, Regineide, Taísa, e aos Profs. Antônio e Valter, pelos bons momentos de convivência e amizade. Em especial a Rodrigo Victor, que foi de grande ajuda na parte experimental e por todo o apoio na confecção desse trabalho, foi o principal responsável por algumas análises existentes nesse trabalho.

À minha amiga-irmã, Gleyse Araújo, por todo apoio, nos momentos mais difíceis sempre esteve ao meu lado, minha confidente, sempre presente em cada passo dado, incentivando todos os meus sonhos.

Aos meus amigos e melhores presentes que ganhei: Mayara, Julyana, por toda amizade, carinho, paciência, risadas e convivência durante todos esses anos.

Ao coordenador do PPGCEP, Prof. Dr. Carlos Martínez por todo apoio proporcionado na confecção desse trabalho.

As prof<sup>as</sup>. Dras. Nataly Albuquerque e Mikele Cândida, por toda ajuda proporcionada.

Ao LABPMOL, Prof. Dr. Tiago Pinheiro e Felipe Barbosa, por ceder o reator utilizado nesse trabalho e todo o auxílio necessário nessa etapa.

Ao LCL, por todas as análises realizadas.

À Central Analítica, principalmente o técnico Joadir Humberto, por toda paciência, eficiência e zelo nas análises realizadas.

À UFRN e ao PPGCEP pelo conhecimento adquirido.

A todos aqueles que contribuíram, de forma direta ou indiretamente, para a conclusão desse trabalho.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
2.	OBJETIVOS.....	21
2.1.	OBJETIVOS GERAIS.....	21
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
3.1.	ENERGIAS RENOVÁVEIS.....	23
3.1.1.	<i>RENOVABIO</i> .....	24
3.2.	EMIÇÃO DE CO <sub>2</sub> NO SETOR AÉREO.....	25
3.3.	BIOMASSA.....	26
3.3.1.	<i>BABAÇU</i> .....	28
3.4.	ÉSTER METÁLICO.....	30
3.5.	HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS.....	35
3.5.1.	<i>PRODUÇÃO</i> .....	36
3.6.	ESTUDO CINÉTICO.....	44
4.	ESTADO DA ARTE.....	47
4.1.	BABAÇU PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....	47
4.2.	PIRÓLISE DE BIOMASSA.....	48
4.2.1.	<i>PIRÓLISE TÉRMICA</i> .....	48
4.2.2.	<i>PIRÓLISE CATALÍTICA</i> .....	49
4.3.	ESTUDO CINÉTICO.....	50
4.4.	CATALISADOR.....	52
5.	METODOLOGIA.....	56
5.1.	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	57
5.2.	ATIVAÇÃO DO CATALISADOR DE Pd/C.....	58
5.3.	PIRÓLISE.....	59
5.4.	MASSA ESPECÍFICA.....	60
5.5.	VISCOSIDADE.....	60
5.6.	ÍNDICE DE ACIDEZ.....	60
5.7.	INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	61
5.8.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	61
5.9.	TESTE CATALÍTICO.....	61
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
6.1.	MASSA ESPECÍFICA.....	64
6.2.	VISCOSIDADE.....	65
6.3.	ÍNDICE DE ACIDEZ.....	66
6.4.	INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	67
6.5.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	68
6.6.	ESTUDO CINÉTICO.....	70

7.	CONCLUSÃO.....	80
8.	REFERÊNCIAS .....	82
9.	ANEXOS.....	94

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Matriz Energética Mundial no ano de 2016.	23
Fluxograma 1	Fontes de biomassa.	27
Figura 2	Aplicações dos constituintes do coco de babaçu.	28
Figura 3	Babaçu.	29
Figura 4	Reação geral de transesterificação.	33
Figura 5	Reação de transesterificação catalisada por uma base homogênea: (i) formação do alcóxido; (ii) ataque nucleofílico do alcóxido no acilglicerol, gerando um mono-éster e um alcóxido do fragmento glicerol; (iii) reação do alcóxido do glicerol, monoacilglicerol ou diacilglicerol com a água.	33
Figura 6	Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel.	34
Fluxograma 2	Rotas aprovadas e certificadas pela ASTM para produção de bioquerosene.	37
Figura 7	Reação global para o craqueamento primário.	38
Figura 8	Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarbonilação.	39
Figura 9	Difratograma de raios-X do catalisador Pd/C.	43
Figura 10	a) isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> e b) distribuição do tamanho de poros do catalisador Pd/C.	44
Fluxograma 3	Metodologia adotada no trabalho.	57
Fluxograma 4	Reação de Transesterificação por rota metálica.	58
Figura 11	a) Reação de transesterificação; b) Separação das fases.	58
Fluxograma 5	Ativação do catalisador.	59
Figura 12	Reator usado no processo de ativação.	59
Figura 13	Sistema de pirólise.	60
Figura 14	Infravermelho por transformada de Fourier das amostras estudadas.	67
Figura 15	TGA das amostras: a) Éster metílico de Babaçu; b) Óleo de Babaçu; c) Bio-óleo do Óleo de Babaçu; d) Bio-óleo do Éster metílico de Babaçu; e) Éster metílico de Babaçu com catalisador; f) Óleo de Babaçu com catalisador.	69

Figura 16	DTG das amostras: a) Éster metílico de Babaçu; b) Óleo de Babaçu; c) Bio-óleo do Óleo de Babaçu; d) Bio-óleo do Éster metílico de Babaçu; e) Éster metílico de Babaçu com catalisador; f) Óleo de Babaçu com catalisador.	70
Figura 17	Curvas de Energia de Ativação para os processos de degradação térmica e termocatalítica do óleo de babaçu utilizando os métodos: a) FWO; b) KAS.	71
Figura 18	Comparação das curvas de Energia de Ativação para os processos de degradação térmica e termocatalítica utilizando os métodos FWO e KAS.	73
Figura 19	Relação entre temperatura e conversão: a) Óleo de Babaçu; b) Éster metílico de Babaçu; c) Bio-óleo do Óleo de Babaçu; d) Bio-óleo do Éster metílico de Babaçu; e) Óleo de Babaçu com catalisador; f) Éster metílico de Babaçu com catalisador.	75
Figura 20	Coeficiente de Correlação em relação à conversão do: a) Éster metílico de Babaçu; b) Óleo de Babaçu; c) Bio-óleo do Óleo de Babaçu; d) Bio-óleo do Éster metílico de Babaçu; e) Éster metílico de Babaçu com catalisador; f) Óleo de Babaçu com catalisador	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição em ácidos graxos do óleo de babaçu.	30
Tabela 2	Percentual de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel.	35
Tabela 3	Tecnologias de pirólise.	40
Tabela 4	Área superficial específica, tamanho médio e volume de poros.	44
Tabela 5	Condições da pirólise.	60
Tabela 6	Densidade das amostras de óleo e éster metílico de babaçu.	64
Tabela 7	Viscosidade das amostras de óleo e éster metílico de babaçu.	65
Tabela 8	Índice de acidez das amostras de óleo, bio-óleo e éster metílico de babaçu.	66
Tabela 9	Valores de energia de ativação para os processos de degradação térmica e termocatalítica pelo método FWO.	72
Tabela 10	Valores de energia de ativação para os processos de degradação térmica e termocatalítica pelo método KAS.	72
Tabela 11	Coeficiente de Correlação em relação à conversão utilizando o método FWO.	75
Tabela 12	Coeficiente de Correlação em relação à conversão utilizando o método KAS.	75

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>ACV</b>	Avaliação do Ciclo de Vida.
<b>ANAC</b>	Agência nacional de aviação civil.
<b>ANP</b>	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
<b>ASTM</b>	American Society of Testing and materials.
<b>CORSIA</b>	carbon and Offsetting Scheme for International Aviation.
<b>Ct</b>	Concentração.
<b>DRX</b>	Difratograma de Raios-X.
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformação de Fourier.
<b>IA</b>	Índice de acidez.
<b>KOH</b>	Hidróxido de Potássio.
<b>m</b>	Massa.
<b>OACI</b>	Organização de Aviação Civil Internacional.
<b>TGA/DTG</b>	Análise Termogravimétrica.
<b>NBR</b>	Norma Brasileira.
<b>VA</b>	Volume da solução alcoólica de NaOH.
<b>VB</b>	Volume da solução alcoólica de NaOH gasto na titulação da solução solvent.

---

## **Capítulo 1**

### **Introdução**

---

## 1. INTRODUÇÃO

Com a alta dependência do setor de aviação por combustíveis fósseis, o aumento esperado do custo do combustível, a preocupação com as constantes emissões de poluentes na atmosfera e o vasto potencial agrícola do Brasil para a produção de energia, através dos mais diversos tipos de biomassa existentes, a produção de combustíveis alternativos para aviação através de matérias-primas de origem renovável se tornou uma área altamente promissora e em constante desenvolvimento, figurando como uma alternativa para reduzir os constantes impactos ambientais ocasionados. O biocombustível produzido deve conter propriedades físico-químicas semelhantes a do combustível fóssil, ou seja, “*drop in*”.

O querosene é o combustível intermediário entre o corte mais pesado de diesel e o corte mais leve de gasolina, sendo assim, a sua disponibilidade futura para a aviação tem uma forte interdependência na evolução da o setor automotivo [BLAKEY; RYE & WILSON, 2011].

Segundo a ANAC, os Estados-membros da OACI (Organização de Aviação Civil Internacional) adotaram, por meio da Resolução A39-03, o Mecanismo de Redução e Compensação das Emissões de Carbono da Aviação Internacional, CORSIA (carbon and Offsetting Scheme for International Aviation), que é um mecanismo de regulação ambiental que visa garantir a neutralização das emissões de CO<sub>2</sub> da aviação internacional. Sendo criado para ser um mecanismo provisório, devendo vigorar até 2035.

O transporte aéreo é responsável por aproximadamente 2% a 3% das emissões globais de carbono e com seu crescimento constante há também um aumento no consumo de combustíveis fósseis e, conseqüentemente nas emissões de gases poluentes [BLAKEY; RYE & WILSON, 2011; SOUZA; MENDES & ARANDA, 2018].

Com o objetivo de reduzir as emissões de gases de efeito estufa no Brasil e no mundo, a 21ª Conferência das Partes (COP21) organizada pela Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) estabeleceu um acordo internacional, chamado acordo de Paris, para limitar os efeitos do aquecimento global a um máximo de 2 °C até o final do século [GRASSI & PEREIRA, 2019].

Biocombustíveis na faixa de biogasolina e bioquerosene podem ser obtidos por reação de transesterificação e hidrogenação [LIMA et al., 2014]. Pela Norma ASTM D7566 (American Society for Testing and Materials International), há cinco rotas aprovadas e certificadas: FT-SPK, FT-SPK/A, SIP, ATJ e HEFA-SPK [SCALDAFERRI, 2019]. Esse novo mercado pode criar oportunidades para a diversificação da matriz energética, para a redução da dependência de combustíveis fósseis e para o desenvolvimento da indústria [SOUZA; MENDES & ARANDA, 2018].

O combustível de aviação deve apresentar algumas características específicas, conforme ASTM D1655, como alto poder calorífico, alta densidade energética, boa atomização, boas características de queima, baixo potencial explosivo, baixa viscosidade, livre de contaminantes, baixo ponto de congelamento, sem teor de água, estabilidade térmica e química, baixa corrosividade [BLAKEY; RYE & WILSON, 2011; LLAMAS et al., 2012; OLIVERIRA, et al., 2018; RANUCCI et al., 2018]. A semelhança química com o querosene evitaria a necessidade de adaptar os motores existentes [LIMA et al., 2014]. O combustível alternativo para aviação pode ser obtido por diversas metodologias, como: craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação, gaseificação, hidrocessamento e síntese de Fischer-Tropsch [OLIVEIRA, et al., 2018; RANUCCI et al., 2018].

A conversão termoquímica é uma metodologia que pode produzir combustível sólido (carvão e cinzas), líquido (bio-óleo e alcatrão) e gasoso (gás de vapor condensável e não condensável) dependendo das condições de pirólise. O bio-óleo pode ser denominado como uma mistura complexa de compostos orgânicos, de elevada viscosidade, corrosividade, instabilidade, aquecimento insuficiente, solúvel parcialmente em água, apresenta uma cor marrom-escura e um aguçado odor de fumaça. Alguns componentes do bio-óleo sofrem reações químicas durante o armazenamento, como polimerização, que causa um lento aumento da viscosidade ou evaporação de componentes [SABER; NAKHSHINIEV & YOSHIKAWA, 2016]. Os co-produtos do processo (biocarvão e gases) possuem excelentes possibilidades de aplicações. O biocarvão é um material carbonoso de baixo custo e precursor do carvão ativado. Os gases podem ser usados como fonte energética no próprio processo de pirólise [CORTEZ; LORA & GÓMEZ, 2011; LAZDOVICA; LIEPINA & KAMPARS, 2015].

A alta demanda por novos recursos de origem sustentável para produção de hidrocarbonetos a partir de altas concentrações de oxigênio na matéria-prima derivada da biomassa se torna fundamental o uso e produção de catalisadores para desoxigenação. Dentre as diversas técnicas estudadas, destaca-se a desoxigenação catalítica de ácidos graxos, óleos e/ou gorduras. Dos catalisadores comumente utilizados no processo o Pd/C é conhecido como o que apresenta um melhor desempenho [ZHAO; BRÜCK & LERCHER, 2013; GROSSO-GIORDANO, et al., 2016].

Ao considerar o potencial de uma matéria-prima para a produção de biocombustível, várias questões devem ser levantadas, como o custo econômico da produção de combustível, a viabilidade técnica do combustível, o impacto do combustível na atmosfera, a qualidade do ar e a utilização eficiente de recursos [OLIVEIRA et al., 2018].

O uso de biocombustíveis tem muitos benefícios potenciais, como a redução de emissões, geração de emprego e renda, redução de disparidades regionais e incentivo a pesquisa e inovação. E seu custo é diretamente influenciado pelos preços das matérias-primas, tecnologia de refino e custos de logística [SOUZA; MENDES & ARANDA, 2018].

Logo esse trabalho foi desenvolvido com o objetivo de se investigar a viabilidade de produção de biocombustíveis a partir do éster metílico e do óleo de babaçu, assim como, avaliar a atividade catalítica do paládio com carvão (Pd/C) no óleo e no éster metílico de babaçu por termogravimetria para posterior processo de pirólise.

---

## **Capítulo 2**

### **Objetivos**

---

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho é investigar a atividade catalítica do paládio sobre carvão (Pd/C) na pirólise do óleo de babaçu e obter biocombustíveis drop-in.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a matéria-prima;
- Produzir éster metílico por transesterificação via catálise homogênea;
- Avaliar a utilização do Pd/C;
- Realizar a pirólise térmica e termocatalítica do óleo de babaçu e éster metílico de babaçu.
- Realizar o estudo cinético da decomposição térmica e catalítica
- Avaliar os produtos obtidos por massa específica, viscosidade, infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA/DTG) e estudo cinético.

---

## **Capítulo 3**

### **Fundamentação Teórica**

---

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. ENERGIAS RENOVÁVEIS

Combustível, energia e outros produtos obtidos a partir de produtos de origem natural são parte de uma área abrangente de pesquisas em todo o mundo e a produção de biocombustíveis está despontando como uma área bastante promissora na atualidade [DAS et al., 2016].

Entre as diferentes fontes de energia renovável, a energia proveniente da biomassa é uma alternativa promissora, devido à abundância de diferentes culturas de biomassas lignocelulósicas em termos de resíduos agrícolas e florestais, bem como biomassa residual, como ervas invasoras e grama [MALLICK et al., 2018].

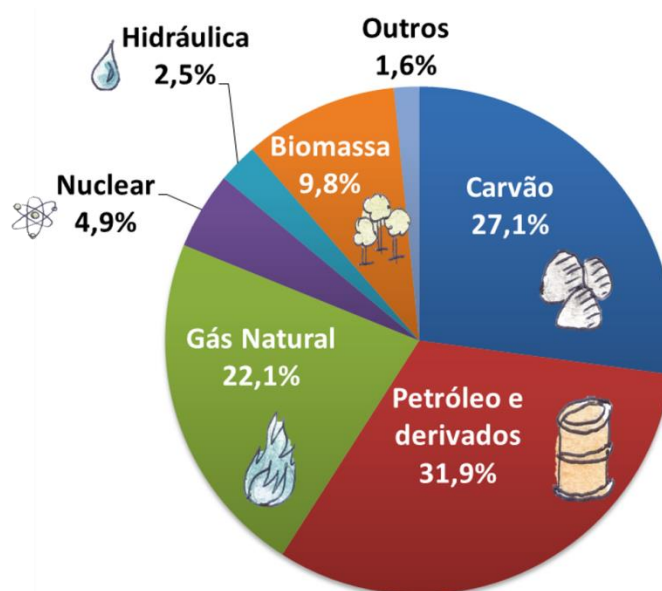


Figura 1 - Matriz Energética Mundial no ano de 2016.

Fonte: EPE.

Um dos processos fundamentais para a transição energética, levando em consideração a matriz energética mundial exemplificada na figura 1, seria sua grande possibilidade de produzir e transformar biomassa de forma economicamente e que não gere impactos ambientais. Ao contrário da energia eólica e solar, que podem reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>, a biomassa tem o potencial não apenas para reduzir as emissões, mas também para capturar o que já foi emitido, resultado do seu processo de fotossíntese. Para contemplar o compromisso assumido na COP21 foi criada uma política que

pudesse contemplar com a necessidade de promover mecanismos que aumentem a estabilidade de preços dos biocombustíveis e sua consequente atratividade econômica, criando a Política Nacional de Biocombustíveis, chamada RenovaBio [GRASSI & PEREIRA, 2019].

### 3.1.1. RENOVBIO

O governo brasileiro criou a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) em dezembro de 2016, a fim de estimular a produção de biocombustíveis no Brasil. Para alcançar os objetivos, o governo estabeleceu metas nacionais de redução de emissões para a matriz de distribuição de combustível, definidas ao longo de um período de 10 anos [SOUZA; MENDES & ARANDA, 2018]. Um programa criado para alavancar o desenvolvimento de biocombustíveis e a aplicação de novas tecnologias, principalmente as que se detêm à captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> da atmosfera [GRASSI & PEREIRA, 2019].

Instituída pela Lei nº 13.576/2017, segundo a ANP apresenta os seguintes objetivos:

- Fornecer uma importante contribuição para o cumprimento dos compromissos estabelecidos pelo Acordo de Paris;
- Promover a adequada expansão dos biocombustíveis na matriz energética;
- Assegurar a expectativa para o mercado de combustíveis, estimulando ganhos de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, comercialização e uso de biocombustíveis.

Criado para estimular a produção de vários tipos de biocombustíveis. O crescimento da produção de biocombustíveis em grande escala é geralmente apoiada e/ou subsidiada por políticas nacionais, mandatos combinados e programas de incentivo. Verificando a capacidade desse biocombustível em reduzir as emissões de gases de efeito estufa e sua característica ecológica, sendo uma poderosa ferramenta para abrandar as mudanças climáticas e preservar o meio ambiente em nível nacional. [KLEIN et al., 2019; GRASSI & PEREIRA, 2019].

O primeiro passo do programa foi definir as metas de redução do índice de carbono da matriz, que deve ser obtido pela combinação do uso de combustíveis fósseis e biocombustíveis. Para realizar os cálculos das emissões equivalentes de CO<sub>2</sub>, o programa desenvolveu uma calculadora ambiental baseada na Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), intitulada *RenovaCalc*, por intermédio dessa calculadora cada produtor será capaz de definir a intensidade de carbono de seu biocombustível. Em 5 de junho de 2018, as autoridades brasileiras estabeleceram uma meta de redução de 10,1%, a ser alcançado em 10 anos, equivalente a uma redução de emissões de 591 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> fóssil [GRASSI & PEREIRA, 2019].

### 3.2. EMISSÃO DE CO<sub>2</sub> NO SETOR AÉREO

A planta (fonte de biomassa) utiliza energia solar durante o seu processo de crescimento, convertendo dióxido de carbono e água em matéria similar ao carboidrato, liberando oxigênio no processo. Durante a sua queima, o oxigênio retorna ao ciclo, liberando energia na forma de calor [REIS; FADIGAS & CARVALHO, 2012].

O setor de transporte aéreo global se destaca entre os maiores contribuintes de todo o CO<sub>2</sub> liberado na atmosfera, elevando os níveis de gases de efeito estufa, sendo principal contribuinte do aquecimento global, elevando a poluição do ar potencialmente. Satisfazer a demanda energética, mantendo a emissão sob controle é um grande desafio [SATYARTHI et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2018; RANUCCI et al., 2018; SCALDAFERRI & PASA, 2019]. Em relação aos 40 anos atrás, o setor aéreo é 70% mais eficiente e está se expandindo a uma taxa estimada de 5% ao ano até 2030 [OLIVEIRA et al., 2018].

As emissões de partículas de um avião motor podem ser reduzidas quase que 40% quando misturados o combustível de aviação com combustíveis alternativos, as emissões do avião são importantes fontes de poluição atmosférica local, o que pode aumentar o risco de doença cardíaca e asma [LLAMAS et al., 2012]. O CO<sub>2</sub> liberado durante o processo de queima do biocombustível é considerado semelhante ao absorvido durante o crescimento das plantas [BLAKEY; RYE & WILSON, 2011].

