

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Winy Rêgo Cardoso



Isomerização de Óleo de Mamona para a Produção de
Biocombustíveis (Biodiesel e Hidrocarbonetos
Renováveis)

RIO DE JANEIRO

2023

Winy Rêgo Cardoso

ISOMERIZAÇÃO DE ÓLEO DE MAMONA PARA A PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS (BIODIESEL E HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Yordanka Reyes, D. Sc.
Germildo Muchave, D. Sc.

Rio de Janeiro

2023

CIP - Catalogação na Publicação

C268i Cardoso, Winny
Isomerização de Óleo de Mamona para a Produção de Biocombustíveis (Biodiesel e Hidrocarbonetos Renováveis) / Winny Cardoso. -- Rio de Janeiro, 2023.
61 f.

Orientadora: Yordanka Reyes.
Coorientador: Germildo Muchave.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

1. Biocombustíveis. 2. Isomerização. 3. Óleo de Mamona. 4. Hidrocarbonetos Renováveis. I. Reyes, Yordanka, orient. II. Muchave, Germildo, coorient. III. Título.

Winy Rêgo Cardoso

ISOMERIZAÇÃO DE ÓLEO DE MAMONA PARA A PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS (BIODIESEL E HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado em 17 de julho de 2023.

Yordanka Reyes, D. Sc., UFRJ

Germildo Muchave, D. Sc., UFRJ

Luana Barros Furtado, D. Sc., UFRJ

Gisel Chenard Diaz, D. Sc., UFRJ

Rio de Janeiro
2023

AGRADECIMENTOS

O encerramento de um ciclo proporciona muitas reflexões, de tal forma que não poderia terminar essa fase sem agradecer aqueles que contribuíram com esse processo.

Agradeço a minha família, por todo suporte e dedicação nos últimos anos. Aqui, agradeço especialmente ao meu avô, que sempre me incentivou a alcançar meus objetivos.

Agradeço a Universidade Federal do Rio de Janeiro, especialmente ao corpo docente da escola de química, pela oportunidade de formação nesse centro acadêmico e pelas e experiências enriquecedoras.

Agradeço a todos do Laboratório de Tecnologias Verdes – GreenTec/EQ/UFRJ, pela contribuição na minha formação e pelo conhecimento compartilhado. Tenho certeza que sou uma profissional mais qualificada depois dessa experiência.

Agradeço especialmente aos meus orientadores, Yordanka Reyes e Germildo Muchave, pela orientação dedicada, sem a qual não seria possível concluir esse trabalho.

Agradeço a meus amigos de graduação, que tornaram esse processo mais leve, me ajudando no aprendizado e compartilhando momentos e histórias que ficarão registrados eternamente na minha memória.

Agradeço aos meus amigos de fora do meio acadêmico, que sempre estiveram presentes, me apoiando e incentivando.

A todos vocês, serei eternamente grata.

RESUMO

CARDOSO, Winny; REYES, Yordanka; MUCHAVE, Germildo. **Isomerização de Óleo de Mamona para a Produção de Biocombustíveis (Biodiesel e Hidrocarbonetos Renováveis).** Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A crescente preocupação com os efeitos ambientais gerados pela queima de combustíveis fósseis deve provocar um crescimento da participação de combustíveis renováveis na matriz energética global, levando a um aumento na demanda de matérias-primas renováveis. Nesse sentido, pesquisas que utilizem matérias-primas vegetais que não compitam com alimentos, como é o caso do óleo de mamona, mostram-se relevantes. No entanto, existem limitações no uso desse óleo para a produção de biodiesel, relacionadas fundamentalmente com a elevada viscosidade. Visando o melhoramento das propriedades do óleo de mamona e consequentemente do biodiesel produzido, foi proposta a isomerização prévia do óleo, utilizando a zeólita CBV720 como catalisador. Os resultados indicam que o grau de isomerização atingiu valores satisfatórios, chegando a 57% na reação realizada a 320°C, durante 10 horas e com 3% de catalisador. Seguidamente, o óleo isomerizado foi esterificado e convertido em biodiesel para facilitar a identificação e quantificação dos produtos da reação de isomerização na forma de ésteres e para avaliar as propriedades físico-químicas do biocombustível produzido a partir do óleo modificado. Os resultados mostram que o biodiesel final se enquadra nas especificações técnicas. Por outro lado, como outros combustíveis alternativos vêm surgindo no contexto nacional, com destaque para o querosene de aviação alternativo e para o diesel verde, avaliou-se a produção de hidrocarbonetos renováveis a partir do óleo de mamona isomerizado. Para isso, foi proposto, sintetizado e caracterizado um catalisador de Re-Ni/Al₂O₃ para hidredesoxigenação da matéria-prima. Os resultados encontrados demonstraram um desempenho satisfatório do catalisador, com conversão completa do óleo, gerando hidrocarbonetos renováveis na faixa C9-C18, sendo 16,85% na faixa do querosene de aviação (C9-C15) e o restante na faixa do diesel verde (C16-C18).

Palavras-chave: Óleo de mamona. Isomerização. Biodiesel. Hidrocarbonetos renováveis.

ABSTRACT

CARDOSO, Winny; REYES, Yordanka; MUCHAVE, Germildo. **Isomerization of Castor Oil for the Production of Biofuels (Biodiesel and Renewable Hydrocarbons)**. Rio de Janeiro, 2023. Final Graduation Project (Chemical Engineering degree) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The growing concern about the environmental effects generated by burning fossil fuels should lead to an increase in the share of renewable fuels in the global energy market, leading to an increase in the demand for renewable feedstocks. In this sense, research using vegetable feedstocks that do not compete with food, such as castor oil, is relevant. However, there are limitations in using this oil to produce biodiesel, fundamentally related to its high viscosity. In order to improve the properties of castor oil and consequently of the produced biodiesel, a previous isomerization of the oil was proposed, using the zeolite CBV720 as a catalyst. The results indicate that the degree of isomerization reached satisfactory values, reaching 57% in the reaction at 320°C, for 10 hours and with 3% of catalyst. After isomerization, the isomerized oil was esterified and converted into biodiesel to facilitate the identification and quantification of the isomerization reaction products in the form of esters and to evaluate the physicochemical properties of the biofuel produced from the modified oil. The results show that the final biodiesel meets the technical specifications. On the other hand, renewable hydrocarbons from isomerized castor oil production were evaluated as alternative fuels appearing nationally, emphasizing alternative aviation kerosene and green diesel. For this, a Re-Ni/Al₂O₃ catalyst was proposed, synthesized, and characterized for hydrodeoxygenation of the feedstock. The results showed satisfactory performance of the catalyst, with complete oil conversion, generating renewable hydrocarbons in the C₉-C₁₈ range, with 16.85% in the kerosene fraction (C₉-C₁₅) and the rest in the green diesel range (C₁₆-C₁₈).