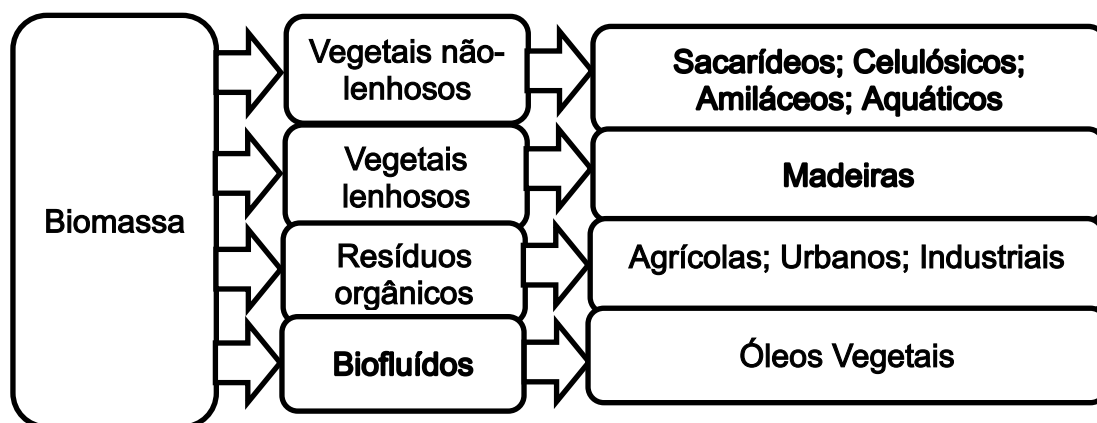
Uma das alternativas para reduzir as emissões, além de melhorar a tecnologia nas aeronaves, é o desenvolvimento de combustível para turbofan, turboélice e motores

a turbojato, que são movidos por combustíveis de fontes que liberam menos gases nocivos na atmosfera. Este tipo de combustível requer adaptabilidade e compatibilidade aos motores com base em novas tecnologias, permitindo assim o uso de Jet A-1 com misturas alternativas de combustível [RANUCCI et al., 2018]. Com a implementação de novas tecnologias se poderá demonstrar que existe uma redução de emissões com o tempo, a velocidade destes benefícios é quase imperceptível, devido ao alto custo e a consolidação do setor aéreo [BLAKEY; RYE & WILSON, 2011].

Com as metas acordadas em Paris durante a COP21, o Brasil se comprometeu a reduzir suas emissões para 37% até 2025 e 43% até 2030, considerando os níveis de emissão de 2005 como linha de base. Diferentemente de outros países, a maioria das emissões brasileiras do setor de energia está relacionada ao transporte (43%), sua principal fonte de eletricidade é oriunda de fontes renováveis, principalmente hidroelétricas [GRASSI & PEREIRA, 2019].

### 3.3. BIOMASSA

A biomassa é uma fonte abundante de energia composta de materiais orgânicos (de origem animal ou vegetal) e recursos naturais, está subdividida conforme o fluxograma 1. A energia oriunda da biomassa é renovável geralmente derivada da energia solar absorvida pelas plantas no processo de fotossíntese. O CO<sub>2</sub> do combustível é absorvido durante a fotossíntese, sendo assim, a bioenergia é um combustível neutro em carbono, uma vez que a biomassa faz parte do biociclo, o carbono consumido durante o processo é retornado à formação de biomassa, tornando-se uma forma de combustível sustentável que oferece redução das emissões líquidas de carbono quando relacionamos com os combustíveis fósseis. Pesquisas sobre produção de combustível a partir de biomassa têm sido desenvolvidas pelo desejo de substituir os combustíveis fósseis e reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> lançados na atmosfera e conseqüentemente, o aquecimento global. A energia proveniente da biomassa apresenta fácil disponibilidade, capacidade de processo e ambiente. Podendo ser convertida para produzir combustíveis líquidos, gasosos e sólidos, dependendo dos parâmetros de conversão [GOLDEMBERG & PALETTA, 2012; CHUTIA; KATAKI & BHASKAR, 2013; ZHAO; BRÜCK & LERCHER, 2013; CHEW et al., 2016; IRAOLA-ARREGUI; GRYP & GÖRGENS, 2018; ALVES et al., 2019].



Fluxograma 1 – Fontes de biomassa.

Fonte: CORTEZ; LORA & GÓMEZ, 2011.

A biomassa lignocelulósica é predominantemente obtida a partir de fontes vegetais e é composta por três componentes principais: celulose, hemiceluloses e lignina. A celulose é geralmente a maior fração, representando aproximadamente 40-50% em peso da biomassa, a lignina é a segunda maior fração que é aproximadamente 16-33% em peso [MORGAN JR. et al., 2017]. Sendo um importante recurso energético natural e ambientalmente amigável, constituindo 14% da energia primária global e sendo o quarto maior depois do carvão, petróleo e gás natural [YIN, 2012]. A quantidade de biomassa disponível e sua composição dependem de uma série de fatores: como sua localização, o clima e o tempo, a natureza do solo, o suprimento de água na região, os nutrientes e o tipo de planta [REIS; FADIGAS & CARVALHO, 2012].

Podendo ser obtida por meio da combustão direta com ou sem processos físicos de secagem, compressão (corte/quebra, etc.), de processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação, e transesterificação) ou de processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação). Os processos de pirólise, gaseificação e combustão direta são as três principais tecnologias de conversão termoquímica que podem converter biomassa em combustíveis, produtos químicos ou eletricidade. A tecnologia de pirólise é uma das principais técnicas para utilização de energia e alta eficiência de biomassa [GOLDEMBERG & PALETTA, 2012; YIN, 2012; ZHENG et al., 2017].

O óleo de babaçu é um material com alto potencial de biomassa para a produção de triglicerídeos, devido ao seu elevado teor de óleo e o seu cultivo não competir diretamente com o ramo alimentício.

### 3.3.1. BABAÇU

Babaçu (*Orbygnia phalerata*), exemplificado na figura 3, é uma palmeira nativa da América do Sul, sendo encontrada mais frequentemente nas regiões Norte e Nordeste do Brasil. O principal produto da palmeira de babaçu são pequenos cocos, e cada uma pode gerar uma média de 15 a 25 cocos. Com sementes oleaginosas e comestíveis, da qual se extrai o óleo. O fruto dessa palmeira pode ser dividido em epicarpo (11–13%) que pode ser utilizado como combustível primário, mesocarpo (20–23%) que pode ser usado para a produção de álcool, endocarpo (57–63%) para produção de carvão e gases, e grãos (7-9%). O óleo de babaçu constitui 66% do peso do grão do babaçu, tornando-se um excelente candidato para a produção de éster metílico (ilustrado na figura 2), este óleo contém um alto nível de ácido láurico, o mais abundante constituinte (40-55%). A partir da casca do coco de babaçu se pode produzir carvão vegetal e gorduras comestíveis [VINHAL; LIMA & BARBOSA, 2014; MENEZES, 2016; OLIVEIRA et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2019].

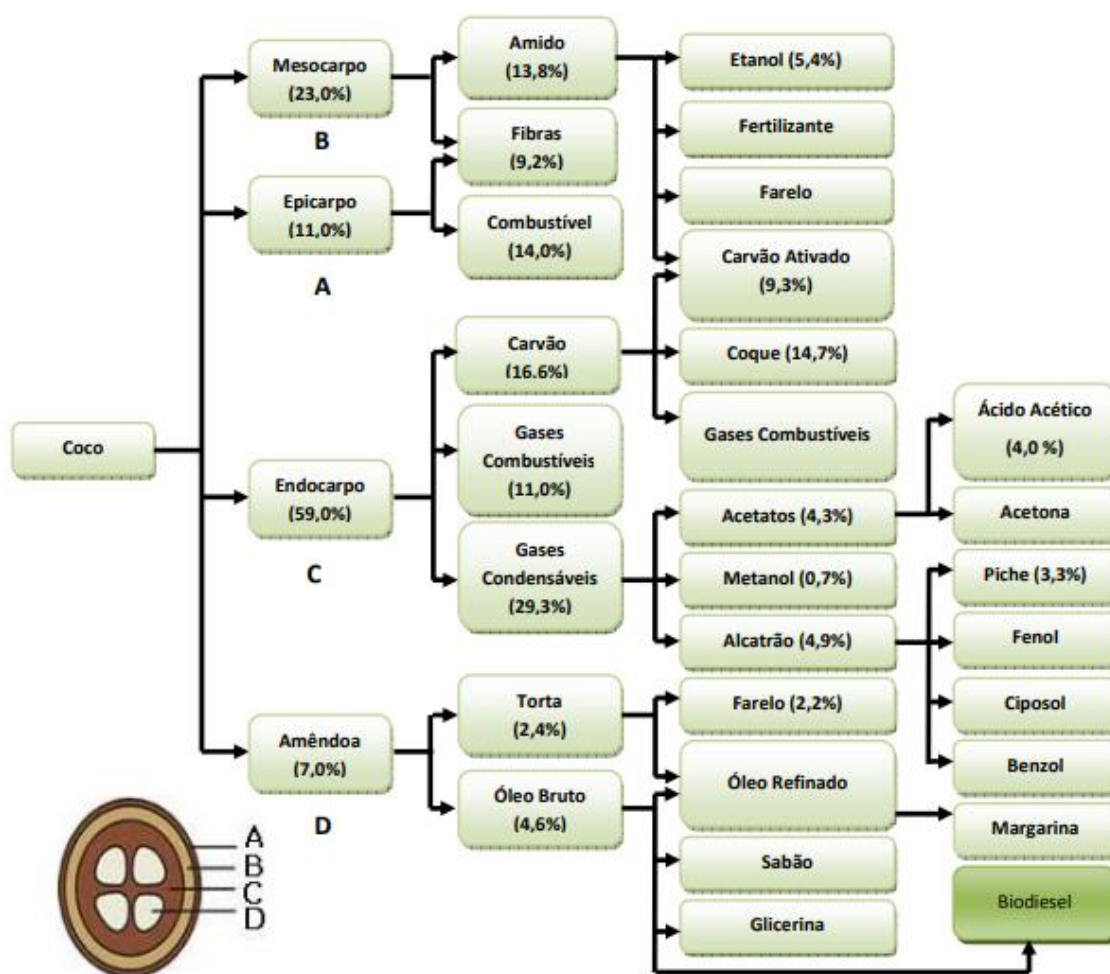


Figura 2 - Aplicações dos constituintes do coco de babaçu.

Fonte: SANTOS, 2008.

No Brasil é encontrado principalmente no nordeste brasileiro, em especial no estado do Maranhão [MENEZES, 2016].

O óleo de semente de babaçu é geralmente obtido na forma bruta de prensagem e a extração mais comum faz uso de solventes orgânicos obtendo extratos de fontes vegetais, mas tem como desvantagens uma baixa seletividade, altos custos de energia e a possível perda de compostos durante a remoção do solvente [OLIVEIRA et al., 2019].



Figura 3 – Babaçu.

Para a produção de bioquerosene, cuja cadeia compreende a faixa entre 8 e 16 carbonos, o óleo de babaçu pode ser considerado uma excelente matéria-prima devido a sua composição, explanada na tabela 1, contendo expressivas quantidades de ácidos saturados com cadeias moleculares mais curtas (ácido cáprico, caprílico e láurico) composto majoritariamente pelos ácidos láurico (C12:0) e mirístico (C14:0), 44 % e 17 % respectivamente, mesma faixa do querosene fóssil [BLAKEY; RYE & WILSON, 2011; ZHAO OLIVEIRA et al., 2018; RANUCCI et al., 2018]. Pode também ser utilizado na fabricação de sabão, sabonetes e cosméticos em geral. O fruto tem potencial para a produção de óleo comestível, margarinas, na indústria de cosméticos, sabões, velas, carvão, etanol, furfural, ácido acético, metanol, alcatrão, celulose, papel, álcool hidratado e anidro. Do grão, além do óleo, pode-se obter rações, ácidos graxos e glicerinas [MENEZES, 2016].

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos do óleo de babaçu.

Ácido graxo	Composição de ácidos graxos (%)	
	VINHAL; LIMA & BARBOSA, 2014	SANTOS, 2008
Ácido caprílico (C8:0)	5,1	5,0
Ácido cáprico (C10:0)	5,9	6,0
Ácido láurico (C12:0)	46,8	44,0
Ácido mirístico (C14:0)	17,6	17,0
Ácido palmítico (C16:0)	9,2	8,0
Ácido esteárico (C18:0)	2,3	4,5
Ácido oléico (C18:1)	13,2	14,0
Ácido linoléico (C18:2)	-	2,0

O óleo de babaçu pode ser considerado um excelente precursor do biodiesel, devido a sua composição ser majoritariamente láurica, isso faz com que a reação de transesterificação seja facilitada, devido aos ésteres láuricos serem compostos de cadeias curtas que interagem mais efetivamente com o agente transesterificante e o catalisador [MENEZES, 2016].

Cadeias moleculares menores, como o babaçu, têm menor viscosidade e maior difusividade, favorecendo a acesso de reagentes aos sítios catalíticos [SILVA et al., 2016].

### 3.4. ÉSTER METÁLICO

Biodiesel pode ser definido como combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante da Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008.

Em 1900, durante a exposição mundial de Paris, Rudolf Diesel demonstrou a viabilidade de um motor diesel operando com óleo de amendoim, demonstrando sua grande viabilidade como combustível alternativo [CORTEZ; LORA & GÓMEZ, 2011].

Para tentar combater a dependência de importação de petróleo durante as duas guerras mundiais, foram realizados vários estudos de viabilização de se utilizar óleos vegetais em motores do ciclo diesel. No entanto, devido a excessiva viscosidade dos óleos vegetais houve problemas com a formação de depósitos nos motores de injeção direta [MENEZES, 2016].

No século XX, teve início o uso da biomassa moderna, impulsionada pelo programa do álcool no Brasil e a prática de reflorestamento. Biomassas modernas são denominadas as fontes utilizadas de maneira sustentável, fazendo uso de avançados métodos tecnológicos [GOLDEMBERG & PALETTA, 2012]. Na Índia, o uso de biomassa vegetal e animal é grande, principalmente nas regiões mais pobres [REIS; FADIGAS & CARVALHO, 2012].

A composição exata do biodiesel depende da matéria-prima renovável, proveniente da biomassa, e a forma como o processo de transesterificação ocorre, utilizando metanol ou etanol produzirá ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente. Existem muitas técnicas de produção de biodiesel, como ultra-som, irradiação de micro-ondas, reator de fluxo oscilatório, tecnologia supercrítica, etc. Possuindo quatro formas principais de produção, incluindo a utilização direta e a mistura de óleos crus, microemulsões, craqueamento térmico e transesterificação. O principal processo industrial para obter biodiesel é a transesterificação ou alcoólise de óleos vegetais e um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, obtendo como produtos, ésteres e glicerina (de acordo com a figura 4). O éster permanece na fase superior e é purificado por lavagem com água quente para remover catalisador residual e sabão. Para o propósito de produzir biodiesel usando catalisador alcalino, o biodiesel transesterificado deve passar por processo de purificação, como neutralização. A reação catalisada por álcalis é cerca de 4000 vezes mais rápida do que a reação catalisada por ácido. Enquanto que catalisadores ácidos não são os mais efetivos na produção de biodiesel devido a sua menor atividade catalítica em comparação com catalisadores alcalinos convencionais. Os catalisadores heterogêneos podem ser básicos, ácidos ou biológicos (enzimático). Os catalisadores heterogêneos têm algumas desvantagens, como a sua preparação, condições de reação e lixiviação. Todas essas desvantagens podem aumentar os custos de produção. [BLAKEY; RYE & WILSON, 2011; CORTEZ; LORA & GÓMEZ, 2011; GOLDEMBERG & PALETTA, 2012; ZHAO; BRÜCK & LERCHER, 2013; MOURA

et al., 2016; SANDHYA; VELAVAN & RAVICHANDRAN, 2018; CHEN & LEE, 2018].

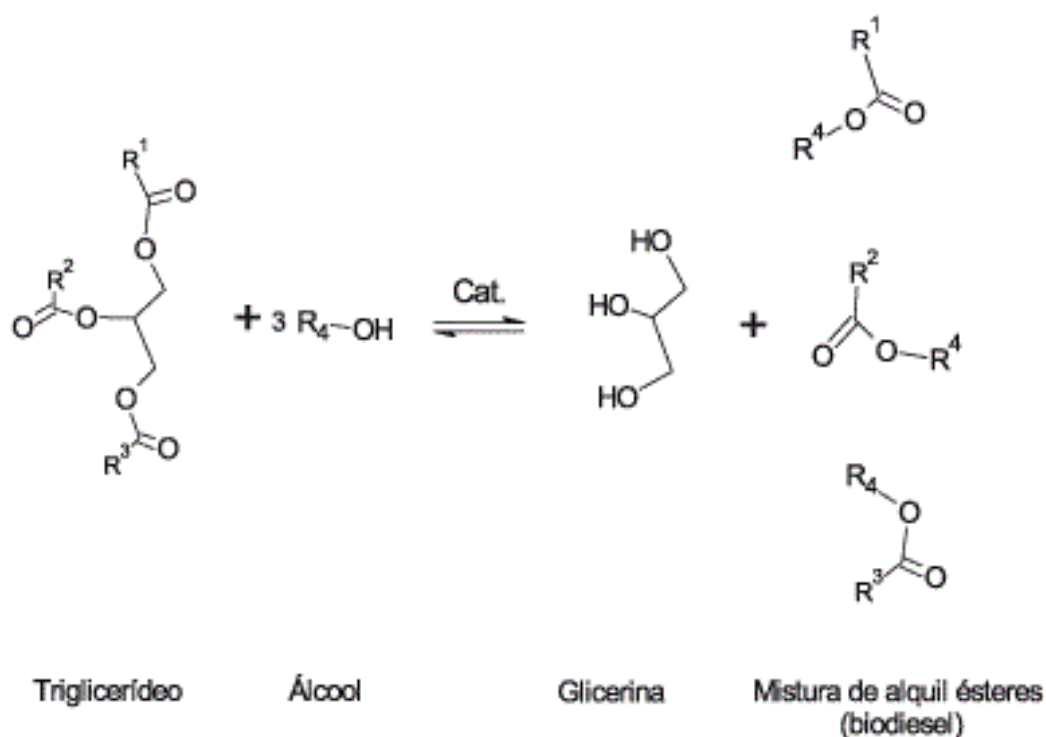


Figura 4 – Reação geral de transesterificação.

Fonte: SUAREZ & MENEGHETTI, 2015.

Nas reações que se utilizam catalisadores básicos, como hidróxido de sódio ou potássio, conforme figura 5, ocorre à reação prévia dessas bases com o álcool, originando o alcóxido correspondente e uma molécula de água. Esse alcóxido vai reagir com o carbono da carbonila do acilglicerídeo, levando a formação de um intermediário, que ao se rearranjar, forma uma molécula de monoéster e um novo acilglicerol [SUAREZ & MENEGHETTI, 2015]. Esses catalisadores apresentam altas taxas de atividade e são pouco agressivos aos equipamentos industriais [MENEZES, 2016].

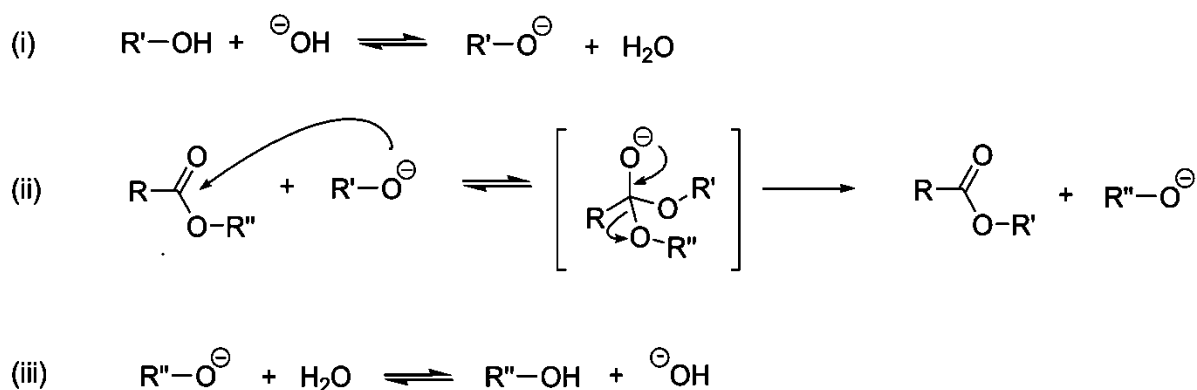


Figura 5 – Reação de transesterificação catalisada por uma base homogênea: (i) formação do alcóxido; (ii) ataque nucleofílico do alcóxido no acilglicerol, gerando um mono-éster e um alcóxido do fragmento glicerol; (iii) reação do alcóxido do glicerol, monoacilglicerol ou diacilglicerol com a água.

Fonte: SUAREZ & MENEGHETTI, 2015.

Deve-se obter um produto com propriedades físico-químicas próximas às do óleo diesel oriundo do petróleo, com a vantagem de reduzir a emissão de gases poluentes [LEITE, 2007]. Analisando os seguintes parâmetros físico-químicos: massa específica, viscosidade, determinação do teor de água, determinação do teor de ésteres, determinação do teor de álcool, determinação de mono-, di- e tri-acilglicerídeos, determinação das curvas de solubilidade dos vários componentes e construção de diagramas de equilíbrio de fase [SUAREZ & MENEGHETTI, 2015].

Várias culturas, como soja, milho, mamona, amendoim, girassol, palma, algodão, canola, babaçu, gorduras animais, óleos alimentares usados e óleos de algas e outros podem ser explorados visando à produção de éster metílico, assim que a figura 6 e a tabela 2 traz as principais matérias-primas usada na sua produção [OLIVEIRA et al., 2018].

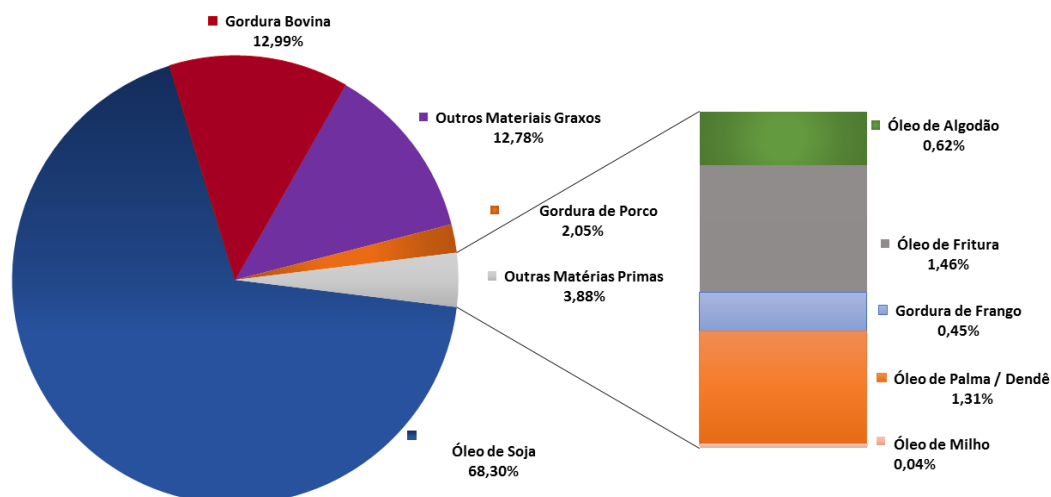


Figura 6 - Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel.

Fonte: ANP

Tabela 2 – percentual de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel.

Descrição da matéria-prima	jan/19	fev/19	mar/19
Óleo de Soja	67,00%	66,83%	68,30%
Gordura Bovina	12,47%	13,67%	12,99%
Óleo de Algodão	0,57%	0,57%	0,62%
Outros Materiais Graxos	12,49%	12,73%	12,78%
Óleo de Fritura	1,88%	2,01%	1,46%
Gordura de Porco	2,00%	2,07%	2,05%
Gordura de Frango	0,36%	0,56%	0,45%
Óleo de Palma / Dendê	3,17%	1,54%	1,31%
Óleo de Milho	0,06%	0,01%	0,04%

Fonte: ANP

A cadeia produtiva da soja está bem estruturada no país, devido aos mais de 40 anos de investimento em pesquisa e desenvolvimento de mercado, sendo uma matéria-prima já consolidada no ramo de produção de biodiesel. Há um conjunto de oleaginosas, como o babaçu, em grandes áreas florestais, da qual se possui pouco conhecimento tecnológico e investimento, além de um grande potencial para a produção de biocombustíveis [ABRAMOVAY, 2009].

O biodiesel e o bioetanol, por causa de sua estrutura oxigenada, que é diferente do petróleo, requerem adaptações no motor ou o uso desses combustíveis é reduzido a pequenas proporções misturado com os derivados de petróleo. No caso dos biocombustíveis para aviação, somente combustíveis sintéticos baseados em hidrocarbonetos serão absorvidos pelo mercado, porque tais combustíveis garantem altos níveis de combustão, compatibilidade com turbinas, conexões poliméricas e sistemas de distribuição já existentes [SILVA et al.2016].

De acordo com a lei nº 11.116/05, a isenção dos tributos federais é total para o biodiesel produzido e para qualquer oleaginosa proveniente da agricultura familiar nas regiões Norte e Nordeste, e parcial quando proveniente das demais regiões do país [ABRAMOVAY, 2009].

O éster metílico obtido do óleo de babaçu é um biodiesel não convencional, caracterizado por cadeias curtas de metil éster, principalmente C12:0 e C14:0, originando um éster metílico menos denso [NOGUEIRA et al., 2010]. SILVA e colaboradores (2011) avaliaram a cristalização do biodiesel etílico de babaçu.

O uso de biodiesel em motores de combustão interna diminui satisfatoriamente as emissões de hidrocarbonetos não queimados, material particulado, monóxido de carbono, compostos aromáticos e sulfatos [CORTEZ; LORA & GÓMEZ, 2011]. A cadeia de valor do biodiesel no Brasil emite 70% menos gases causadores do efeito estufa quando comparado com o diesel [MENEZES, 2016].

É possível que a desoxigenação catalítica do éster metílico de babaçu ocorra de maneira mais simplificada, já que será removido o grupo carbonila presente na estrutura do éster [ARAÚJO, 2014].

### 3.5. HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS

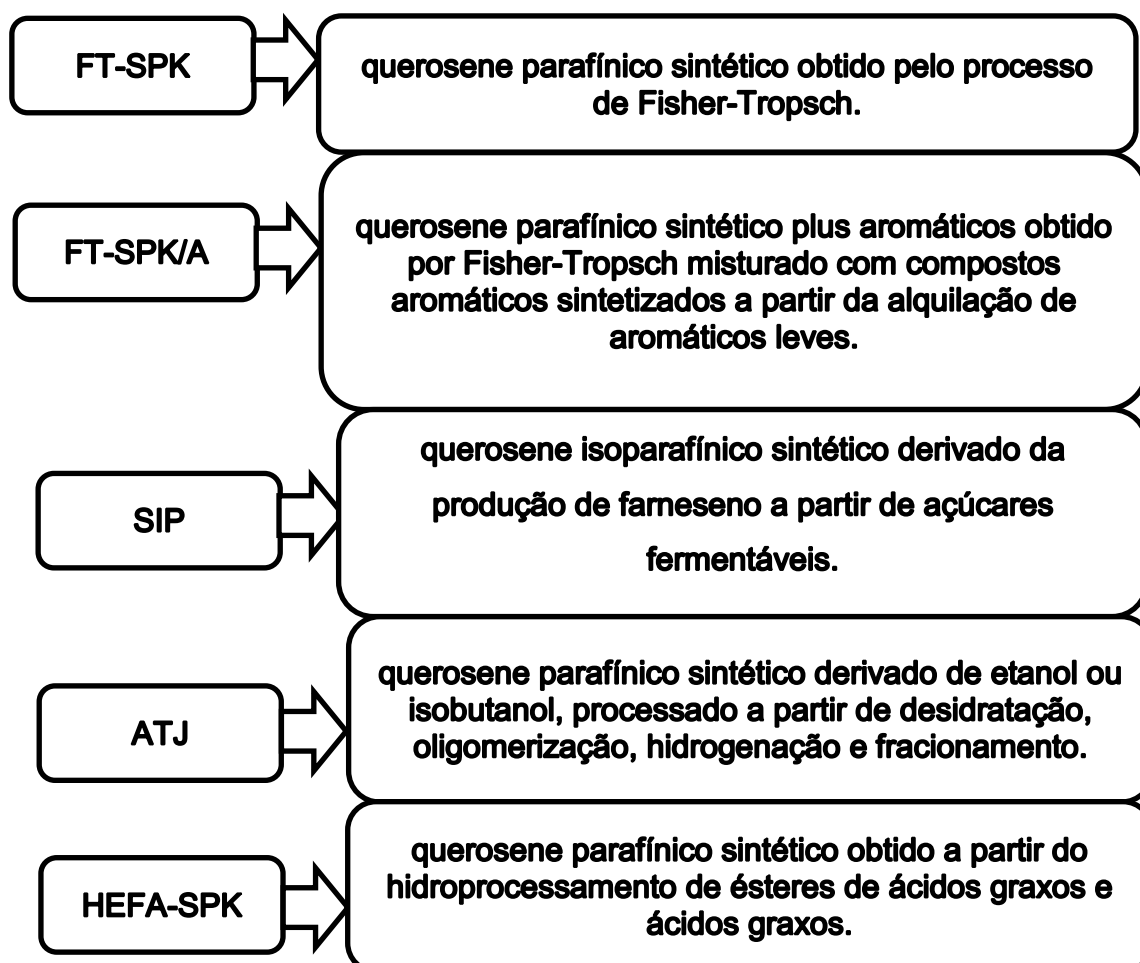
Combustíveis à base de hidrocarbonetos líquidos derivados de biomassa, isto é, aqueles com composições similares ao do petróleo, são considerados combustíveis drop-in “prontos para uso”, que não têm oxigênio em sua composição, não são higroscópicos, tem maior calor de combustão do que os biocombustíveis oxigenados e são análogos aos de fontes petroquímicas, combustíveis que podem ser usados na frota existente, são essencialmente compostos por biohidrocarbonetos, contendo em suas

estruturas cadeias de carbono de tamanho semelhante ao dos combustíveis fósseis, potencialmente importantes fontes de energia na era pós-óleo fóssil [BLAKEY; RYE & WILSON, 2011; ZHAO; BRÜCK & LERCHER, 2013; SILVA et al., 2016; SCALDAFERRI, 2019; SCALDAFERRI & PASA, 2019].

### 3.5.1. PRODUÇÃO

Foram relatados diversos trabalhos envolvendo combustíveis renováveis produzidos a partir de reações termoquímicas, seguidos de hidrotreatamento e hidrocraqueamento [ESPINOSA-GONZALEZ et al., 2014].

O mercado Internacional do bioquerosene é regulamentado pela Norma ASTM D7566 (American Society for Testing and Materials International), a qual contém as especificações padrões para cinco rotas aprovadas e certificadas [SCALDAFERRI, 2019]:



## Fluxograma 2 - rotas aprovadas e certificadas pela ASTM para produção de bioquerosene.

Atualmente, existem dois principais processos de produção de bio-óleo a partir de biomassa: pirólise e liquefação hidrotérmica. O processo de liquefação hidrotérmica é realizado em ambiente aquoso, o que o torna adequado para plantas aquáticas e biomassa úmida [SABER; NAKHSHINIEV & YOSHIKAWA, 2016].

A obtenção de bio-óleo por hidrotratamento ocorre em duas etapas, na primeira etapa, denominada estabilização, os grupos funcionais carbonila e carboxila são transformados em álcoois entre 100 e 300 °C, na presença de metais nobres, como Pt, Ru e Pd, suportados em carbono e óxidos metálicos. Na segunda etapa, entre 350 e 400 °C, ocorrem rachaduras e hidro-desoxigenação na presença de catalisadores contendo Ru, Ni ou CoMo sulfurados. Hidroprocessamento e hidrotratamento são reações usando hidrogênio, que podem desoxigenar, rachar ou hidrogenar uma molécula ou mistura complexa [HAN et al., 2019].

### 3.5.1.1. PIRÓLISE

A conversão termoquímica é uma metodologia que pode produzir combustível sólido (carvão e cinzas), líquido (bio-óleo e alcatrão) e gasoso (gás de vapor condensável e não condensável) dependendo das condições de pirólise. O líquido obtido no processo de pirólise é conhecido como óleo de pirólise, óleo pirolítico ou bio-óleo. Tem sido comumente descrita como uma técnica eficaz e ambientalmente responsável. Trata-se de uma operação residual de tratamento de biomassa que responde com sucesso aos desafios da redução de volume e controle de poluentes. Na pirólise, a biomassa é aquecida a temperaturas moderadas (entre 400-800 °C, acima de 650 °C o principal produto são os gases) na ausência de oxigênio e termicamente decomposta em gases não condensáveis, espécies condensáveis e sólidos através de diferentes rotinas de reação, semelhante a figura 7. As frações gasosas e líquidas tem um mercado potencial, entretanto, o produto sólido tem que ser atualizado e valorizado para que possa ser usado nas mais diversas aplicações. O sólido obtido é uma estrutura porosa heterogênea com baixa área superficial [ROSILO-CALLE; BAJAY & ROTHMAN, 2008; YIN, 2012; GANESHAN; KIM, 2015; DILKS, MONETTE & GLAUS, 2016; IRAOLA-

ARREGUI; GRYP & GÖRGENS, 2018; MALLICK et al., 2018; SHADANGI & MOHANTY, 2018].

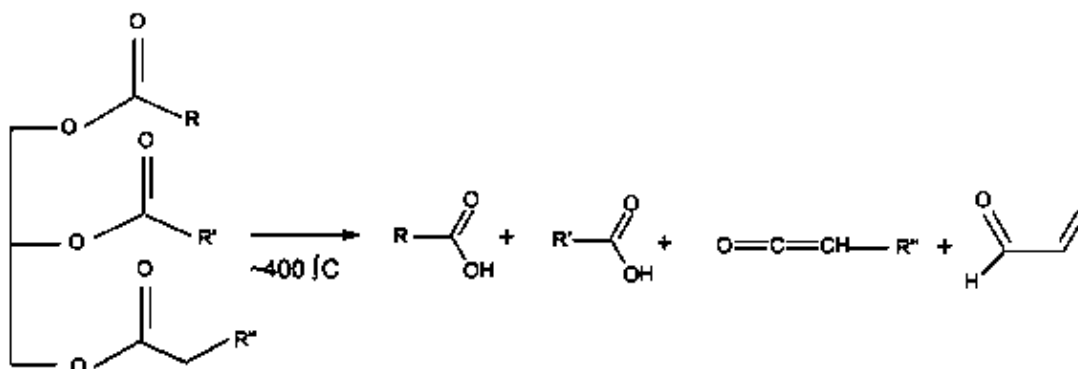


Figura 7 – Reação global para o craqueamento primário.

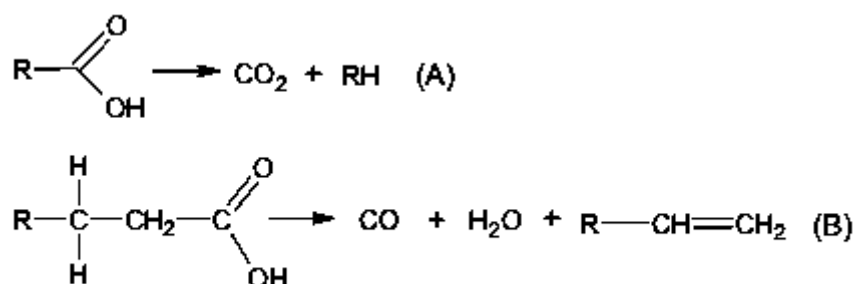


Figura 8 – Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarbonilação.

Fonte: LLAMAS, 2013.

Na etapa de craqueamento secundário, elucidado na figura 8, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos durante a etapa de craqueamento primário. O processo de desoxigenação pode ocorrer por duas rotas distintas, exemplificadas na figura acima [LLAMAS, 2013].

Em sua grande maioria, os bio-óleos podem ser produzidos por pirólise rápida da biomassa, caracterizado pelo rápido aquecimento da matéria-prima de biomassa em condições de ausência de oxigênio acompanhado por um período de residência do vapor geralmente abaixo 2s, alta transferência de calor e curto tempo de permanência de vapor para obter um alto rendimento de bio-óleo, e recebem melhoramento para sua posterior

aplicação como combustíveis renováveis através de hidroprocessamento. A composição de bio-óleo corresponde a uma mistura complexa incluindo compostos aromáticos, ácidos e oxigenados. Os rendimentos e composições dos produtos obtidos da pirólise da biomassa são diretamente relacionados com as propriedades físico-químicas da matéria-prima utilizada e as condições de pirólise. A pirólise de biomassa lenta ocorre quando a fração líquida é menor em quantidade, pouca diversidade e concentração de compostos orgânicos. A pirólise da biomassa flash é geralmente operada como pirólise rápida, mas é caracterizada por um pré-tratamento de matéria-prima através da secagem e moagem e por um espectro mais amplo de composição de matéria-prima. Na pirólise a vácuo as taxas de aquecimento são as mesmas dos processos de carbonização e pirólise rápida, entretanto possui menor tempo de residência. Os diferentes tipos de pirólise apontados na tabela 3 [ROSILO-CALLE; BAJAY & ROTHMAN, 2008; CORTEZ; LORA & GÓMEZ, 2011; YIN, 2012; KIM, 2015; DILKS, MONETTE & GLAUS, 2016; SCALDAFERRI & PASA, 2019].

Tabela 3 – Tecnologias de pirólise.

<b>Processo de pirólise</b>	<b>Tempo de residência</b>	<b>Taxa de aquecimento</b>	<b>Temperatura máxima (°C)</b>	<b>Produtos principais</b>
Carbonização Convencional	Horas-dias	Muito pequena	400	Carvão vegetal
Rápida	5-30 minutos	Pequena	600	Bio-óleo, carvão e gás
Flash pirólise	0.5-5s	Intermediária	650	Bio-óleo
Ultra-rápida	<1s	Alta	<650	Bio-óleo e gás
Vácuo	<0.5s	Muito alta	1000	Produtos químicos e gás combustível
Hidropirólise	2-30s	Intermediária	400	Bio-óleo
Metanopirólise	<10s	Alta	<500	Bio-óleo e produtos químicos
	<10s	Alta	>700	Produtos químicos

Fonte: CORTEZ; LORA & GÓMEZ, 2011.

O bio-óleo não possui enxofre, contém uma mistura complexa de ácidos, cetonas, aldeídos, fenóis, hidrocarbonetos, elevado teor de oxigênio, acidez elevada, peso molecular e poder calorífico inferiores ao do combustível fóssil [ROSILO-CALLE; BAJAY & ROTHMAN, 2008].

Comparado ao óleo combustível de petróleo, os bio-óleos têm as seguintes características indesejáveis para seu uso direto como combustível [SABER; NAKHSHINIEV & YOSHIKAWA, 2016]:

- Elevado teor de oxigênio e conseqüentemente baixo valor de aquecimento;
- Elevado teor de água;
- Alta viscosidade;
- Elevada corrosividade (acidez);
- Alto teor de nitrogênio;
- Instabilidade térmica e química;

A pirólise converte biomassa em biocombustíveis com alto valor energético, desde que sejam atingidas a temperatura ideal e a taxa de aquecimento, podendo ser usado para abastecer motores de combustão interna e turbinas a gás após um processo intermediário que converte a matéria-prima em um biocombustível líquido ou gasoso. Trata-se de um processo de decomposição térmica baseado em várias reações complexas que podem sofrer influência por diversos fatores, como taxa de aquecimento, tipo de catalisador, relação entre biomassa e catalisador, temperatura, pressão, tempo de residência, umidade, composição material da biomassa e tamanho das partículas. Fatores esse que determinam basicamente a quantidade e a qualidade do produto [ROSILO-CALLE; BAJAY & ROTHMAN, 2008; MISKOLCZI et al., 2010; SLOPIECKA; BARTOCC & FANTOZZI, 2012; GANESHAN; SHADANGI & MOHANTY, 2018].

Existem diferentes tipos de pirólise dependendo da temperatura, tempo reacional e presença de catalisadores, podendo ser classificada como leve, alta temperatura, convencional, rápida, térmica e catalítica [MISKOLCZI et al., 2010].

A pirólise apresenta vantagens econômicas, já que não requer tantas etapas de pré-tratamento da matéria-prima quanto outro métodos [AL-SALEM et al. 2017].

### 3.5.1.2. PIRÓLISE CATALÍTICA

A pirólise catalítica pode ser definida como o processo no qual a degradação térmica de materiais orgânicos de cadeia longa em atmosferas inertes ocorrem sob a ação de um catalisador. O uso de catalisadores reduzem a temperatura de pirólise necessária e o tempo reacional. Em se tratando de reações de natureza endotérmica, o uso de catalisadores tende a reduzir as necessidades de energia, diminuindo a temperatura pirolítica. Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. O primeiro envolve uma única fase (geralmente líquido), enquanto que no segundo o catalisador é sólido [AL-SALEM et al. 2017].

Catalisadores a base de zeólitas e óxidos metálicos são comumente usados para o refinamento do bio-óleo obtido no processo, melhorando a seletividade dos compostos desejados. A pirólise catalítica assistida por microondas foi palco de recentes investigações, cujo seu uso pode melhorar seletividade e rendimento de bio-óleo [MORGAN JR. et al., 2017].

O craqueamento catalítico usando zeólitas resultam em produtos de alta qualidade como biocombustíveis para motores [AL-SALEM et al. 2017].

A pirólise catalítica in situ é um processo no qual a pirólise e a catálise ocorre no mesmo reator. Para pirólise catalítica ex situ, a catálise de vapores de pirólise ocorre em um reator a vazante do reator de pirólise [WANG et al., 2017].

#### 3.5.1.2.1. DESOXIGENAÇÃO

A alta demanda por novos processos e catalisadores de origem sustentável para produção de hidrocarbonetos a partir de altas concentrações de oxigênio na matéria-prima derivada da biomassa sugere que o uso de catalisadores para desoxigenação torna-se fundamental [ZHAO; BRÜCK & LERCHER, 2013].

Dentre as diversas técnicas para produção de hidrocarbonetos renováveis, destaca-se a desoxigenação catalítica de ácidos graxos, óleos e/ou gorduras. Dos catalisadores comumente utilizados no processo o Pd/C é conhecido como o que apresenta melhor desempenho [GROSSO-GIORDANO, et al., 2016].

### 3.5.1.2.2. CATALISADORES DESOXIGENANTES

Entre os vários tipos de catalisadores encontrados na literatura, materiais contendo em sua composição metais nobres, como Cu, Ni, Ru, Rh, Pd e Pt, são mais eficientes para reações de desoxigenação em temperaturas entre 250 e 450 °C [BJELIĆ et al., 2019; SCALDAFERRI & PASA, 2019]. Catalisadores de metais nobres, como Pd, Ru e Pt, apresentam maior capacidade de desoxigenação para compostos contendo grupos carbonil, carboxil e hidroxil do que os que contém zeólitas [LAZDOVICA; LIEPINA & KAMPARS, 2015]. ZHANG e colaboradores (2014) avaliaram Ru/C, Pd/C, Pt/C, Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/C-sulfeto, Rh/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carvão ativado, MoS<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C, Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e zeólita nos rendimentos do processo hidrotérmico e consequente desoxigenação, desnitrogenação e dessulfuração. Dentre os materiais testados todos apresentaram atividade catalítica para desoxigenação e dessulfuração e apenas Ru/C apresentou atividade para desnitrogenação. O Pt/C foi o que demonstrou o melhor desempenho para desoxigenação.

Os resultados do uso de Pd/C com óleo de macaúba de Silva e colaboradores (2016) indicaram uma alta seletividade do catalisador e favorecimento da desoxigenação, formando majoritariamente hidrocarbonetos lineares de cadeia saturada. A descarboxilação que é a principal via predominante nas reações de desoxigenação de materiais graxos catalisados por esse catalisador, na qual envolve a eliminação de CO<sub>2</sub>, resultando em hidrocarbonetos com um átomo de carbono a menos que o ácido graxo que o originou.