Keywords: Castor Oil. Isomerization. Biodiesel. Renewable Hydrocarbons.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Reação de Transesterificação.....	21
Figura 2: Reação de Esterificação	21
Figura 3: Estrutura Molecular do Ácido Ricinoleico	22
Figura 4: Mecanismo de Hidroisomerização de um Alcano Linear em Iso-alcano.	24
Figura 5: Reator Utilizado nas Reações de Isomerização e Hidrodesoxigenação.....	31
Figura 6: Equipamento Thermo Shaker Utilizado no Processo de Derivatização	32
Figura 7: Espectro de FTIR de Piridina da Zeólita CVB720 Utilizada para Isomerização.	39
Figura 8: Espectro de FTIR de Piridina do Catalisador (ReNi/Al ₂ O ₃) Utilizado na Hidrodesoxigenação.:	39
Figura 9: Perfil de TPR do Catalisador de Re-Ni/Al ₂ O ₃ Usado na Hidrodesoxigenação.	40
Figura 10: Perfil de TPD de Amônia do Catalisador de Re-Ni/Al ₂ O ₃	41
Figura 11: Difractogramas Obtidos para o Catalisador de Re-Ni/Al ₂ O ₃ e para seu Suporte (γ -Al ₂ O ₃).	42
Figura 12: Cromatograma do Produto Obtido na Análise do Óleo de Mamona.	44
Figura 13: Cromatograma Obtido na Análise do Produto da Reação de Isomerização 1.	44
Figura 14: Cromatograma Obtido na Análise do Produto da Reação de Isomerização 10.	44
Figura 15: Distribuição Normal de Dados Experimentais de Grau de Isomerização.....	48
Figura 16: Valores Atuais Versus Valores Previstos de Grau de Isomerização.....	48
Figura 17: Grau de Isomerização Versus Catalisador e Temperatura.	50
Figura 18: Grau de Isomerização Versus Tempo e Temperatura.	50
Figura 19: Grau de Isomerização Versus Tempo e Temperatura.	50
Figura 20: Gráfico de Tempo de Reação Versus GI para Reação de Hidrodesoxigenação.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporção de Querosene Alternativo Autorizado para Mistura ao Querosene de Aviação (QAV-1).	19
Tabela 2: Comparação entre Isomerização e Hidroisomerização	24
Tabela 3: Planejamento Experimental das Reações de Isomerização.	30
Tabela 4: Perfil Lipídico do Óleo de Mamona.....	37
Tabela 5: Resultados das Análises de Área Superficial e Quimissorção dos Catalisadores Utilizados nas Reações.	38
Tabela 6: Resultados de Acidez dos Produtos de Isomerização.....	43
Tabela 7: Grau de Isomerização dos Produtos das Reações de Isomerização.....	45
Tabela 8: Análise de Variância para Reação de Isomerização de Óleo de Mamona.	47
Tabela 9: Resultados da Reação de Hidrodesoxigenação do Óleo de Mamona Isomerizado..	51
Tabela 10: Propriedades Físico-Químicas dos Produtos de Hidrogenação e Esterificação do Óleo de Mamona Isomerizado.....	53
Tabela 11: Especificações Técnicas para Bioquerosene SPK-HEFA e Biodiesel, segundo a ANP.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional de Petróleo
CHJ	Querosene sintetizado por Hidrotermólise Catalítica de Óleo Vegetal (in natura ou residual)
CFPP	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DRX	Difração de Raios-X
FFA	Ácidos Graxos Livres
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HDO	Hidredesoxigenação
HDT	Hidrotratamento
HEFA	Hidroprocessamento de Óleos de Gorduras
HVO	Hidrotratamento de Óleo Vegetal
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás
MUFA	Ácidos Graxos Monoinsaturados
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PTSA	Ácido p-Toluenossulfônico
PUFA	Ácidos Graxos Poli-insaturados
QAV-1	Querosene de Aviação
SAFA	Ácidos Graxos Saturados
SIP	Iso-parafínias Sintetizadas de Açúcares Fermentados e Hidroprocessados
SPK-FT	Querosene Parafínico Hidroprocessado e Sintetizado por Fischer Tropsch
SPK-FT-A	Querosene Sintetizado com Aromáticos, Derivados da Alquilação de Aromáticos Leves de Fontes não Petrolíferas
SPK-HC/HEFA	Querosene Parafínico Sintetizado a partir de Hidrocarbonetos Bioderivados;
SPK-HEFA	Querosene Parafínico Sintetizado de Ácidos Graxos e Ésteres Hidroprocessados;
TPD	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada
TPR	Redução à Temperatura Programada

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (Å)
θ	Ângulo de difração (rad)
VNaOH	Volume de titulante consumido (ml)
CNaOH	Concentração nominal de hidróxido de sódio (mol.L^{-1})
MA	Massa de amostra titulada (g)
r	Raio do capilar (m)
g	Aceleração da gravidade (m.s^{-2})
h	Diferença de altura entre as superfícies do líquido nos reservatórios superior e inferior (m)
ρ	Densidade da amostra (kg.m^{-3})
t	Tempo gasto para o líquido fluir através do tubo capilar entre os dois reservatórios (s)
V	Volume do reservatório superior (m^3)
L	Comprimento do tubo capilar (m)
V_m	Volume do gás quimissorvido ativo ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$),
V_{mol}	Vvolume molar do adsorvido ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$),
M_c	Porcentagem do metal (ga)
W_a	Peso atômico do metal (g.mol^{-1})
F_s	Fator de estequiometria
A_{sm}	Área ativa por grama de metal puro ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
M_d	Dispersão metálica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Justificativa	14
1.2. Objetivos Geral e Específicos	16
1.2.1. Objetivo Geral	16
1.2.2. Objetivos Específicos	16
1.3. Estrutura do trabalho	16
2. REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1. Combustíveis Fósseis	17
2.2. Biocombustíveis	18
2.2.1. Querosene de Aviação Alternativo	18
2.2.2. Diesel Verde	20
2.2.3. Biodiesel	21
2.3. Óleo de Mamona	22
2.4. Isomerização e Hidroisomerização	23
2.5. Hidrodesoxigenação	25
3. METODOLOGIA	26
3.1 Materiais e Reagentes	26
3.2. Preparação e Caracterização dos Catalisadores	26
3.2.1. Síntese do Catalisador Utilizado na Hidrodesoxigenação	27
3.2.2. Análise de Área Superficial (BET)	27
3.2.3. Análise de Quimissorção de Hidrogênio	27
3.2.4. Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Adsorção de Piridina (FTIR)	28
3.2.5. Difratomia de Raios-X (DRX)	28
3.2.6. Análise de Redução à Temperatura Programada (TPR)	29
3.2.7. Análise de Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH ₃)	29
3.3. Planejamento Experimental das Reações de Isomerização	29
3.4. Testes Catalíticos	30
3.5. Reação de Esterificação de Óleo Isomerizado	31
3.6. Determinação da Acidez dos Produtos de Reação	33
3.7. Caracterização da Matéria-Prima e dos Produtos de Reação	33
3.7.1. Análise Cromatográfica	33
3.7.2. Determinação do Grau de Isomerização de Hidrocarbonetos e Ésteres	34

3.7.3.	Análise de Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (CFPP)	35
3.7.4.	Análise de Densidade	35
3.7.5.	Análise de Viscosidade Cinemática	35
3.7.6.	Análise de Ponto de Fulgor	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1.	Caracterização da Matéria-Prima - Óleo de Mamona	37
4.2.	Caracterização dos Catalisadores	38
4.2.1.	Análise de Área Superficial (BET) e Quimissorção de Hidrogênio.....	38
4.2.2.	Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Adsorção de Piridina (FTIR).....	39
4.2.3.	Análise de Redução à Temperatura Programada (TPR).....	40
4.2.4.	Análise de Dessorção à Temperatura Programada (TPD).....	41
4.2.5.	Difração de Raios-X (DRX).....	42
4.3.	Isomerização do Óleo de Mamona	43
4.3.1.	Análise Estatística	47
4.4.	Cinética de Hidrodesoxigenação do Óleo de Mamona Isomerizado.....	51
4.5.	Propriedades Físico-Químicas dos Produtos da Esterificação e Hidrodesoxigenação.....	53
5.	CONCLUSÕES.....	55
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1. INTRODUÇÃO

1.1. Justificativa

A crescente preocupação com a poluição ambiental, gerada pela queima de combustíveis fósseis e seus derivados, proporcionou o desenvolvimento de processos que utilizam fontes renováveis de energia, entretanto a implementação dessas tecnologias não atende à demanda necessária para diminuir satisfatoriamente os níveis de poluentes gerados pelo consumo de combustíveis fósseis (AL-SHETWI, 2022; STRIELKOWSKI et al., 2021).

O aumento da frequência de eventos extremos no clima e desastres ambientais acelerou a implementação de políticas que proporcionem a diminuição no consumo de matérias-primas não renováveis. Dessa forma, os últimos anos foram marcados pela implementação de políticas públicas e de acordos governamentais, que estabeleceram compromissos mundiais de diversas nações para conter o aumento da temperatura global, através da redução na emissão de gases poluentes.