O difratograma de raios-X do catalisador Pd/C é mostrado na figura 9. O carvão, que suporta o paládio, apresenta caráter amorfo evidenciado pela presença de banda larga na região de 23°. Os picos na região de  $2\theta = 40, 47,5$  e  $68^\circ$  são característicos do paládio e possuem baixa intensidade, juntamente com a presença de carbono grafite [SILVA et al., 2016; SCALDAFERRI & PASA, 2019].

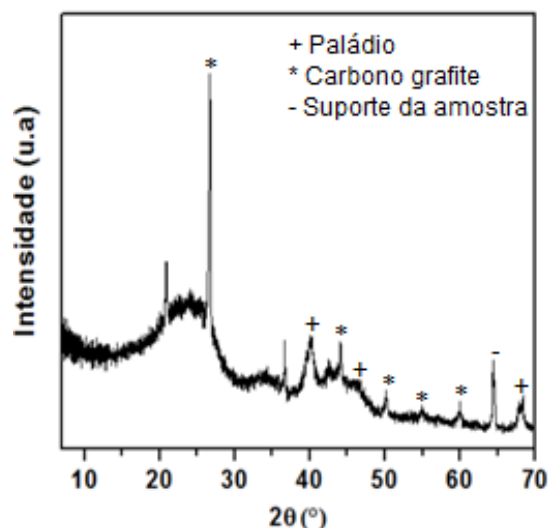


Figura 9 - Difratoograma de raios-X do catalisador Pd/C.

Fonte: SCALDAFERRI, 2019 (adaptada).

A isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  resultante para o catalisador de Pd/C é exibido na figura 10. Há uma expressiva presença de microporos que pode ser observada através da isoterma. Pode-se perceber a presença da histerese na isoterma indicando a presença de mesoporos no material, ou seja, as isotermas de adsorção e dessorção não são coincidentes. Através dela se obteve as informações referentes aos valores de área superficial, volume de poros e diâmetro de poros do catalisador, conforme tabela 4, demonstrando que o catalisador possui uma elevada área superficial [SILVA et al., 2016; SCALDAFERRI & PASA, 2019].

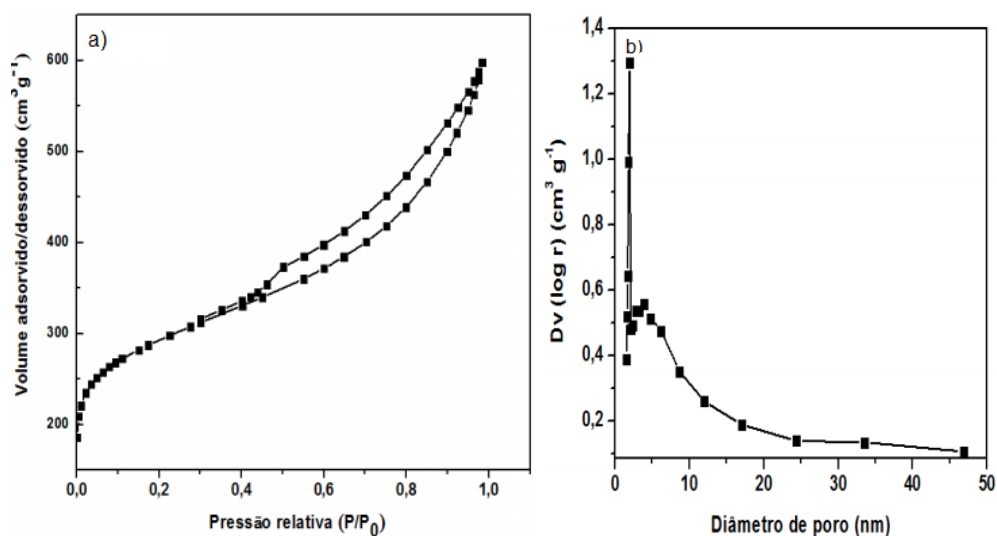


Figura 10 – a) isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e b) distribuição do tamanho de poros do catalisador Pd/C.

Fonte: SCALDAFERRI, 2019.

Tabela 4 - Área superficial específica, tamanho médio e volume de poros.

Catalisador	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro do Poro (nm)	Volume de Poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
Pd/C	1070	1-10	0,45

Fonte: SCALDAFERRI, 2019.

### 3.6. ESTUDO CINÉTICO

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica amplamente utilizada para estudar a cinética da reação no processo de pirólise devido a sua simplicidade. Utilizada para compreender a cinética da reação de degradação da pirólise. A primeira derivada das curvas de perda de massa obtidas pela TGA fornece a taxa máxima de decomposição térmica. Os dados obtidos pela TGA podem ser usados para avaliar parâmetros cinéticos de decomposição térmica, como energia de ativação ( $E_a$ ), fator de frequência ( $A$ ), e modelo de reação ( $f(\alpha)$ ). Estes parâmetros podem ser calculados através da combinação de dados termogravimétricos com métodos matemáticos, tais como Friedman (FR), Flynn–Wall–Ozawa (FWO), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Starink (STK), e Vyazovkin (VYA). Os métodos KAS e FWO apresentam valores dos parâmetros cinéticos, porque são a soma dos parâmetros dos processos físicos e reação química que ocorre simultaneamente durante a pirólise. Análise termogravimétrica (TGA) é a técnica mais comum usada para análise cinética do processo de desvolatilização. Os métodos descreveram satisfatoriamente a complexidade do processo de desvolatilização [SLOPIECKA; BARTOCC & FANTOZZI, 2012; CHUTIA; KATAKI & BHASKAR, 2013; AL-SALEM et al. 2017; MALLICK et al., 2018; ALVES et al., 2019].

Os voláteis da pirólise da biomassa são os gases liberados pela os principais componentes da biomassa os voláteis são os principais parâmetros a serem observado

quando a cinética da pirólise é avaliada. A pirólise da biomassa é basicamente representada pelo seguinte esquema [ALVES et al., 2019]:



Onde  $k$  é definido como a constante de velocidade de reação cuja dependência de temperatura é expressa pela equação 1 de Arrhenius:

$$K = A e^{(E_a/RT)} \quad (\text{equação 1})$$

Onde  $E_a$  é a energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $R$  é a constante do gás ( $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) e  $A$  é o fator preexponencial ( $\text{min}^{-1}$ ).

No método Flynn–Wall–Ozawa (FWO) a energia de ativação está relacionada à taxa de aquecimento e temperatura a uma conversão constante, permitindo a obtenção da energia de ativação ( $E_a$ ) a partir de uma parcela do logaritmo natural das taxas de aquecimento, demonstrado na equação 2 [SLOPIECKA; BARTOCC & FANTOZZI, 2012; CHUTIA; KATAKI & BHASKAR, 2013; MALLICK et al., 2018]:

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A\alpha E\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - \frac{E\alpha}{RT\alpha i} \quad (\text{equação 2})$$

Onde  $g(\alpha)$  é constante em um determinado valor de conversão. Os subscritos  $i$  e  $\alpha$  denotam determinado valor de taxa de aquecimento e valor dado de conversão.

O método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) se baseia na equação 3 [SLOPIECKA; BARTOCC & FANTOZZI, 2012; MALLICK et al., 2018]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T^2\alpha i}\right) = \ln\left(\frac{A\alpha R}{E\alpha g\alpha}\right) - \frac{E\alpha}{RT\alpha i} \quad (\text{equação 3})$$

---

## **Capítulo 4**

### **Estado da Arte**

---

## 4. ESTADO DA ARTE

### 4.1. BABAÇU PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

SILVA e colaboradores (2011) estudaram as propriedades de baixa temperatura do biodiesel etílico de babaçu por difração de raios-X e digitalização diferencial por calorimetria. Concluíram que a nucleação dos cristais começa abaixo de  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a temperatura de cristalização não varia significativamente quando a amostra foi submetida a um processo de inverno. As concentrações mais elevadas de ésteres etílicos a partir de ácidos gordos saturados provavelmente são responsáveis por essa característica.

TEIXEIRA e colaboradores (2011) avaliaram as propriedades físico-químicas de amostras de biodiesel produzidas a partir de misturas de sebo bovino, óleo de babaçu e óleo de soja. O biodiesel obtido de uma mistura contendo 50% de óleo de babaçu apresentou menores valores de vazamento ponto de obstrução do filtro frio, ponto de congelamento e maior estabilidade termo-oxidativa no ar sintético e em atmosferas de oxigênio.

OLIVEIRA e colaboradores (2013) produziram biodiesel de babaçu e do óleo de palma por rota etílica com índice de acidez de 0,65 e 0,53 (mgKOH/g), respectivamente. Para os parâmetros cinéticos, os menores valores de energia de ativação foram encontrados para diesel mineral ( $E_a = 49,38\text{ kJ/mol}$ ), Seguido por biodiesel de babaçu ( $E_a = 76,37\text{ kJ/mol}$ ) e biodiesel de palma ( $E_a = 87,00\text{ kJ/mol}$ ). Entre os dois biocombustíveis estudados, o biodiesel de babaçu apresentou a energia de ativação.

PROTÁSIO e colaboradores (2014) avaliaram o potencial de resíduos de noz de babaçu (epicarpo, mesocarpo e endocarpo) para bioenergia, especialmente para combustão direta e produção de carvão vegetal e concluíram que os resíduos de nozes de babaçu apresentaram alto potencial de bioenergia, principalmente devido à sua alta densidade energética e que uso dessa biomassa como fonte de bioenergia pode ser altamente viável, dada as suas características químicas e térmicas, combinadas com um baixo teor de cinzas.

VINHAL e colaboradores (2014) obtiveram o perfil lipídico através da análise do óleo de babaçu por pirólise analítica. Os produtos identificados a partir da pirólise Os produtos identificados do óleo pirolisado a 650 °C incluem alcanos, alcenos, cetonas cíclicas, aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos. Estes compostos foram produzidos pela pirólise de ácidos graxos livres e triglicerídeos.

FARIAS e colaboradores (2016) adicionaram 2-4% (p p) de óleo de babaçu, óleo de mamona ou sebo bovino no óleo de soja para promover a transesterificação. A avaliação de ésteres estava de acordo com a especificação brasileira de biodiesel, exceto o biodiesel de soja com 2% de sebo bovino (87,2%). Em relação à viscosidade cinemática, todas as formulações de biodiesel estavam de acordo com o regulamento estabelecido pela ANP 3/2014, exceto biodiesel de soja com adição de 4% de sebo bovino. Considerando as propriedades térmicas, oxidativas e de fluxo, a adição do babaçu a 2% e 2% óleo de mamona ao óleo de soja foram os mais apropriados para a produção de biodiesel.

## **4.2. PIRÓLISE DE BIOMASSA**

### **4.2.1. PIRÓLISE TÉRMICA**

ANSARI e GAIKAR (2014) examinaram a pirólise térmica do lodo combinada com a atualização in situ do vapor de pirólise para geração de hidrocarbonetos e produtos químicos, até 873 K, em um reator descontínuo. Os produtos do processo, compostos por gases (11%), líquidos (22%) e resíduos sólidos (53%), foram caracterizados por espectroscopia de massa. A melhoria do vapor de pirólise por ferro se mostrou eficaz na produção de hidrocarbonetos.

CHEN e colaboradores (2014) investigaram os efeitos de diferentes parâmetros na pirólise da farinha de mamona: temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento e vazão de nitrogênio. Os resultados mostraram que o rendimento máximo do óleo pirolítico de 19,61% (óleo pirolítico/farinha) é obtido quando a farinha de mamona é submetida a uma temperatura pirolítica de 400 °C, tempo de permanência de 120 min, taxa de aquecimento de 20 °C/min e taxa de fluxo de nitrogênio de 200 mL/min.

PROMDEE e VITIDSANT (2014) realizaram a pirólise térmica por modelo de transferência de calor por um novo reator de pirólise contínua. Neste estudo, todo o rendimento foi expresso em seco e seus valores foram tomados como a média do controle térmico. A pirólise foi realizada a 400-500 °C. O cálculo do rendimento dos produtos mostrou que o rendimento líquido por pirólise foi superior ao rendimento de sólidos e gases, o mais alto foi de 52,62%, a 500 °C, e outros rendimentos líquidos obtidos foram de 40,56 e 46,45%, 400 e 450 °C, respectivamente. Quanto a fase líquida separada composta pelo bio-óleo foi superior a 37,39%, a 500 °C.

#### 4.2.2. PIRÓLISE CATALÍTICA

ARAÚJO e colaboradores (2017) realizaram experimentos de pirólise térmica e pirólise termocatalítica usando o AIMCM-41 como catalisador com uma relação Si/Al de 50, para a produção de biocombustível a partir do óleo de girassol. O catalisador foi caracterizado por difração de raios X (DRX), adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e acidez total por adsorção de n-butilamina, sendo confirmada a obtenção de AIMCM-41 com excelente superfície de 857,7 m<sup>2</sup>/g e boa acidez total. As curvas TG foram utilizadas para determinar a temperatura de calcinação (450 °C) e a espectroscopia no infravermelho (FTIR) confirmaram a remoção completa do direcionador. Foram analisados por cromatografia gasosa (GC/MS) e espectroscopia no infravermelho (FTIR) de que a proporção de ácido presente na fração de bio-óleo sem catalisador é maior que a proporção de ácidos na fração de bio-óleo com catalisador, indicando que ocorreu a desoxigenação dos produtos.

MAISANO e colaboradores (2017) avaliaram catalisadores a base de Ni, Ce e HZSM-5 nos processos de pirólise de plantas do mar mediterrâneo. Os maiores rendimentos líquidos foram obtidos a 500 °C. Tendo destaque o CeO<sub>2</sub> (51,15%), NiCe/HZSM-5 (50,66%) e Ni/CeO<sub>2</sub> (49,74%) como os catalisadores mais eficazes, aumentando o rendimento de bio-óleo em comparação com os não-catalíticos (47,74% em peso). As conversões mais altas foram obtidas com Ni/HZSM-5 (80,81%) e CeO<sub>2</sub> (79,07%), que foram os catalisadores mais eficientes no processo estudado. O nível de oxigênio diminuiu em bio-óleos de 25,66% com os catalisadores CeO<sub>2</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub> e NiCe/HZSM-5. A maior fração de hidrocarbonetos foi obtida com HZSM-5 e Ni/HZSM-5, 39,56 e 34,91%, respectivamente.

No trabalho de WANG e colaboradores (2017) foi realizada a pirólise catalítica ex situ de lodo de esgoto com o catalisador HZSM-5 com o objetivo de produzir produtos químicos de alto valor, especificamente olefinas e aromáticos, e biocarvão rico em nutrientes. As temperaturas ideais de pirólise e catálise foram de 500 °C e 600 °C, respectivamente. A recuperação completa da maioria dos elementos inorgânicos foi encontrada no carvão, o que poderia indicar que a desativação do catalisador pode ser aliviada por pirólise catalítica ex situ. A maior parte do nitrogênio ficou retida no carvão, enquanto que 31,80% foi liberada como amônia.

LAN e colaboradores (2019) estudaram a pirólise catalítica da palha de arroz para produção com catalisadores de óxido de níquel (NiO), a concentração de H<sub>2</sub> e CO apresentou um declínio acentuado. Foram investigados os efeitos da temperatura de calcinação (400 a 700 °C), temperatura da reação (550 a 800 °C), tempo a (5 a 35 min) e porcentagem de NiO (5 a 30%) . A análise da composição do gás mostrou que o catalisador NiO/cinza teve a melhor capacidade de aumentar a concentração de H<sub>2</sub> e CO a uma temperatura de calcinação de 400 °C, temperatura de reação de 600 °C, em 20% de peso de NiO e 20 min de tempo de espera. Comparado apenas à pirólise da palha de arroz nessas condições, a concentração de H<sub>2</sub> e CO apresentou um aumento acentuado de 7% para 41% em volume e 18% para 34% em volume, respectivamente.

YANG e colaboradores (2019) analisaram o comportamento da pirólise catalítica da hemicelulose com o HZSM-5 (com três razões diferentes de sílica para alumina, 23, 50, 80). O vapor de pirólise foi separado em vapores não condensáveis e frações condensáveis. Entre os catalisadores com diferentes razões, o HZSM-5 (23) forneceu a acidez e seletividade desejadas para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. A temperatura de pirólise mais adequada para hemicelulose com HZSM-5 foi de 650 °C. Durante a pirólise catalítica, os produtos de decomposição térmica foram submetidos a reações de desoxigenação promovidas pelos sítios ácidos da zeólita.

#### 4.3. ESTUDO CINÉTICO

OLIVEIRA e colaboradores (2013) avaliaram o biodiesel de babaçu e o biodiesel de palma, e constataram que o biodiesel de babaçu possui o menor valor de energia de ativação. Para os parâmetros cinéticos, os menores valores de energia de ativação foram encontrados para o diesel mineral ( $E_a = 49,38$  kJ/mol), seguido pelo

biodiesel de babaçu ( $E_a = 76,37$  kJ/mol) e biodiesel de palma ( $E_a = 87,00$  kJ/mol). Os parâmetros estudados indicaram processos não espontâneos de volatilização para todos os combustíveis estudados. O biodiesel de babaçu apresentou maior volatilidade e menor energia de ativação em comparação com o biodiesel de palma, devido ao seu maior teor de éster etílico com baixo ponto de ebulição.

GAO e colaboradores (2017) usaram a análise termogravimétrica (TGA) para investigar o comportamento térmico e a cinética de *Cladophora glomerata* durante o processo de pirólise. As energias de ativação da reação de pirólise foram calculadas pelos métodos Friedman e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). As energias de ativação da reação de pirólise de *C. glomerata* foram 244,25 e 238,07 kJ/mol, respectivamente.

AYODEJI e ONI (2019) estudaram a produção de combustível líquido a partir de resíduos plásticos por meio de pirólise térmica. As propriedades físico-químicas do combustível líquido foram determinadas experimentalmente e depois comparadas com as da gasolina.

LEI e colaboradores (2019) analisaram a cinética de pirólise térmica das hemiceluloses da *Camellia Oleifera* Shell, usando um analisador termogravimétrico nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min com base em Coats-Redfern, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). As energias de ativação das hemiceluloses COS variaram de 175,07 a 247,87 kJ/mol e de 174,74 a 252,50 kJ/mol, calculado por FWO e KAS, respectivamente.

MASAWAT, ATONG & SRICHAROENCHAIKUL (2019) utilizaram os métodos Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Flynn-Wall-Ozawa (FWO) para prever os parâmetros cinéticos. A principal degradação térmica ocorreu em torno de 150-550 °C, com uma energia de ativação de 97,2-394,3 kJ/mol ou 114,5-412,2 kJ/mol, conforme determinado pelos métodos KAS e FWO, respectivamente. Com 5% em peso de Ni impregnado em suportes de carvão ativado (AC), óxido de alumínio (III) ( $Al_2O_3$ ), caulim e zeólita NaA, obtendo rendimentos aumentados de HC, para mais de 58%, com o catalisador de Ni/AC.

#### 4.4. CATALISADOR

Alguns autores fizeram uso do Pd/C como catalisador nesse processo, como SIMAKOVA et al., 2010 e MÄKI-ARVELA et al., 2011, que fizeram uso do Pd/C a 1%, FERNANDES, 2011 e MADSEN et al., 2011, que utilizaram o Pd/C a 2%; GROSSO-GIORDANO, et al., 2016, com o Pd/C a 3%; LESTARI et al., 2009, que utilizou o Pd/C a 4 %; ROZMYSZOWICZ, et al., 2012; MELLER et al., 2014; ARAÚJO, 2014; WANG; BAI & THAPALIYA, 2015; LAZDOVICA; LIEPINA & KAMPARS, 2015; LAZDOVICA; LIEPINA & KAMPARS, 2016; SILVA et al., 2016; SUN et al., 2016; SCALDAFERRI & PASA, 2019, ambos utilizaram o Pd/C a 5%.

Na pesquisa realizada por KIM e colaboradores (2014) o processo de hidrogenação foi realizado em um reator de autoclave com três fatores de reação diferentes: temperatura (250e370 °C), tempo de reação (40 e 120 min) e carga de catalisador de Pd/C (0 e 6% em peso) sob atmosfera de hidrogênio. O teor de água do óleo pesado variou entre 0,4% em peso e 1,9%. A análise elementar revelou que o óleo pesado apresentou uma relação O/C mais baixa (0,17 e 0,36) do que o bio-óleo bruto (0,71). A relação H/C de óleo pesado diminuiu de 1,50 a 1,32 com um aumento de temperatura de 250 C a 350 °C, respectivamente.

Já para VOLKOV e colaboradores (2015), o mesmo catalisador foi utilizado no processo de desoxigenação de aldeídos e cetonas benzílicos e foi constatado que após ser reciclado até 6 vezes, não houve qualquer diminuição na sua eficiência. Foi realizada em uma escala de 30 mmol com ar e 0,085 %mol de catalisador de Pd/C para fornecer o produto desoxigenado correspondente em 93% de rendimento dentro de um período de 3 horas à temperatura ambiente.

DOMÍNGUEZ-BARROSO e colaboradores (2016) utilizou uma combinação de Pt-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/C que sob condições subcríticas da água promove a reforma do glicerol, a hidrogenação completa e a desoxigenação dos ácidos graxos. A combinação de catalisadores de Pt-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/C com o leito fixo duplo permitiu uma maior descarboxilação dos ácidos graxos, formando um hidrocarboneto parafínico C17, número de cetano de 48,8, densidade de 0,774 g.cm<sup>-3</sup> e maior valor de aquecimento de 47,53 MJ.kg<sup>-1</sup>, comparando com o óleo vegetal tratado com hidrogênio comercial.

GROSSO-GIORDANO e colaboradores (2016) compararam o Pd/C com o Pd/SiO<sub>2</sub>, com porcentagem diferentes de paládio, 3 e 5% respectivamente. Investigaram o papel de sílicas modificadas com organossilano como suportes para a desoxigenação catalisada por Pd do ácido esteárico a 300 °C sob atmosfera inerte. O tratamento considerado eficaz é mostrado como uma co-deposição de fenilsilano e aminopropilsilano antes da impregnação por umidade incipiente de Pd, seguida por redução direta do catalisador, que fornece rendimentos de heptadecano > 85%.

HUANG e colaboradores (2016) estudaram o efeito de um catalisador de Zn/Pd/C na pirólise da biomassa de serragem de pinheiro. Foram avaliadas temperaturas de 150, 200 e 250 °C e pressões de hidrogênio de 1,38, 2,76 e 4,14 MPa. O aumento da temperatura da reação resultou em maiores rendimentos de coque. O tratamento a 250 °C e 1,38 MPa resultou em maior teor de hidrocarbonetos (6,06%). O tratamento a 200 °C e 1,38 MPa produziu as maiores quantidades de hidrocarbonetos na faixa de C6 a C12 (5,07%).

LAZDOVICA e colaboradores (2016) avaliaram os efeitos da pirólise do farelo de trigo sob a ação dos diferentes catalisadores: ZSM-5, 5% de Pd/C, MCM-41 e 5% de Pt/C, nas reações compostas por paládio e platina ocorreu uma maior desoxigenação de compostos contendo grupos carbonil, carboxil e hidroxil do que nas compostas por zeólitas. A adição de todos os catalisadores diminuiu a matéria volátil do farelo de trigo de 76,3% para 75,9%, 73,9%, 73,5%, 69,7% e aumentou o resíduo sólido de 18,0% para 18,4%, 20,4%, 20,8%, 24,6% sob o catalisador de ZSM-5, 5% de Pd/C, MCM-41 e 5% de Pt/C.

SUN e colaboradores (2016) também comparou a atividade catalítica do Pd/C com o Pd/SiO<sub>2</sub>, cada um contendo 5% de paládio a 235-300 °C e 1 atm em um reator de fluxo contínuo. O catalisador comercial de Pd/C foi altamente ativo e seletivo para n-heptano (> 98%) e CO<sub>2</sub> (65%). Baixas pressões parciais de H<sub>2</sub> (5-10%) aumentaram a atividade de desoxigenação e a seletividade de CO<sub>2</sub> sobre Pd/C.

ANAND e colaboradores (2018) avaliaram o efeito de três catalisadores: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C e CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no hidroprocessamento de triglicerídeos por FTIR. O hidroprocessamento de lipídios foi realizado entre 280–300 °C, pressão de 40–60 bar e 1 h em um reator tubular de leito fixo. As reações de desoxigenação foram inferiores a

1%, com 6 a 7% de perda de carbono e 17 a 18% de perda de hidrogênio na fase gasosa correspondente ao propano. Para o hidrocessamento térmico, foi observada uma ampla gama de intermediários - álcoois, alcenos, cetonas, anidridos, éteres, ácidos, aldeído e ésteres.

CHOI e colaboradores (2018) testaram a eficiência de um catalisador híbrido de Pd/C e NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtendo uma alta porcentagem de hidrocarbonetos líquidos. Utilizaram hidrogênio in situ, gerado a partir de uma reação reformista do glicerol, um subproduto da hidrólise do triglicérido, para a produção de hidrocarbonetos. Quando foi utilizado NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 g) juntamente com Pd/C (1 g), a maioria dos ácidos graxos insaturados foram hidrogenados em ácidos graxos saturados e a porcentagem de hidrocarbonetos no produto líquido aumentaram, em comparação com o caso em que apenas Pd/C (1 g) foi usado. O uso de um catalisadores híbridos podem ser melhores para promover a reação de desoxigenação catalítica do que aumentar o grau de carga de Pd/C.

Apesar de se encontrar diversos trabalhos na literatura com o uso de Pd/C para o processo de desoxigenação, seu uso com o óleo de babaçu ainda não havia sido investigado, assim como as caracterizações de seu produto de pirólise nas diversas técnicas investigadas nesse trabalho.

---

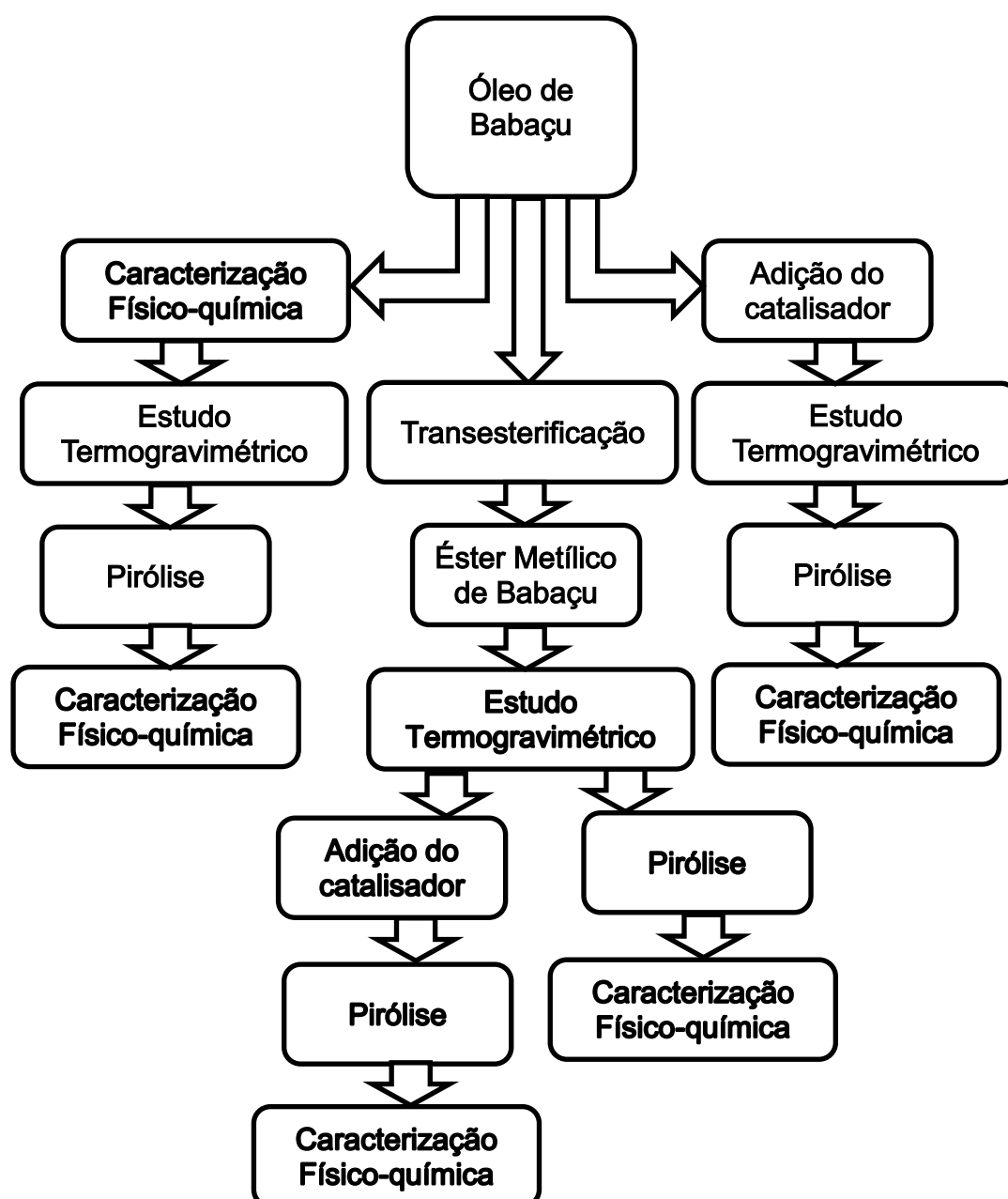
## **Capítulo 5**

### **Metodologia**

---

## 5. METODOLOGIA

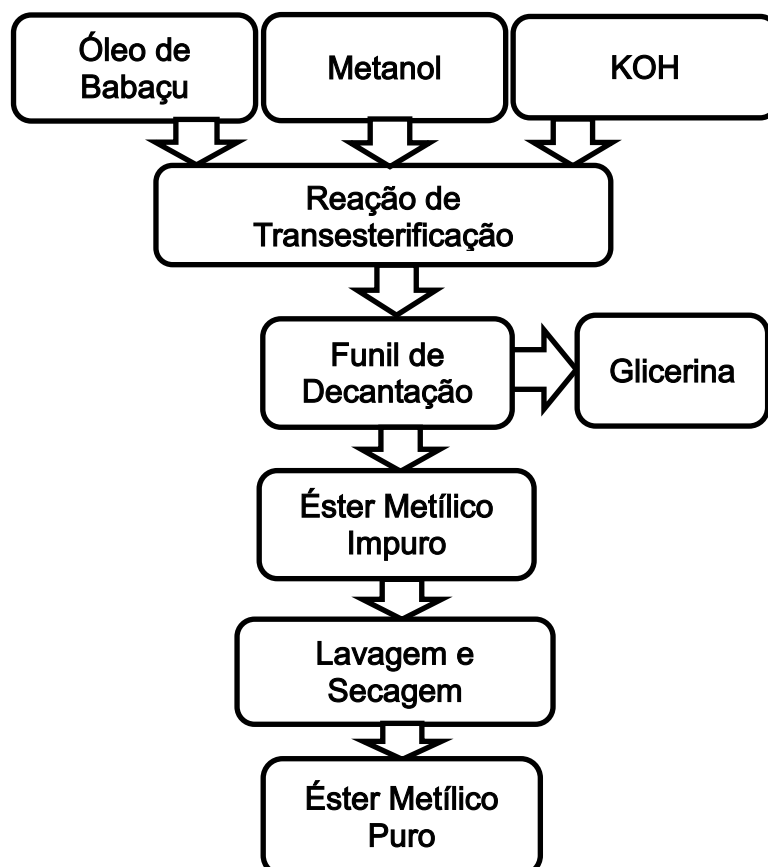
Viscosidade cinemática e densidade são parâmetros exigidos para éster metílico e diesel, por serem fundamentais para as propriedades do combustível. O óleo, o éster metílico e os produtos obtidos a partir da pirólise foram caracterizados por viscosidade, densidade, análise termogravimétrica (TGA/DTG), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e índice de acidez.



Fluxograma 3 – Metodologia adotada no trabalho.

## 5.1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A obtenção do éster foi realizada pela rota metílica através da reação de transesterificação, na qual foram utilizados 100 g de óleo de babaçu, razão molar 1:9 (óleo:álcool) e 1 g de KOH (1% m/m). Inicialmente, misturou-se o álcool metílico e o KOH, em agitação constante até a homogeneização completa, formando o metóxido de potássio. Em seguida, acrescentou-se o óleo de babaçu, em um sistema de refluxo. A mistura ficou por duas horas sob agitação constante, em temperatura ambiente, para ocorrer à reação de transesterificação. Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação. Depois de 24 horas de decantação, foram observadas nitidamente duas fases, a glicerina foi recolhida, ficando apenas o éster metílico. O éster metílico foi submetido a um processo de lavagem. Ao fim da lavagem, foi aquecido na estufa a 100 °C, durante três horas, relatado no fluxograma 4 e figura 11.



Fluxograma 4 - Reação de Transesterificação por rota metílica.

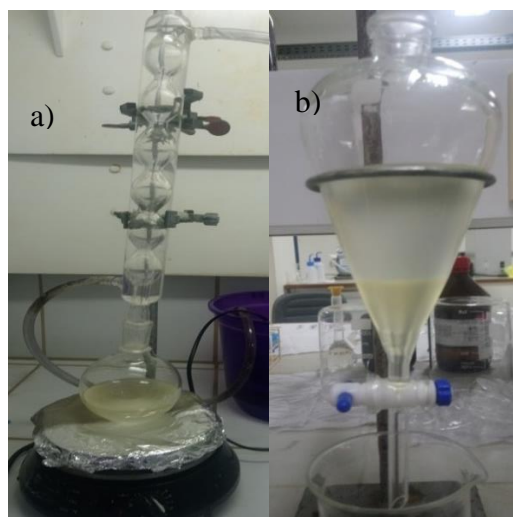
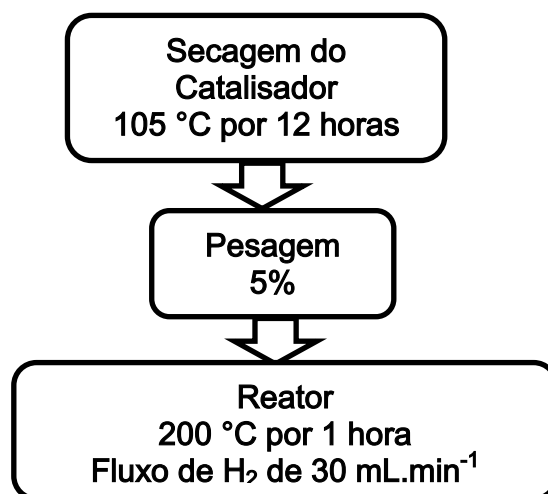


Figura 11 – a) Reação de transesterificação; b) Separação das fases.

## 5.2. ATIVAÇÃO DO CATALISADOR DE Pd/C

Para a ativação conforme Araújo (2014) foi utilizado o catalisador de paládio suportado em carvão ativado, da Sigma-Aldrich, numa proporção de 5% em massa. Primeiro, o catalisador foi colado numa estufa a 105 °C durante 12h, para secagem. Em seguida, foi pesado e colocado no reator para o processo de ativação. A ativação do catalisador, com duração de 1h, ocorreu após o reator atingir a temperatura de 200 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>. O processo ocorreu sob fluxo constante de 30 mL.min<sup>-1</sup> do gás hidrogênio, a pressão ambiente, conforme fluxograma 5 e figura 12. Após a ativação o catalisador foi misturado em sequência com o óleo e o éster metílico de babaçu para evitar a oxidação do catalisador.



Fluxograma 5 – Ativação do catalisador.



Figura 12 – Reator usado no processo de ativação.

### 5.3. PIRÓLISE

Para a reação de pirólise segundo Araújo e colaboradores (2017), foi realizada utilizando um forno de leito fixo da marca Flyever, FT-1200, aquecido eletricamente por resistência a qual se encontra na parede interna do forno. As amostras pesadas foram colocadas em uma barqueta de vidro borossilicatado, a barqueta foi então inserida no reator de vidro borossilicatado. Este conjunto foi, por sua vez, colocado dentro de um forno bipartido tubular. Um condensador foi acoplado à saída do reator para resfriamento e condensação dos produtos formados. A pirólise foi feita sob atmosfera de  $N_2$ , com fluxo de aproximadamente 100 mL/min, de acordo com a figura 13. As condições de reação foram conforme a tabela 5.

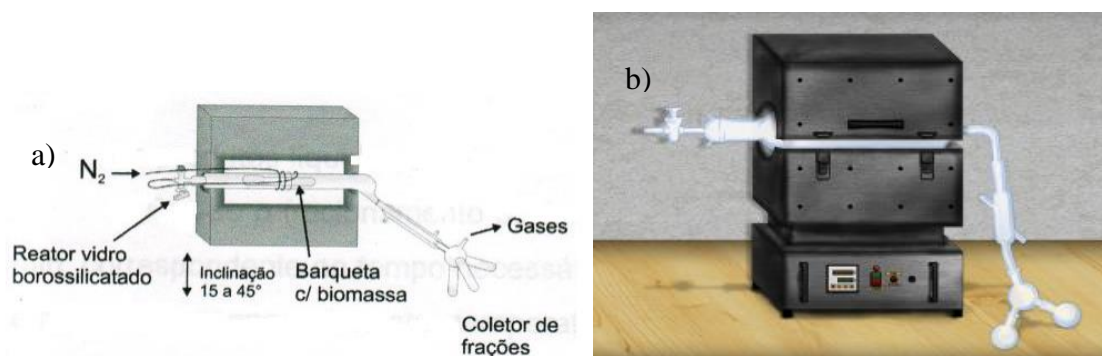


Figura 13 – Sistema de pirólise

Fontes: a) ARAÚJO, 2012; b) ARAÚJO et al., 2017.

Tabela 5 – Condições da pirólise.

<b>Rampas de aquecimento para o óleo de babaçu</b>	<b>Tempo de permanência para o óleo de babaçu</b>	<b>Rampas de aquecimento para o éster metílico de babaçu</b>	<b>Tempo de permanência para o éster metílico de babaçu</b>
350 °C	3 minutos	200 °C	3 minutos
400 °C	3 minutos	250 °C	3 minutos
450 °C	3 minutos	300 °C	3 minutos
500 °C	3 minutos	350 °C	3 minutos
550 °C	3 minutos	400 °C	3 minutos

Fonte: Adaptado de ARAÚJO, 2012 com o auxílio da TGA/DTG.

#### 5.4. MASSA ESPECÍFICA

Foi realizada para avaliar a qualidade das matérias-primas do processo de pirólise, que pode afetar estocagem, manuseio e combustão dos combustíveis. A análise foi realizada a 20 °C conforme metodologia da ASTM D4052 foram realizadas através de um viscosímetro de Stabinger SVM 3000 - Anton Paar.

#### 5.5. VISCOSIDADE

As análises de viscosidade foram realizadas através de um viscosímetro de Stabinger SVM 3000 - Anton Paar, realizada a 40 °C.

#### 5.6. ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez foi realizado de acordo com a norma ASTM D664. Adicionou-se em um Erlenmeyer, 25 ml de solução de éter e álcool etílico (2:1) e 3 gotas do indicador (fenolftaleína). Titulou-se com a solução de hidróxido de sódio 0,1N até a cor levemente rosa persistir por cerca de 10 segundos. Em seguida, adicionou-se 2 gramas da amostra e continuou com a titulação.

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

$$IA = [(VA - VB) \cdot Ct \cdot 5,61] / m \quad (\text{equação 4})$$

Onde: IA = índice de acidez; VA = volume (mL) da solução de NaOH a 0,1N gasto na titulação da amostra; VB = volume (mL) da solução de NaOH gasto na titulação da solução solvente (branco); Ct = concentração (N) da solução de NaOH obtida na padronização e m = massa (g) da amostra.

### **5.7. INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER**

Com o objetivo de verificar as variações nas intensidades das bandas de absorvância características de ésteres e de ácidos graxos na região do infravermelho. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no modo absorvância no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e auxílio de uma pastilha de KBr, em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Shimadzu, modelo IRAffinity-1.

### **5.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**

As amostras de óleo, bio-óleo e éster metílico de babaçu foram analisadas usando um analisador térmico simultâneo TA Instruments, modelo SDTQ600. As curvas TGA/DTG foram obtidas em cadinho de alumina, da temperatura ambiente até 600 °C, com razões de aquecimento de 5, 10, 15, 20 °C/min e sob atmosfera nitrogênio (50 mL/min).

### **5.9. TESTE CATALÍTICO**

A atividade catalítica do catalisador Pd/C em relação à pirólise do óleo de babaçu para a formação de hidrocarbonetos renováveis foi explorada através dos modelos cinéticos: FWO e KAS, que puderam avaliar sua capacidade de conversão nas reações. Nos ensaios do óleo e do éster metílico de babaçu, foram utilizados 5% em massa do catalisador com relação à massa do óleo.

Para o estudo cinético as seis amostras: éster metílico de babaçu, óleo de babaçu, bio-óleo do óleo de babaçu, bio-óleo do éster metílico de babaçu, éster metílico de babaçu com catalisado, óleo de babaçu com catalisador foram submetidas à análise termogravimétrica em diferentes rampas de aquecimento.



---

## **Capítulo 6**

### **Resultados e Discussões**

---

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Viscosidade cinemática e densidade são parâmetros exigidos para éster metílico e diesel, por serem fundamentais para as propriedades do combustível. O óleo e o éster metílico foram caracterizados por viscosidade, densidade, índice de acidez, teor de água, análise termogravimétrica (TG/DTG) e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

### 6.1. MASSA ESPECÍFICA

A densidade é um indicador de qualidade para combustíveis automotivos, de aviação e marítimos, afetando estocagem, manuseio e combustão, tendo efeitos diretos no desempenho do motor. Quanto maior a densidade, maior a diâmetro das gotículas de combustível, que podem penetrar na câmara de combustão. Um combustível que apresente menor densidade e viscosidade melhorará a eficiência da atomização. O combustível que tem uma elevada densidade geralmente causa um aumento de matéria particulada e emissão de NO<sub>x</sub> [GHAZALI et al., 2015].

Tabela 6 – Densidade das amostras de óleo e éster metílico de babaçu.

Amostras	Massa Específica a 40 °C, g/cm <sup>3</sup>	Massa Específica a 20 °C, g/cm <sup>3</sup>	Massa Específica a 15 °C, g/cm <sup>3</sup>
Óleo de Babaçu	0,908	0,922	0,925
Éster metílico de Babaçu	0,861	0,875	0,878
Bio-óleo de Babaçu	0,876	0,890	0,894
Bio-óleo de Éster metílico de Babaçu	0,855	0,869	0,873
Bio-óleo de Babaçu + Pd/C	0,861	0,875	0,878
Bio-óleo de Éster metílico de Babaçu + Pd/C	0,858	0,872	0,876

Observa-se com os resultados apresentado na tabela 6, que com a reação de transesterificação houve uma redução na densidade do óleo de babaçu, esse fato é um

indicativo que uma maior massa de óleo é convertida em éster metílico, reduzindo assim a sua densidade. O éster metílico de babaçu, assim como os líquidos pirolíticos, estão dentro dos limites de sua especificação que é de 850-900 kg/m<sup>3</sup>, conforme regulamento técnico ANP n° 7.

## 6.2. VISCOSIDADE

Os óleos vegetais possuem alta viscosidade, devido a isso, são inadequados para uso direto na maioria dos motores a ciclo diesel. A viscosidade é um parâmetro importante para a avaliação da reação de transesterificação, pois a viscosidade dos triglicerídeos de ácidos graxos (óleo) é reduzida durante a reação. Quatro métodos vem sendo investigados para reduzir a alta viscosidade dos óleos vegetais e, assim, permitir seu uso em motores diesel sem problemas operacionais, como a formação de incrustações e depósitos: uso de misturas binárias com petrodiesel, pirólise, microemulsificação (ou mistura co-solvente) e transesterificação [KNOTHE et al., 2006].

É possível observar que amostras trabalhadas apresentam redução na viscosidade cinemática, principalmente com relação ao óleo de babaçu que é de 28,331 mm<sup>2</sup>/s, conforme tabela 7. Para a qualidade do combustível a alta viscosidade provoca uma maior tendência do combustível causar problemas na atomização durante a injeção na câmara de combustão.

Tabela 7 – Viscosidade dinâmica e cinemática.

<b>Amostras</b>	<b>Viscosidade Dinâmica (mPa.s)</b>	<b>Viscosidade Cinemática (mm<sup>2</sup>/s)</b>
Óleo de Babaçu	25,716	28,331
Éster metílico de Babaçu	2,787	3,237
Bio-óleo de Babaçu	9,168	10,463
Bio-óleo de Éster metílico de Babaçu	2,476	2,896
Bio-óleo de Babaçu + Pd/C	5,613	6,521
Bio-óleo de Éster metílico de Babaçu + Pd/C	2,615	3,045

De acordo com o regulamento técnico ANP nº 1/2008, as especificações da viscosidade cinemática para éster metílico devem estar entre 3 – 6 pelo método ASTM D – 445. As amostras de éster metílico de babaçu, bio-óleo de éster metílico de babaçu na presença e ausência de catalisador estão dentro das especificações, indicando que sua conversão foi eficaz.

### 6.3. ÍNDICE DE ACIDEZ

A acidez é a principal razão pela qual limita o uso direto de bio-óleo como combustível nos motores a diesel, devido a presença de compostos altamente oxigenados. O valor obtido (19,9), relatado na tabela 8, confirma o caráter ácido do óleo pirolítico relacionado ao maior teor de ácidos carboxílicos presentes. O uso de catalisadores no processo de pirólise pode reduzir a acidez. Podendo ser uma solução promissora para melhorar essas propriedades de bio-óleo. [KRAIEM et al., 2015]. O bio-óleo devido a essas propriedades indesejáveis, como alto teor de oxigênio e acidez, é necessário um tratamento do bio-óleo para aplicação como combustível [SABER; NAKHSHINIEV & YOSHIKAWA, 2016].

Tabela 8 – Índice de acidez das amostras de óleo, bio-óleo e éster metílico de babaçu.

Amostras	Índice de Acidez
Óleo de Babaçu	0,06
Bio-óleo de Babaçu	19,90
Éster metílico de Babaçu	0,14
Bio-óleo de Éster metílico de Babaçu	0,32
Bio-óleo de Babaçu + Pd/C	16,64
Bio-óleo de Éster metílico de Babaçu + Pd/C	0,47

A acidez elevada do bio-óleo sua pode ser atribuída a uma quantidade considerável de ácidos graxos que causam sua acidez e corrosividade características [SABER; NAKHSHINIEV & YOSHIKAWA, 2016].

Já para valores obtidos experimentalmente para o índice de acidez do éster metílico de babaçu e bio-óleo do éster metílico de babaçu, ficaram dentro das normas de

especificação da ANP para biodiesel puro que é de até 0,5 mgKOH/g, conforme regulamento técnico ANP n° 7.

Segundo SABER e colaboradores (2016) a reação esterificação e a acetalização melhoram a qualidade do bio-óleo, incluindo diminuição da viscosidade, densidade, taxa de envelhecimento, acidez, teor de oxigênio, teor de água e aumento no valor de aquecimento. Isso poderia justificar a redução da acidez do bio-óleo a partir da reação de transesterificação para a obtenção do éster metílico de babaçu quando comparado com os valores do bio-óleo a partir apenas do óleo de babaçu.

#### **6.4. INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER**

Através dos espectros da figura 14 foi possível verificar as variações nas intensidades das bandas de absorvância características de ésteres e de ácidos graxos na região do infravermelho. A absorção na região de  $1376\text{ cm}^{-1}$  presente no espectro do óleo pode ser atribuída a deformação O-CH<sub>3</sub>, ao comparar o produto da pirólise do óleo na mesma região houve uma pequena redução na intensidade que indica seu consumo e a conseqüente formação de hidrocarbonetos [SILVA et al., 2016]. A absorção presente na região de  $1430\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação angular do CH<sub>3</sub> e na região de  $1196\text{ cm}^{-1}$  indicado pela deformação axial C-O, presentes nos espectros de éster metílico e bio-óleo do éster metílico. Pode-se observar que a banda de absorção em  $1745,5\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao grupo carbonila (C=O) e as bandas em 1455 e atribuídas à deformação angular do CH<sub>3</sub>. A absorções na região de  $1172\text{ cm}^{-1}$  pode ser referente a deformação O-CH<sub>3</sub>. Para o éster metílico (ésteres) surge a banda em  $1030\text{ cm}^{-1}$ . A ausência de uma adsorção larga na região entre  $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  indicam que o óleo e o éster metílico não apresentam umidade, confirmando a eficiência do processo de secagem.

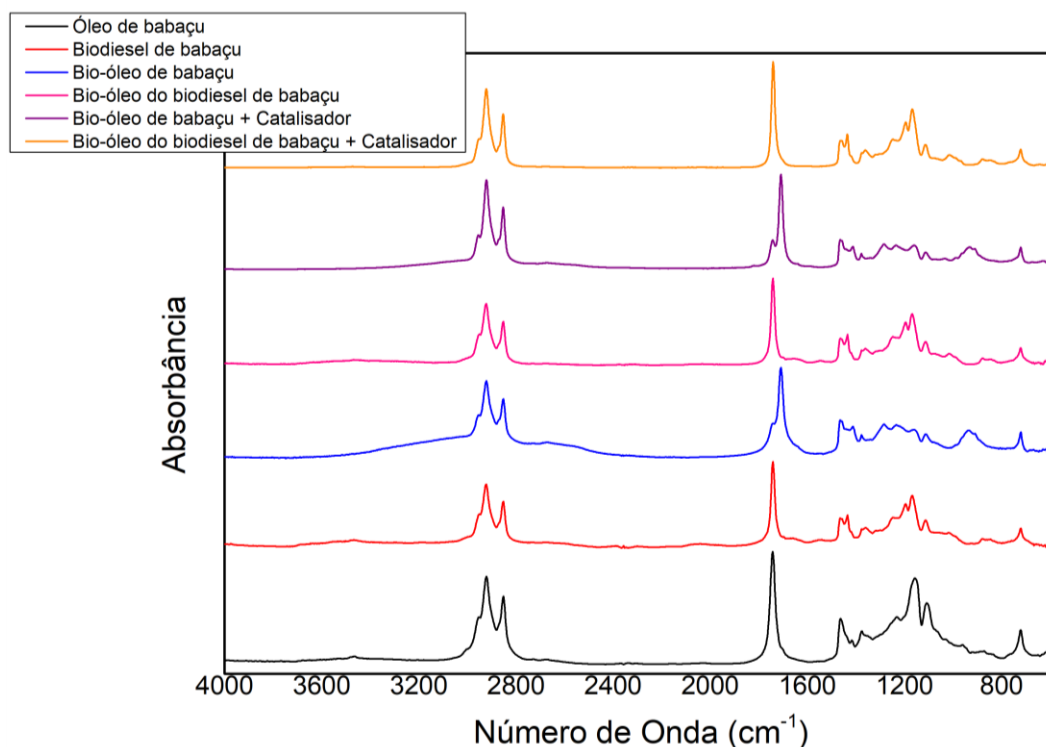


Figura 14 – Infravermelho por transformada de Fourier das amostras estudadas.

## 6.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curva TGA/DTG do óleo de babaçu mostrou uma única de massa de 97,8% , uma temperatura inicial de 249 °C, referentes à volatilização/evaporação dos ácidos graxos (triglicerídeos) que contituem a matéria-prima. As temperaturas iniciais da decomposição térmica dos biodieseis (ésteres) são bem inferiores à temperatura inicial de decomposição térmica do óleo, em torno de 40 °C. Para as curvas TGA/DTG do éster metílico de babaçu observaram-se claramente duas etapas de decomposição, a primeira referente à volatilização/decomposição dos ésteres metílicos (94,47%) com início em 41 °C, que constituem o éster metílico, e a segunda a volatilização/decomposição dos triglicerídeos não convertidos (3,51%). Para o Bio-óleo de babaçu foram observadas duas perdas de massas, a primeira de 89,85% que pode ser atribuída a decomposição do ácido láurico (componente majoritário do óleo de babaçu) e a segunda de 8,09% à volatilização/evaporação dos ácidos graxos. Para o bio-óleo do éster metílico é observada uma única perda de massa de 97,06%, exemplificados nas figuras 15 e 16. Ao adicionar o catalisador de paládio suportado em carvão ao óleo de babaçu, houve um indicativo de redução de energia no processo, já que a perda de massa se deu início a uma temperatura menor (182 °C) que a obtida apenas pelo óleo,

em contrapartida, houve uma maior produção de coque e resíduo (7,86%) gerado pela adição do catalisador. No caso da adição do catalisador ao éster metílico de babaçu sua primeira perda de massa iniciou a 31 °C e a segunda iniciando em 227 °C, acelerando a primeira perda e reduzindo a temperatura que seria usada no processo.

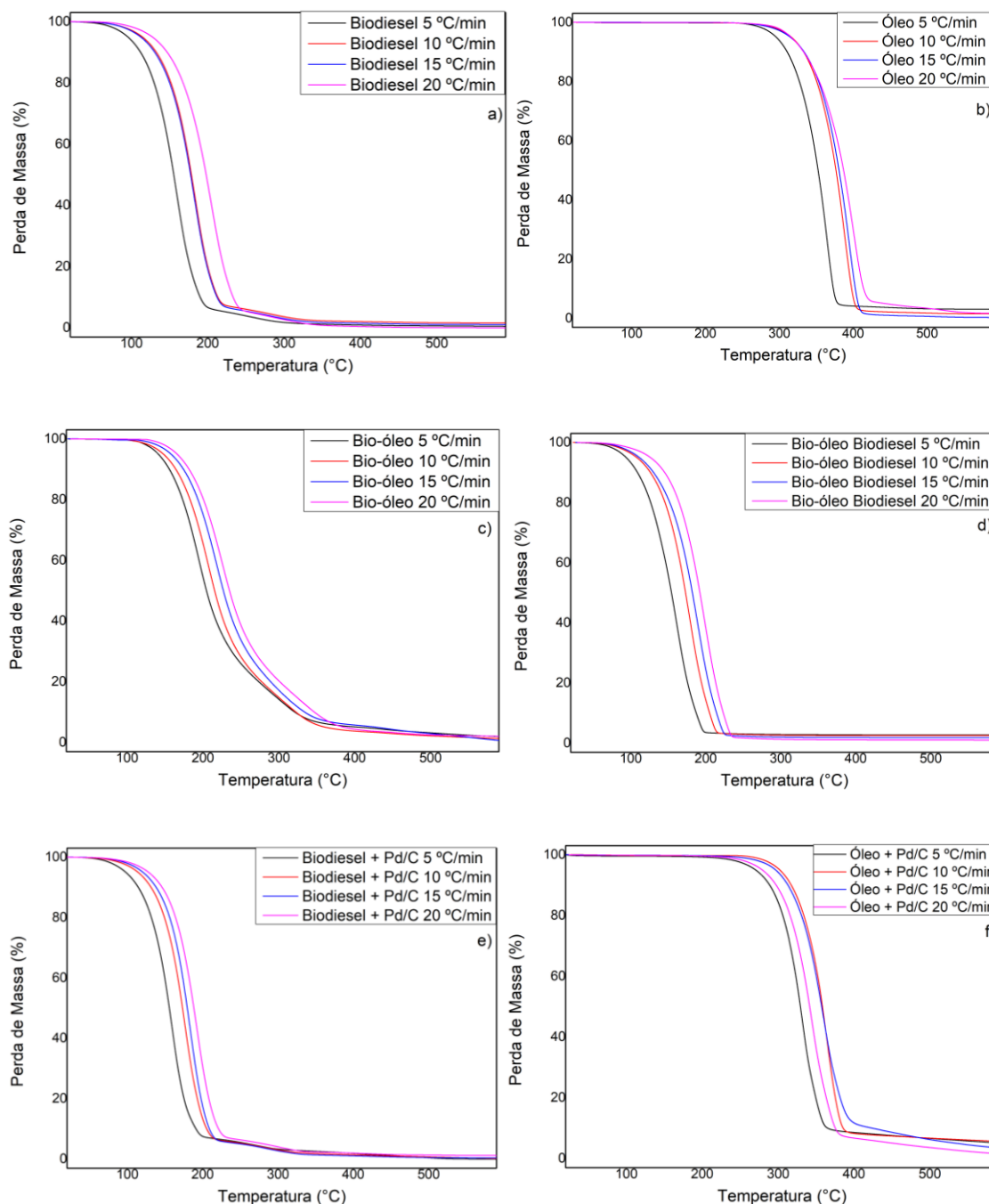


Figura 15 – TGA das amostras: a) Éster metílico de Babaçu; b) Óleo de Babaçu; c) Bio-óleo do Óleo de Babaçu; d) Bio-óleo do Éster metílico de Babaçu; e) Éster metílico de Babaçu com catalisador; f) Óleo de Babaçu com catalisador.

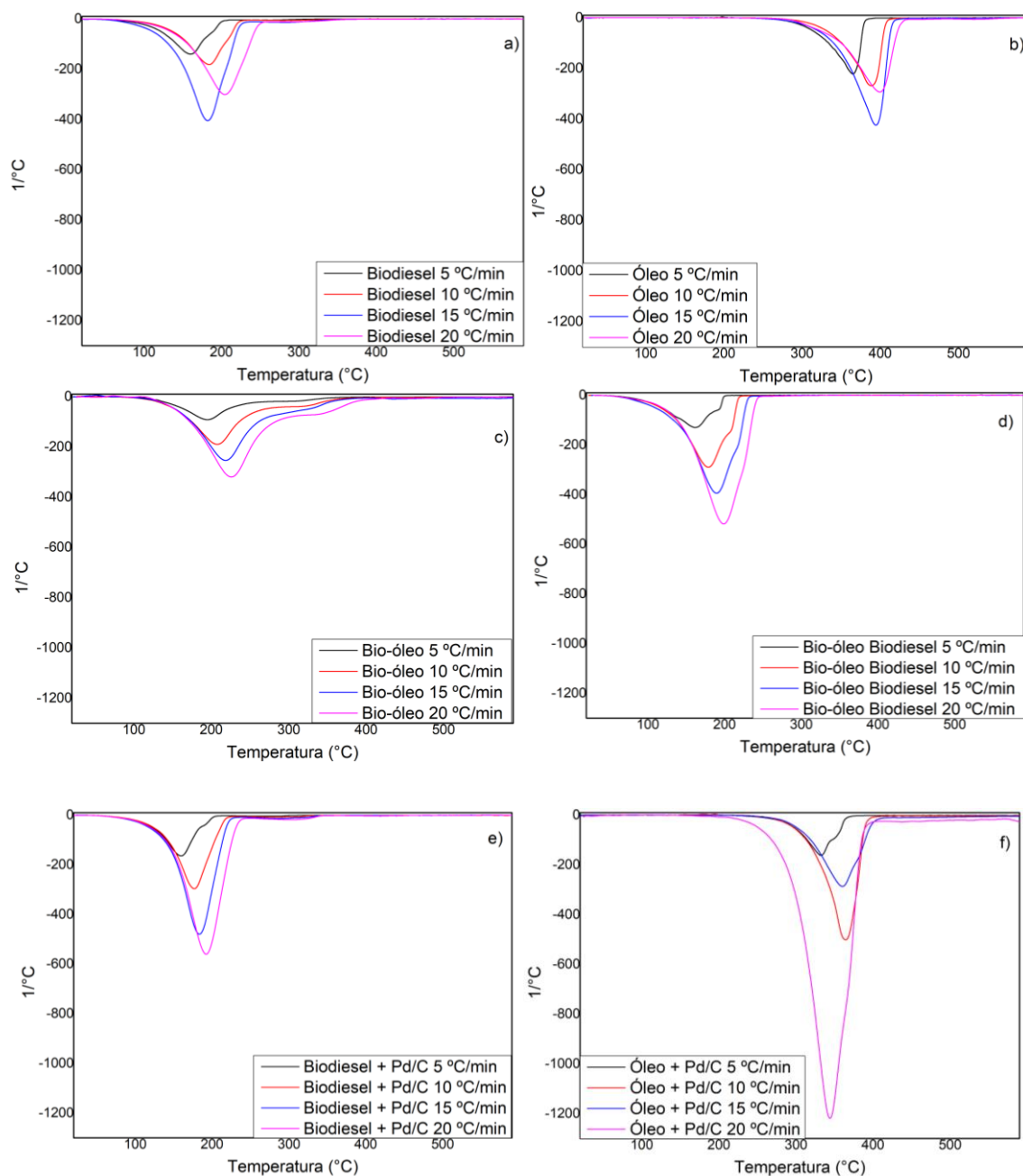


Figura 16 – DTG das amostras: a) Éster metílico de Babaçu; b) Óleo de Babaçu; c) Bio-óleo do Óleo de Babaçu; d) Bio-óleo do Éster metílico de Babaçu; e) Éster metílico de Babaçu com catalisador; f) Óleo de Babaçu com catalisador.

## 6.6. ESTUDO CINÉTICO

A partir da termogravimetria é possível encontrar os parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem da reação), de processos termicamente simulados, como volatilização. Com os parâmetros cinéticos, é possível obter os parâmetros termodinâmicos através de fórmulas matemáticas. Quanto menor o

ponto de ebulição do éster etílico, maior a volatilidade e menor a energia de ativação [OLIVEIRA et al., 2013].

Os dados cinéticos foram determinados por plotagem de perda de massa versus temperatura de quatro curvas TGA com diferentes rampas de aquecimento.

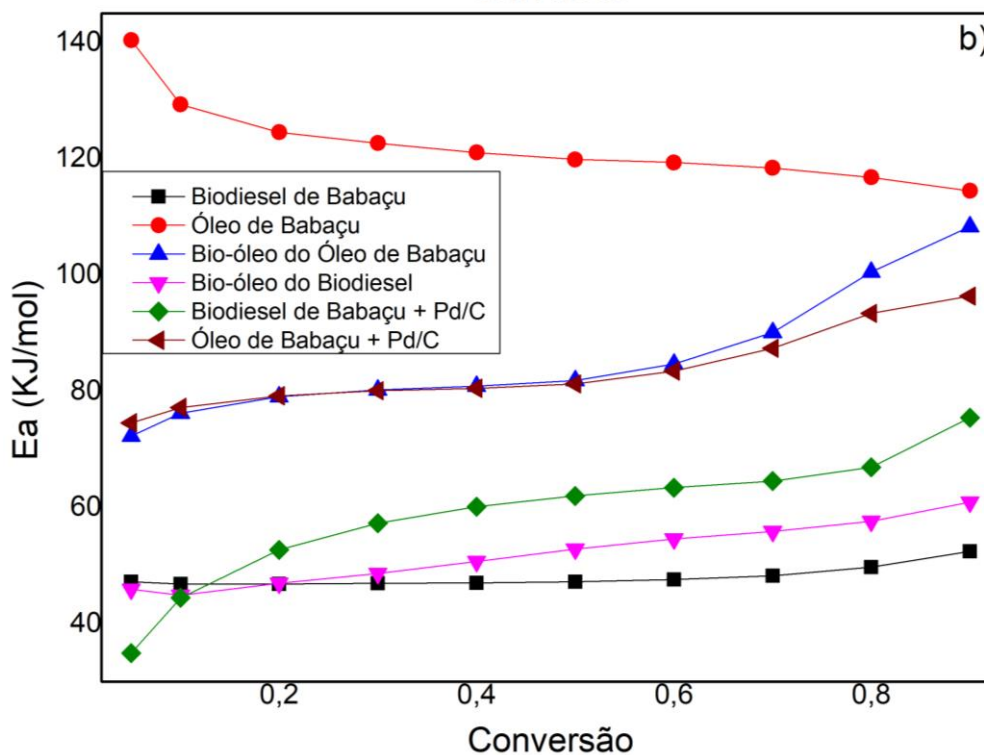
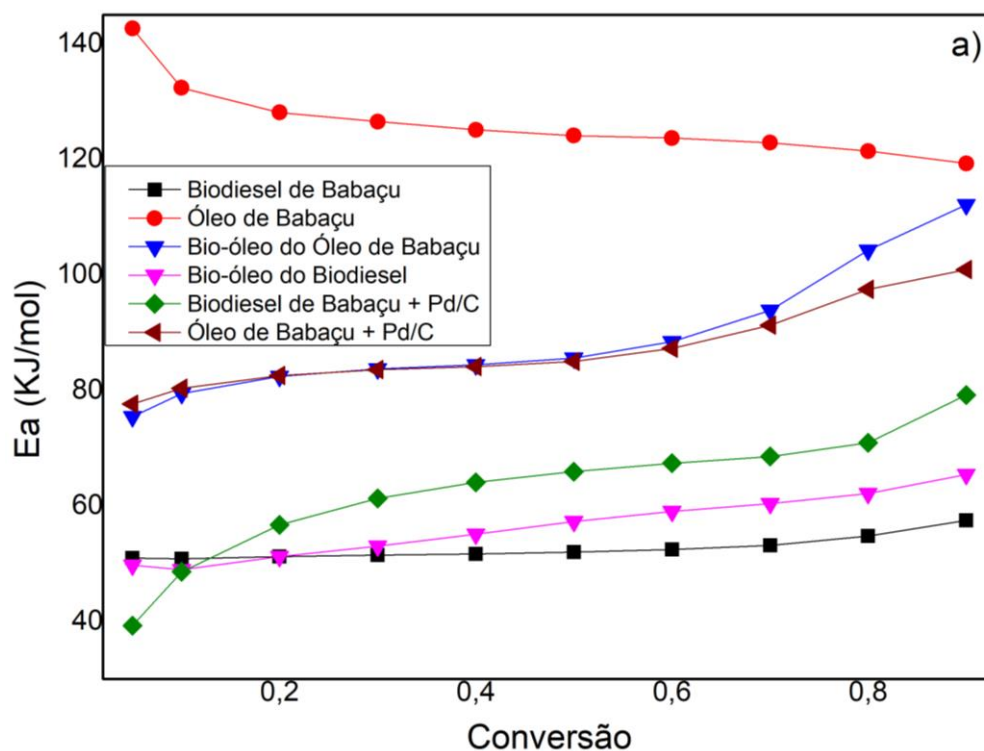


Figura 17 - Curvas de Energia de Ativação para os processos de degradação térmica e termocatalítica do óleo de babaçu utilizando os métodos: a) FWO; b) KAS.

Os valores para  $E_a$  variaram de 50,96-57,47 KJ/mol para o éster metílico de babaçu, 142,61-119,27 KJ/mol para o óleo de babaçu, 75,42-112,11 KJ/mol para o bio-óleo do óleo de babaçu, 49,69-65,39 KJ/mol para o bio-óleo do éster metílico de babaçu, 39,22-79,18 KJ/mol para o éster metílico de babaçu com catalisador e 77,59-100,88 KJ/mol para o óleo de babaçu com catalisador, para o método FWO de acordo com a figura 17-a) e tabela 9.

Tabela 9 - Valores de energia de ativação para os processos de degradação térmica e termocatalítica pelo método FWO.

Conversão	Éster metílico	Óleo	Bio-óleo	Bio-óleo Éster metílico	Éster metílico + Pd/C	Óleo + Pd/C
0,05	50,95727	142,6081	75,41698	49,68727	39,22391	77,58988
0,1	50,82368	132,33238	79,41266	48,94053	48,55469	80,34426
0,2	51,17873	128,07486	82,37629	51,23282	56,70683	82,54774
0,3	51,44175	126,49036	83,7069	53,01241	61,25574	83,57276
0,4	51,66598	125,06712	84,42889	55,08685	64,02214	84,09656
0,5	51,97247	124,06685	85,54237	57,25775	65,90529	84,9627
0,6	52,44112	123,66354	88,41778	58,98565	67,35856	87,25881
0,7	53,13708	122,85309	93,82464	60,35302	68,52919	91,24661
0,8	54,75106	121,38909	104,21193	62,12934	70,91903	97,46864
0,9	57,46632	119,26915	112,10654	65,38841	79,18274	100,87678

Os valores para  $E_a$  variaram de 47,21-52,43 KJ/mol para o éster metílico de babaçu, 140,37-114,45 KJ/mol para o óleo de babaçu, 72,24-108,28 KJ/mol para o bio-óleo do óleo de babaçu, 45,91-60,89 KJ/mol para o bio-óleo do éster metílico de babaçu, 34,94-75,42 KJ/mol para o éster metílico de babaçu com catalisador e 74,54-96,32 KJ/mol para o óleo de babaçu com catalisador, para o método KAS de acordo com a figura 17-b) e tabela 10.

Tabela 10 - Valores de energia de ativação para os processos de degradação térmica e termocatalítica pelo método KAS.

<b>Conversão</b>	<b>Éster metílico</b>	<b>Óleo</b>	<b>Bio-óleo</b>	<b>Bio-óleo Éster metílico</b>	<b>Éster metílico + Pd/C</b>	<b>Óleo + Pd/C</b>
0,05	47,21461	140,3686	72,24498	45,91149	34,94404	74,53607
0,1	46,77806	129,30138	76,20008	44,84533	44,42593	77,18284
0,2	46,80858	124,52655	79,01725	46,95625	52,68592	79,19816
0,3	46,91378	122,66572	80,21295	48,6392	57,29185	80,07128
0,4	47,01276	121,03145	80,81804	50,68385	60,08365	80,46732
0,5	47,21076	119,85777	81,82634	52,83971	61,95752	81,21456
0,6	47,59004	119,33048	84,65441	54,54292	63,38887	83,43133
0,7	48,21536	118,3942	90,07397	55,87835	64,52895	87,354
0,8	49,7415	116,76747	100,51218	57,62079	66,91931	93,36316
0,9	52,43108	114,44959	108,27613	60,89486	75,42247	96,31869

Baixas faixas de energia de ativação indicam a formação de um menor número de compostos oxigenados, como pode ser verificado na figura 17 e tabelas 9 e 10, as misturas que continham o catalisador iniciaram com as menores  $E_a$  para as taxas de conversão de 5%.

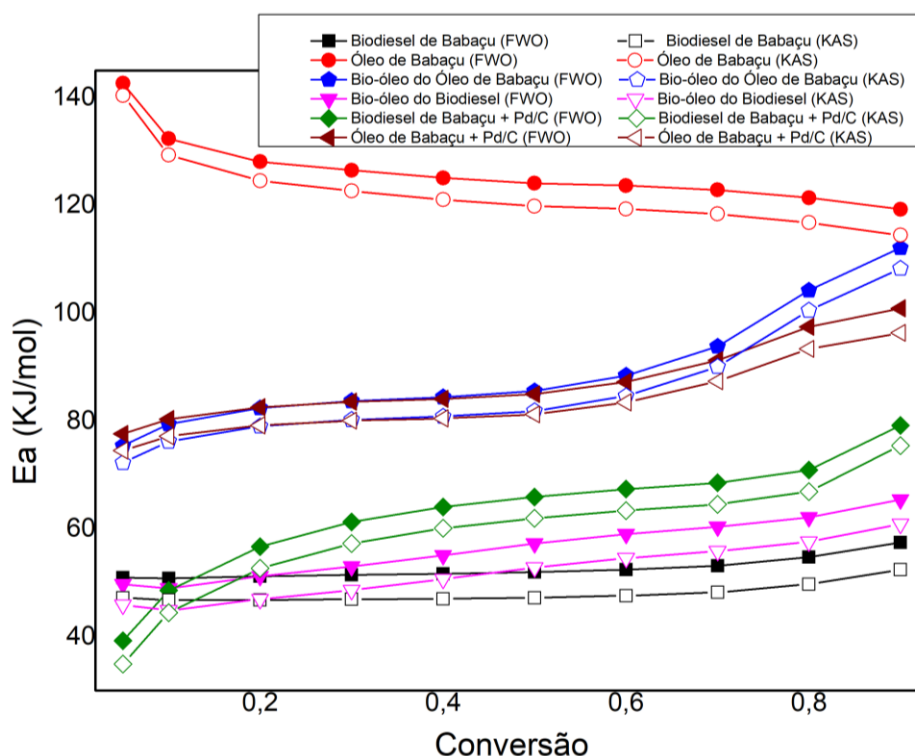


Figura 18 - Comparação das curvas de Energia de Ativação para os processos de degradação térmica e termocatalítica utilizando os métodos FWO e KAS.

Em comparação as diferentes amostras e métodos trabalhados, conforme a figura 18, o éster metílico de babaçu apresentou as menores faixas de energia de ativação (50,96-57,47 KJ/mol para o método FWO e 47,21-52,43 KJ/mol para o método KAS), podendo ser considerado o melhor bioproduto para o processo de pirólise, que requer baixas energias para a transformação da biomassa [FERREIRA, 2012]. A semelhança no sentido dos valores de Ea ao longo em função da degradação térmica ocorre das características presentes nas amostras [AQUINO, 2010]. Para os perfis do éster metílico de babaçu, bio-óleo do óleo de babaçu, bio-óleo do éster metílico de babaçu, éster metílico de babaçu com catalisador e óleo de babaçu com catalisador, com o incremento da conversão existe um incremento gradual dos valores da energia de ativação para os dois métodos. O comportamento da energia, Ea necessária pelas moléculas do éster metílico começa a ser praticamente constante para conversões de 5 a 90% [NAVARRO, 2015]. Na figura abaixo (Figura 19) que demonstra a relação entre a taxa de conversão e a temperatura, variando entre 0 e 100% na conversão e de 0 a 450 °C na temperatura, sendo um indicativo de em qual temperatura podemos obter uma maior taxa de conversão.

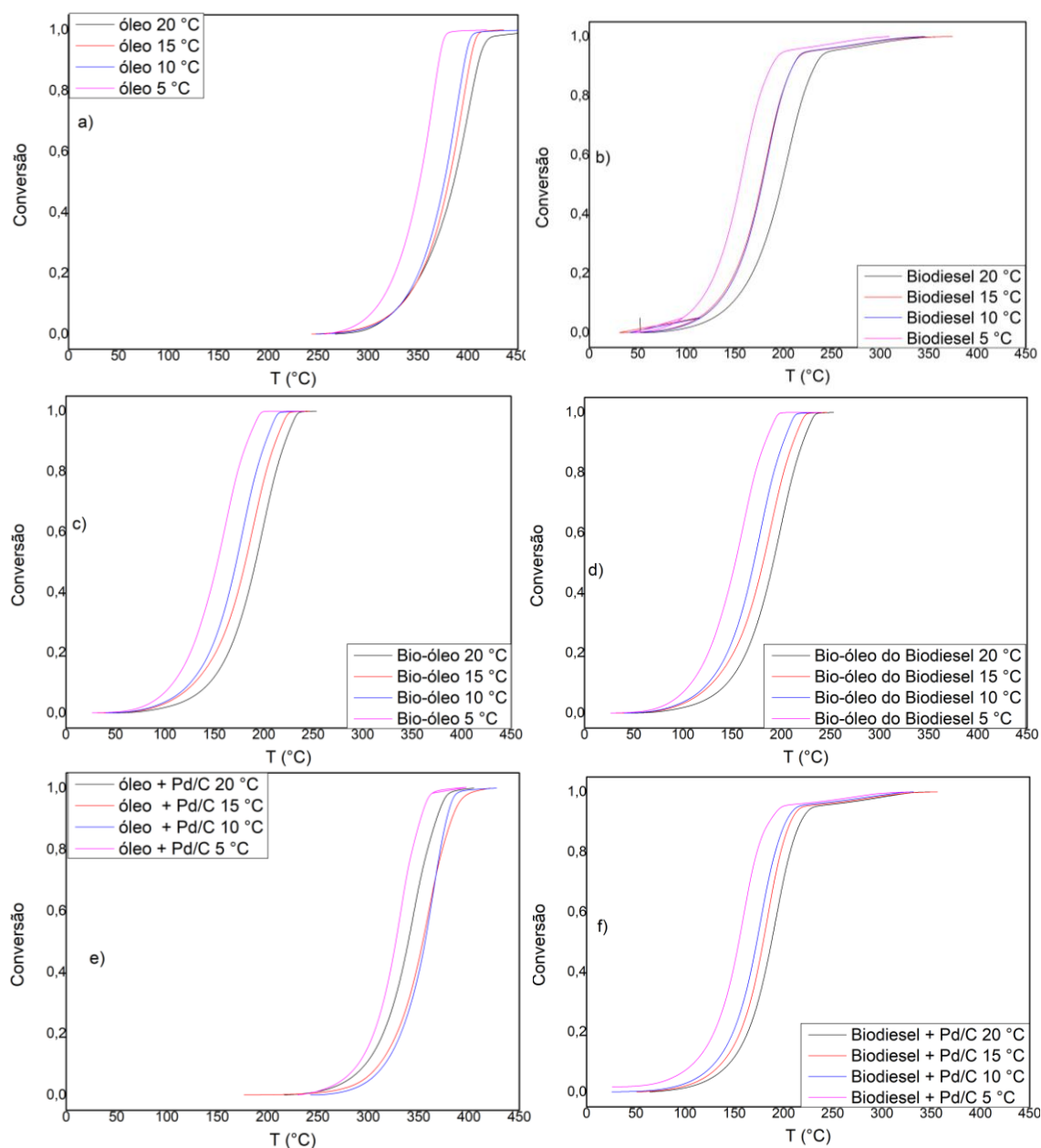


Figura 19 – Relação entre temperatura e conversão: a) Óleo de Babaçu; b) Éster metílico de Babaçu; c) Bio-óleo do Óleo de Babaçu; d) Bio-óleo do Éster metílico de Babaçu; e) Óleo de Babaçu com catalisador; f) Éster metílico de Babaçu com catalisador.

Através do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) podemos determinar a confiabilidade dos métodos estudados, quanto mais próximo o coeficiente for de 1 mais confiável é o método. De acordo com a figura 20 e os valores apresentados nas tabelas 11 e 12, a inserção do catalisador ao óleo de babaçu e ao éster metílico de babaçu fez com que os valores obtidos para o  $R^2$  fossem cada vez mais próximos da linha de base.

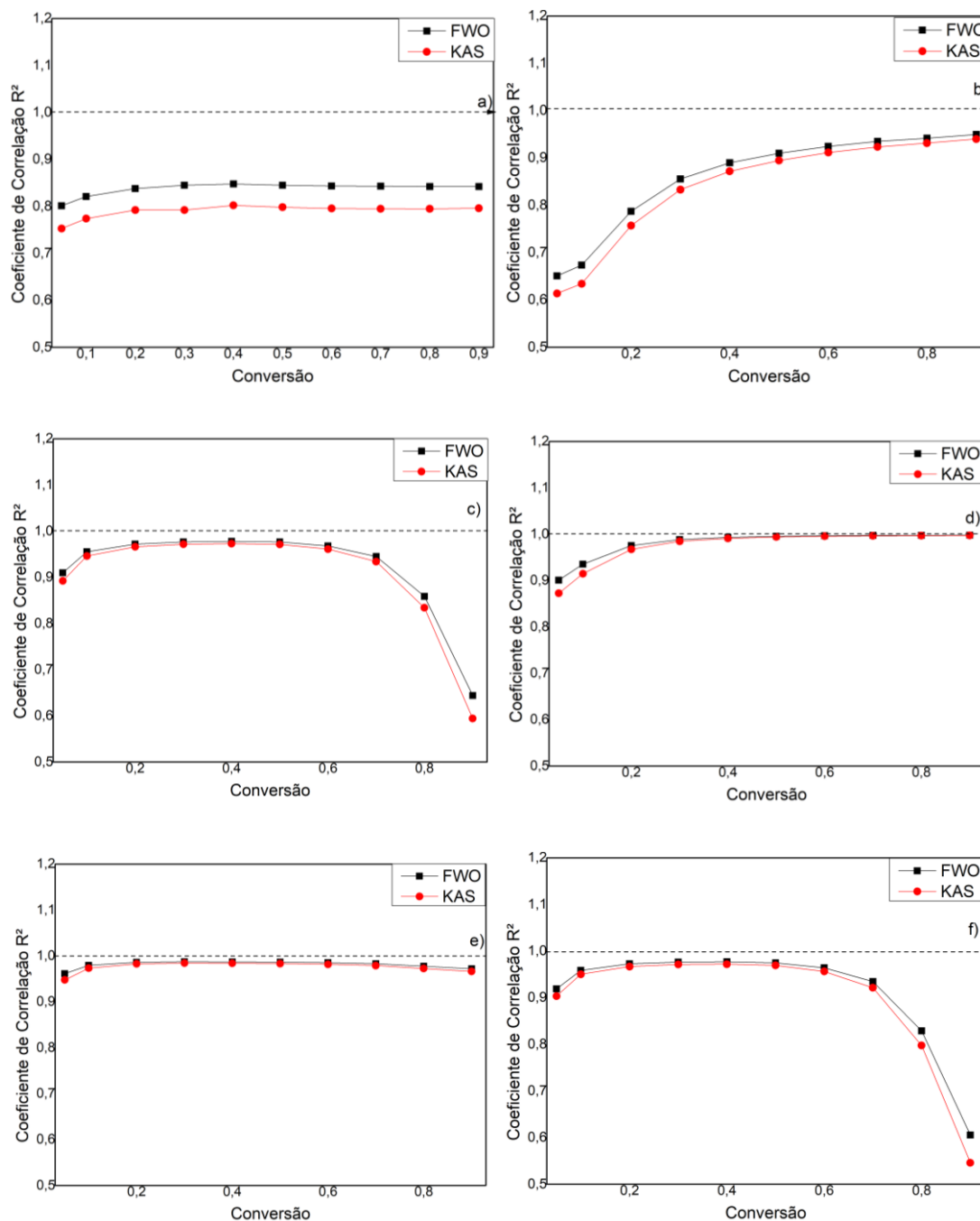


Figura 20 - Coeficiente de correlação em relação à conversão do: a) Éster metílico de Babaçu; b) Óleo de Babaçu; c) Bio-óleo do Óleo de Babaçu; d) Bio-óleo do Éster metílico de Babaçu; e) Éster metílico de Babaçu com catalisador; f) Óleo de Babaçu com catalisador.

As amostras de bio-óleo do óleo de babaçu, bio-óleo do éster metílico de babaçu, éster metílico de babaçu com catalisador e o óleo de babaçu com catalisador

entre 5 e 70% de conversão apresentaram valores de  $R^2$  acima de 0,9 demonstrando uma adaptação satisfatória dos modelos ao processo.

Apesar dos modelos apresentarem comportamentos semelhantes, o modelo FWO apresentou valores de  $R^2$  maiores que o modelo KAS, podendo ser indicativo do qual método se adequa as amostras estudadas.

Tabela 11 - Coeficiente de Correlação em relação à conversão utilizando o método FWO.

<b>Conversão</b>	<b>Éster metílico</b>	<b>Óleo</b>	<b>Bio-óleo</b>	<b>Bio-óleo Éster metílico</b>	<b>Éster metílico + Pd/C</b>	<b>Óleo + Pd/C</b>
0,05	0,8014	0,65057	0,90987	0,9006	0,96118	0,9189
0,1	0,82103	0,67331	0,95531	0,93513	0,97917	0,95849
0,2	0,83772	0,78723	0,97199	0,97199	0,98616	0,97249
0,3	0,84495	0,8554	0,97661	0,97661	0,98717	0,97623
0,4	0,84747	0,88977	0,97783	0,97783	0,98681	0,97689
0,5	0,845	0,9098	0,97647	0,97647	0,98636	0,97474
0,6	0,84313	0,92448	0,96808	0,96808	0,98516	0,96411
0,7	0,84274	0,93479	0,94504	0,94504	0,98183	0,93464
0,8	0,84208	0,94174	0,85855	0,85855	0,97753	0,8287
0,9	0,84224	0,94949	0,64384	0,64384	0,97206	0,60543

Tabela 12 - Coeficiente de Correlação em relação à conversão utilizando o método KAS.

<b>Conversão</b>	<b>Éster metílico</b>	<b>Óleo</b>	<b>Bio-óleo</b>	<b>Bio-óleo Éster metílico</b>	<b>Éster metílico + Pd/C</b>	<b>Óleo + Pd/C</b>
0,05	0,75287	0,61368	0,89212	0,87253	0,94758	0,9033
0,1	0,77387	0,63405	0,9462	0,9148	0,97317	0,95011
0,2	0,79208	0,757	0,96609	0,96727	0,98267	0,9667
0,3	0,79978	0,83298	0,97157	0,98471	0,98409	0,9711
0,4	0,80204	0,87179	0,97296	0,99079	0,9837	0,9718

---

0,5	0,79826	0,89457	0,97127	0,99405	0,98314	0,96913
0,6	0,7955	0,91143	0,96122	0,99563	0,98166	0,95632
0,7	0,7949	0,92328	0,93398	0,99638	0,97876	0,92119
0,8	0,79464	0,93119	0,83402	0,99669	0,97228	0,79749
0,9	0,79612	0,94003	0,59424	0,99714	0,96598	0,54594

---

---

## **Capítulo 7**

### **Conclusão**

---

## 7. CONCLUSÃO

Através das análises de massa específica e viscosidade cinemática, ficaram evidenciadas que o éster metílico de babaçu obtido pela reação de transesterificação via catálise homogênea está dentro dos limites de sua especificação, conforme o regulamento técnico ANP n° 7.

O índice de acidez para as quatro amostras analisadas evidenciou o óleo de babaçu foi o que apresentou um menor índice em torno de 0,06; enquanto que o produto de sua pirólise apresentou acidez elevada (19,9), devido a sua composição rica em compostos altamente oxigenados.

Na análise de infravermelho por transformada de Fourier foi possível observar as bandas características de ésteres e ácidos graxos presentes nas amostras estudadas.

O uso do catalisador Pd/C é considerada uma ferramenta viável e efetiva para os processos de dexogenação. Sua aplicação na análise termogravimétrica foi considerada eficaz, já que houve redução temperatura inicial da degradação ao ser adicionado ao processo, ou seja, a velocidade máxima da reação ocorreu a uma temperatura mais baixa. Portanto, se considerarmos o potencial do babaçu devido a sua composição química e a eficiente desoxigenação do catalisador relatada por diversos autores na literatura, teremos um produto com um elevado potencial na obtenção de biocombustíveis.

O modelo cinético FWO apresentou valores para  $R^2$  maiores que o obtido pelo modelo KAS em todas as amostras, sendo esse modelo o que se adequa melhor a metodologia trabalhada. As amostras de bio-óleo do óleo de babaçu, bio-óleo do éster metílico de babaçu, éster metílico de babaçu com catalisador e o óleo de babaçu com catalisador entre 5 e 70% de conversão apresentaram valores de  $R^2$  acima de 0,9 demonstrando uma adaptação satisfatória dos modelos ao processo.

As amostras provenientes do éster metílico de babaçu foram as que apresentaram resultados mais satisfatórios para as diferentes técnicas analisadas, confirmando o seu potencial como biocombustível.

---

## **Capítulo 8**

### **Referências**

---

## 8. REFERÊNCIAS

ABRAMOVAY, R. Biocombustíveis, a energia da controvérsia. Editora Senac São Paulo, 2009.

ALVES, J. L. F.; SILVA, J. C. G.; FILHO, V. F. S.; ALVES, R. F.; GALDINO, W. V. A.; ANDERSEN, S. L. F.; SENA, R. F. Determination of the Bioenergy Potential of Brazilian Pine-Fruit Shell via Pyrolysis Kinetics, Thermodynamic Study, and Evolved Gas Analysis. *BioEnergy Research*, v. 12, p. 168-183, 2019.

AL-SALEM, S. M.; ANTELAVA, A.; CONSTATINOU, A.; MANOS, G.; DUTTA, A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*, v. 197, p. 177-198, 2017.

<http://www.anac.gov.br/> < disponível em 15/10/2019 >.

ANAND, M.; FAROOQUI, S. A.; SINGH, J.; SINGH, H.; SINHA, A. K. Mechanistic in-operando FT-IR studies for hydroprocessing of triglycerides. *Catalysis Today*, v. 309, p. 11-17, 2018.

<http://.anp.gov.br/> < disponível em 15/08/2019 >.

ANSARI, K. B.; GAIKAR, V. G. Pressmud as an Alternate Resource for Hydrocarbons and Chemicals by Thermal Pyrolysis. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 53, p. 1878-1889, 2014.

AQUINO, F. M. Síntese, caracterização e cinética da decomposição térmica dos materiais cerâmicos  $PrMO_3$  (M=Ni ou Co), 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Natal - RN.

ARAÚJO, A. M de M. Conversão térmica e termocatalítica à baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção de bioóleo, 2012. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Petróleo. Natal - RN.

ARAÚJO, A. M. de M.; LIMA, R. de O.; GONDIM, A. D.; DINIZ, J.; SOUZA, L. D.; ARAUJO, A. S. Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AlMCM-41. *Renewable Energy*, v. 101, p. 900-906, 2017.

ARAÚJO, P. H. M. Obtenção de Bioquerosene de Aviação “Drop in” por Pirólise Rápida e Desoxigenação Catalítica a partir do Licuri (*Syagrus coronata*), 2014. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Química. João Pessoa - PB.

AYODEJI, S. O.; ONI, T. O. Thermal pyrolysis production of liquid fuel from a mixture of polyethylene terephthalate and polystyrene. *Heat Transfer-Asian Research*, v. 48, p. 1648-1663, 2019.

BJELIĆ, A.; GRILC, M.; HUŠ, M.; LIKOZAR, B. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships. *Chemical Engineering Journal*, v. 359, p. 305-320, 2019.

BLAKEY, S.; RYE, L.; WILSON, C. W. Aviation gas turbine alternative fuels: A review. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 33, p. 2863-2885, 2011.

CHEN, G.; CHEN, G.; LI, Y.; WU, W. A study of thermal pyrolysis for castor meal using the Taguchi method. *Energy*, v. 71, p. 62-70, 2014.

CHEN, J.; LEE, Y. Optimization of the transesterification reaction of microalgal *Monoraphidium* sp. *Renewable Energy*, v. 129, p. 717-723, 2018.

CHEW, J.; DOSHI, V.; YOUNG, S.; BHATTACHARYA, S. Kinetic study of torrefaction of oil palm shell, mesocarp and empty fruit bunch. *Journal of Therm Analysis and Calorimetry*, v. 126, p. 709-715, 2016.

CHOI, I.; HWANG, K.; CHOI, H.; LEE, J. Catalytic deoxygenation of waste soybean oil over hybrid catalyst for production of bio-jet fuel: in situ supply of hydrogen by aqueous-phase reforming (APR) of glycerol. *Research on Chemical Intermediates*, v. 44, p. 3713-3722, 2018.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. Biomassa para energia. Editora Unicamp, 2011.

DAS, A. M.; HAZARIKA, M. P.; GOSWAMI, M.; YADAV, A.; PRADIP, K. Extraction of cellulose from agricultural waste using Montmorillonite K-10/LiOH and its conversion to renewable energy: Biofuel by using *Myrothecium gramineum*. *Carbohydrate Polymers*, v. 141, p. 20-27, 2016.

DILKS, R. T.; MONETTE, F.; GAUS, M. The major parameters on biomass pyrolysis for hyperaccumulative plants e A review. *Chemosphere*, v. 146, p. 385-395, 2016.

DOMÍNGUEZ-BARROSO, M. V.; HERRERA, C.; LARRUBIA, M. A.; ALEMANY, L. J. Diesel oil-like hydrocarbon production from vegetable oil in a single process over Pt-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/C combined catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 148, p. 110-116, 2016.

<http://epe.gov.br/> <disponível em 25/09/2019>.

ESPINOSA-GONZALEZ, I.; ASOMANING, J.; MUSSONE, P.; BRESSLER, D. C. Two-step thermal conversion of oleaginous microalgae into renewable hydrocarbons. *Bioresource Technology*, v. 158, p. 91-97, 2014.

FARIAS, A. F. F.; CONCEIÇÃO, M. M.; CAVALCANTI, E. H. S.; MELO, M. A. R.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Analysis of soybean biodiesel additive with different formulations of oils and fats. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 123, p. 2121-2127, 2016.

FERNANDES, J. S. Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis, 2011. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Química. João Pessoa - PB.

FERREIRA, R. A. R. Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise automática da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria, 2012. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Uberlândia - MG.

GANESHAN, G.; SHADANGI, K. P.; MOHANTY, K. Degradation kinetic study of pyrolysis and co-pyrolysis of biomass with polyethylene terephthalate (PET) using Coats–Redfern method. *Journal of Therm Analysis and Calorimetry*, v. 131, p. 1803-1816, 2018.

GAO, W.; CHEN, K.; ZENG, J.; XU, J.; WANG, B. Thermal pyrolysis characteristics of macroalgae *Cladophora glomerata*. *Bioresource Technology*, v. 243, p. 212-217, 2017.

GHAZALI, W. N. M. W; MAMAT, R.; MASJUKI, H. H.; NAJAFI, G. Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 51, p. 585-602, 2015.

GOLDEMBERG, J.; PALETTA, F. C. *Série energia e sustentabilidade - energias renováveis*. Blucher, 2012.

GRASSI, M. C. B.; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of Biofuels. *Industrial Crops & Products*, v. 129, p. 201-205, 2019.

GROSSO-GIORDANO, N. A.; EATON, T. R.; BO, Z.; YACOB, S.; YANG, C.; NOTESTEIN, J. M. Silica support modifications to enhance Pd-catalyzed deoxygenation of stearic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 192, p. 93-100, 2016.

HAN, Y.; GHOLIZADEH, M.; TRAN, C.; KALIAGUINE, S.; LI, C. OLARTE, M.; GARCIA-PEREZ, M. Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review. *Fuel Processing Technology*, v. 195, p. 106-140, 2019.

HUANG, Y.; WEI, L.; ZHAO, X.; CHENG, S.; JULSON, J.; CAO, Y.; GU, Z. Upgrading pine sawdust pyrolysis oil to green biofuels by HDO over zinc-assisted Pd/C catalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 115, p. 8-16, 2016.

IRAOLA-ARREGUI, I.; GRYP, P. V. D.; GÖRGENS, J. F. A review on the demineralisation of pre- and post-pyrolysis biomass and tyre wastes. *Waste Management*, v. 79, p. 667-688, 2018.

KIM, T., OH, S.; KIM, J.; CHOI, I.; CHOI, J. W. Study on the hydrodeoxygenative upgrading of crude bio-oil produced from woody biomass by fast pyrolysis. *Energy*, v. 68, p. 437-443, 2014.

KIM, S. W. Prediction of product distribution in fine biomass pyrolysis in fluidized beds based on proximate analysis. *Bioresource Technology*, v. 175, p. 275-283, 2015.

KLEIN, B. C.; CHAGAS, M. F.; WATANABE, M. D. B.; BONOMI, A.; FILHO, R. M. Low carbon biofuels and the New Brazilian National Biofuel Policy (RenovaBio): A case study for sugarcane mills and integrated sugarcane-microalgae biorefineries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 115, p. 1-14, 2019.

KNOTHE, G; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de biodiesel*. Blucher, 2006.

KRAIEM, T.; HASSEN-TRABELSI, A. B.; NAOUI, S.; BELAYOUNI, H.; JEGUIRIM, M. Characterization of the liquid products obtained from Tunisian waste fish fats using the pyrolysis process. *Fuel Processing Technology*, v. 138, p. 404-412, 2015.

LAN, K.; SHANG, S.; GUO, C.; XIONG, T.; QIN, Z.; HE, W.; LI, J. Preparation of Fly Ash Nickel Catalyst and its Application in Catalytic Pyrolysis of Rice Straw for Syngas Production. *Bioresource Technology*, v. 14, p. 6983-7000, 2019.

LAZDOVICA, K.; LIEPINA, L.; KAMPARS, V. Comparative wheat straw catalytic pyrolysis in the presence of zeolites, Pt/C, and Pd/C by using TGA-FTIR method. *Fuel Processing Technology*, v. 138, p. 645-653, 2015.

LAZDOVICA, K.; LIEPINA, L.; KAMPARS, V. Catalytic pyrolysis of wheat bran for hydrocarbons production in the presence of zeolites and noble-metals by using TGA-FTIR method. *Bioresource Technology*, v. 207, p. 126-133, 2016.

LEI, Z.; WANG, S.; FU, H.; GAO, W.; WANG, B.; ZENG, J.; XU, J. Thermal pyrolysis characteristics and kinetics of hemicellulose isolated from *Camellia Oleifera* Shell. *Bioresource Technology*, v. 282, p. 228-235, 2019.

LEITE, A. D. *A energia do Brasil*. Campus, 2007.

LESTARI, S.; MAKI-ARVELA, S.; SIMAKOVA, I.; BELTRAMINI, J.; MAXLU, G. Q.; MURZIN, D.Y. Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid and Palmitic Acid in Semibatch Mode. *Catalysis Letters*, v.130, p. 48-51, 2009.

LIMA, P. S.; FERREIRA, L. A.; FREITAS, L. H.; RHEINHEIMER, M. W.; SOKOLOVICZ, Y. C. A.; SCHREKKER, H. S. Unsaturated Renewable Oil Transformation into Novel Biofuel Compositions via an Olefin Metathesis- Transesterification-Hydrogenation Sequence. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, p. 2266-2271, 2014.

LLAMAS, D. E. L. Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) para produção de biocombustível. 2013. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. Belém - PA., 2013.

LLAMAS, A.; AL-LAL, A.; HERNANDEZ, M.; LAPUERTA, M.; CANOIRA, L. Biokerosene from babassu and camelina oils: production and properties of their blends with fossil querosene. *Energy Fuels*, v. 26, p. 5968-5976, 2012.

MADSEN, A. T.; ROZMYSLOWICZ B.; SIMAKOVA, I L.; KILPIO, T.; LEINO, A.; KORDÁZ, K.; ERANEM, K.; MAKI-ARVELA, P.; MURZIN, D. Y. Step Changes and Deactivation Behavior in the Continuous Decarboxylation of Stearic Acid . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p.11049-58, 2011.

MAISANO, S.; URBANI, F.; MONDELLO, N.; CHIODO, V. Catalytic pyrolysis of Mediterranean sea plant for bio-oil production. *ScienceDirect*, v. 42, p. 28082-28092, 2017.

MALLICK, D.; PODDAR, M. K.; MAHANTA, P.; MOHOLKAR, V. S. Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, v. 261, p. 294-305, 2018.

MÄKI-ARVELA, P.; ROZMYSLOWICZ, B.; LESTARI, S.; SIMAKOVA, O.; ERANEM, K.; SALMI, T., MURZIN, D., Y. Catalytic Deoxygenation of Tall Oil Fatty Acid over Palladium Supported on Mesoporous Carbon. *Energy & Fuels*, v. 25 p. 2815-25, 2011.

MASAWAT, N.; ATONG, D.; SRICHAROENCHAikul, V. Thermo-kinetics and product analysis of the catalytic pyrolysis of Pongamia residual cake. *Journal of Environmental Management*, v. 242, p. 238-245, 2019.

MELLER, E.; GREEN, U.; AIZENSHTAT, Z.; SASSON, Y. Catalytic deoxygenation of castor oil over Pd/C for the production of cost effective biofuel. *Fuel*, v. 133, p. 89-95, 2014.

MENEZES, R. S. Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico, v. 1. Artcor gráfica e editora LTDA, 2016.

MISKOLCZI, N.; BUYONG, F.; ANGYAL, A.; WILLIAMS, P. T.; BARTHA, L. Two stages catalytic pyrolysis of refuse derived fuel: Production of biofuel via syncrude. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 8881-8890, 2010.

MOURA, C. V. R.; NERES, H. L. S.; LIMA, M. G.; MOURA, E. M.; MOITA NETO, J. M.; OLIVEIRA, J. E. LIMA, J. R. O.; STTOLIN, I. M.; ARAÚJO, E. C. E. Cr/Al Oxide as Solid Acid Catalyst to Afford Babassu Biodiesel. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 27, p. 515-525, 2016.

MORGAN JR., H. M.; BU, Q.; LIANG, J.; LIU, Y.; MAO, H.; SHI, A.; LEI, H.; RUAN, R. A review of catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass for value-added fuel and chemicals. *Bioresource Technology*, v. 230, p. 112-121, 2017.

NAVARRO, L. K. T. Determinação da cinética de pirólise do ouriço da castanha de sapucaia (*Lecythis pisonis*) por termogravimetria, 2015. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Campinas - SP.

NOGUEIRA JR., C. A.; FEITOSA, F. X.; FERNANDES, F. A. N.; SANTIAGO, R. S.; SANT'ANA, H. B. Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Babassu Biodiesel + Cotton Seed or Soybean Biodiesel at Different Temperatures. *Chemical Engineering Journal*, v. 55, p. 5305-5310, 2010.

OLIVEIRA, L. E.; GIORDANI, D. S.; PAIVA, E. M.; CASTRO, H. F.; SILVA, M. L. C. P. Kinetic and thermodynamic parameters of volatilization of biodiesel from

babassu, palm oil and mineral diesel by thermogravimetric analysis (TG). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 111, p. 155-160, 2013.

OLIVEIRA, V. F.; PARENTE JR., E. J. S.; CAVALCANTE JR., C. L.; LUNA, M. T. Short-chain esters enriched biofuel obtained from vegetable oil using molecular distillation. *The canadian journal of chemical engineering*, v. 96, p. 1071-1078, 2018.

OLIVEIRA, N. A.; MAZZALI, M. R.; FUKUMASUC, H.; GONÇALVES, C. B.; OLIVEIRA, A. L. Composition and physical properties of babassu seed (*Orbignya phalerata*) oil obtained by supercritical CO<sub>2</sub> extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 150, p. 21-29, 2019.

PROMDEE, K.; VITIDSANT, T. Applied Thermal Pyrolysis of Cogongrass in Twin Screw Reactor. *Thermal Engineering*, v. 61, p. 612-617, 2014.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; CÉSAR, A. A. S.; NAPOLI, A.; MELO, I. C. N. A.; SILVA, M. G. Babassu nut residues: potencial for bioenergy use in the North and Northeast of Brazil. *Springer plus*, v. 124, 2014.

RANUCCI, C. R.; ALVES, H. J.; MONTEIRO, M. B.; KUGELMEIER, C. L.; BARICCATTI, R. A.; OLIVEIRA, C. R.; SILVA, E. A. Potencial alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas* L.), babaçu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineenses*) as blends with Jet-A1 kerosene. *Journal of Cleaner Production*, v. 185, p. 860-869, 2018.

REIS, L. B.; FADIGAS, E. A. F. A.; CARVALHO, C. E. Energia, recursos naturais e a prática sustentável. Manole, 2012.

ROSILO-CALLE, F.; BAJAY, S.; ROTHMAN, H. O uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira. Editora Unicamp, 2008.

ROZMYSZOWICZ, B.; MÄKI-ARVELA, P.; TOKAREV, A.; LEINO, A.; ERÄNEN, K.; MURZIN, D. Y. Influence of Hydrogen in Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives over Pd/C. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 51, p. 8922-8927, 2012.

SABER, M.; NAKHSHINIEV, B.; YOSHIKAWA, K. A review of production and upgrading of algal bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 58, p. 918-930, 2016.

SANDHYA, R.; VELAVAN, R.; RAVICHANDRAN, J. Transesterification of waste cooking oil assisted by ultrasonication for biodiesel production from waste cooking oil using copper doped zinc oxide nanocatalyst. *Journal of the Balkan Tribological Association*, v. 24, p. 571-577, 2018.

SANTOS, N. A. Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*), 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós Graduação em Química. João Pessoa - PB.

SATYARTHI, J. K.; CHIRANJEEVI, T.; GOKAK, D. T.; VISWANATHAN, P. S. An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates. *Catalysis Science & Technology*, v. 3, p. 70-80, 2013.

SCALDAFERRI, C. A. Síntese de bio-hidrocarbonetos via catálise heterogênea para a produção de bioquerosene de aviação e diesel verde, 2019. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós Graduação em Química. Belo Horizonte – MG.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Green diesel production from upgrading of cashew nut shell liquid. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 111, p. 303-313, 2019.

SILVA, M. C. D.; SILVA, L. M.; SANTOS, N. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; SANTOS, A. O. Study of ethylic Babassu biodiesel properties at low temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, p. 363-367, 2011.

SILVA, L. N.; FORTES, I. C. P.; SOUSA, F. P.; PASA, V. M. D. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. *Fuel*, v. 164, p. 329-338, 2016.

SIMAKOVA, I.; SIMAKOVA, O.; MÄKI-ARVELA, P.; MURZIN, D. Y. Decarboxylation of fatty acids over Pd supported on mesoporous carbon. *Catalysis Today*, v. 150, p. 28-31, 2010.

SLOPIECKA, K.; BARTOCC, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy*, v. 97, p. 491-497, 2012.

SOUZA, L. M.; MENDES, P. A. S.; ARANDA, D. A. G. Assessing the current scenario of the Brazilian biojet Market. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 98, p. 426-438, 2018.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel. *Inovação*, 2015.

SUN, K.; SCHULZ, T. C.; THOMPSON, S. T.; LAMB, H. H. Catalytic deoxygenation of octanoic acid over silica- and carbon-supported palladium: Support effects and reaction pathways. *Catalysis Today*, v. 269, p. 93-102, 2016.

TEIXEIRA, G. A. A.; MAIA, A. S.; Rosenhaim, R.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G.; QUEIROZ, N. Thermo-oxidative decomposition of biodiesel samples obtained from mixtures of beef tallow, soybean oil, and babassu oil. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, p. 569-574, 2011.

VINHAL, J. O.; LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A. Analytical Pyrolysis of the kernal and oil of babaçu palm (*Orbignya phalerata*). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 107, p. 73-81, 2014.

VOLKOV, A.; GUSTAFSON, K. P. J.; TAI, C.; VERHO, O.; BÄCKVALL, J.; ADOLFSSON, H. Mild Deoxygenation of Aromatic Ketones and Aldehydes over Pd/C Using Polymethylhydrosiloxane as the Reducing Agent. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, p. 5122-5126, 2015.

WANG, W.; BAI, C.; THAPALIYA, N. The production of renewable transportation fuel through fed-batch and continuous deoxygenation of vegetable oil derived fatty acids over Pd/C catalyst. *International Journal of Energy Research*, v. 39, p. 1083-1093, 2015.

WANG, K.; ZHENG, Y.; ZHU, X.; BREWER, C. E.; BROWN, R. C. Ex-situ catalytic pyrolysis of wastewater sewage sludge – A micropyrolysis study. *Bioresource Technology*, v. 232, p.229-234, 2017.

YANG, Y.; LUO, Z.; LI, S.; LU, K.; WANG, W. Catalytic Pyrolysis of Hemicellulose to Produce Aromatic Hydrocarbons. *Bioresource Technology*, v. 14, p. 5816-5831, 2019.

YIN, C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. *Bioresource Technology*, v. 120, p. 273-284, 2012.

ZHANG, C.; DUAN, P.; XU, Y.; WANG, B.; WANG, F.; ZHANG, L. Catalytic upgrading of duckweed biocrude in subcritical water. *Bioresource Technology*, v. 166, p. 37-44, 2014.

ZHAO, C.; BRÜCK, T.; LERCHER, J. A. Catalytic deoxygenation of microalgae oil to green hydrocarbons. *Green Chemistry*, v. 15, p. 1720-1739, 2013.

ZHENG, Y.; TAO, L.; YANG, X.; HUANG, Y.; LIU, C.; GU, J.; ZHENG, Z. Effect of the Torrefaction Temperature on the Structural Properties and Pyrolysis Behavior of Biomass. *Bioresource Technology*, v. 12, p. 3425-3447, 2017.

---

## **Capítulo 9**

### **Anexos**

---

## 9. ANEXOS

### RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições,

Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008,

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

**Art. 1º** Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 3%, em volume, a partir de 1º de julho de 2008.

**(Nota)**

**Art. 2º** Para efeitos desta Resolução, define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou

para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

**Art. 3º** O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

**Art. 4º** Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m<sup>3</sup>, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m<sup>3</sup>, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório do próprio produtor ou contratado, os quais deverão ser inspecionados pela ANP.

§ 5º Os laboratórios contratados mencionados no parágrafo anterior deverão cadastrar-se junto à ANP, após inspeção da ANP, conforme protocolo indicado no sítio da ANP.

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: [cerbiodiesel@anp.gov.br](mailto:cerbiodiesel@anp.gov.br).

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

**Art. 5º** A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

**Art. 6º** A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos

serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

**Art. 7º** É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

**Art. 8º** A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

**Art. 9º** O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

**Art. 10.** Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

**Art. 11.** Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004.

**Art. 12.** Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

**Art. 13.** Fica revogada a Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

*HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA*

## **ANEXO**

### **REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008**

#### **1. Objetivo**

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

## 2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

### 2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital
NBR 14350	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14508	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio

NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção

## 2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

### 2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value

EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
<b>Aspecto</b>	-	<b>LII (1)</b>	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937

Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3087
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	- EN ISO 20846 EN ISO
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C máx	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio máx	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111

Estabilidade à oxidação a 110°C, h mín (2)	6	-	-	EN 14112 (10)
---	---	---	---	------------------

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
  - (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
  - (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
  - (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
  - (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
    - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
    - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
    - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
    - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
    - e) o resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
  - (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
  - (7) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
  - (8) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.