O comprometimento com a diminuição do uso de combustíveis fósseis demanda um maior uso de matérias-primas sustentáveis, fazendo-se necessário o desenvolvimento e aprimoramento de processos que permitam produzir biocombustíveis competitivos, quando comparados com os combustíveis convencionais. Em termos de potencial poluidor, o Brasil possui um papel privilegiado em relação à sua matriz energética, uma vez que produz grande parte de energia elétrica por fontes renováveis (LÁZARO et al., 2022). Além disso, o governo brasileiro implementou nos últimos anos políticas de fomento à produção de biocombustíveis, que garantiram maior presença desses compostos na matriz energética brasileira (LÁZARO et al., 2022; DE SOUZA et al., 2022). Nesse sentido, destacam-se os incentivos à produção de etanol e o estímulo à produção e comercialização de biodiesel.

O uso do biodiesel tem como vantagens, em relação ao diesel fóssil, menor dependência de fontes energéticas poluidoras, menor impacto ambiental gerado pela queima de combustível, desenvolvimento social de regiões por meio da agricultura familiar e maior facilidade em operações de transporte do combustível. Por outro lado, o aumento do percentual de biodiesel na mistura de diesel não é ilimitado, pois o acréscimo desse percentual pode gerar problemas de performance nos motores (ATABANI et al., 2012).

A matéria-prima predominante na produção brasileira de biodiesel é a soja, entretanto o aumento da demanda de matérias-primas renováveis esperado para os próximos anos, torna

necessária uma maior diversificação dessas fontes. Nessa perspectiva, pesquisas que utilizem matérias-primas vegetais diferentes daquelas usualmente consumidas (ex. soja, dendê, algodão), como é o caso do óleo de mamona, mostram-se relevantes para obter combustíveis mais competitivos no futuro. A respeito especificamente do biodiesel de mamona, existem limitações no uso desse óleo como matéria-prima, devido à presença de propriedades físico-químicas indesejadas. Dessa forma, destaca-se a viscosidade elevada do óleo de mamona, que não atende aos parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo (MAIA, 2015). Visando o melhoramento das propriedades do óleo de mamona e, conseqüentemente, do biodiesel produzido a partir desta matéria-prima, foi proposta nesta pesquisa a isomerização prévia do óleo vegetal. Para as reações de isomerização de óleos e derivados (ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos), geralmente são estudadas zeólitas como catalisadores (MAGHREBI et al., 2021; YILMAZ e ATMANLI, 2017). Seguindo essa linha de pesquisa, neste trabalho avaliou-se a zeólita Y (CBV720) como potencial catalisador para a isomerização do óleo de mamona. A escolha do catalisador se baseou em suas propriedades físico-químicas.

Além do biodiesel, outros combustíveis alternativos vêm surgindo no contexto nacional com objetivo de diversificar a matriz energética brasileira, destacando-se a produção de querosene de aviação alternativo e de diesel verde. Ambos biocombustíveis são compostos por uma mistura de hidrocarbonetos renováveis produzidos por diferentes rotas tecnológicas, sendo o hidrocessamento de óleos e gorduras (Rota HEFA) a tecnologia mais estudada (SZETO e LEUNG, 2022).

Apesar de existirem diversos estudos sobre a conversão de óleos e gorduras em hidrocarbonetos renováveis, ainda é necessário aprofundar o conhecimento sobre os processos, catalisadores e mecanismos reacionais envolvidos na obtenção destes compostos. Nesse contexto, foi desenvolvida no presente trabalho uma segunda linha de pesquisa que visa a avaliação de um novo catalisador (Re-Ni/Al₂O₃) para a produção de hidrocarbonetos renováveis a partir da hidrodessoxigenação do óleo de mamona, previamente isomerizado (YILMAZ e ATMANLI, 2017).

1.2. Objetivos Geral e Específicos

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a isomerização prévia do óleo de mamona para produzir biocombustíveis - biodiesel e hidrocarbonetos renováveis para querosene de aviação alternativo e diesel verde - que se enquadrem nos níveis de qualidade exigidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

1.2.2. Objetivos Específicos

Dentre os objetivos específicos do presente trabalho, enumeram-se os seguintes:

- Caracterizar a matéria-prima (óleo de mamona);
- Avaliar o potencial da zeólita (CBV720) como catalisador nas reações de isomerização do óleo de mamona, utilizando a ferramenta de planejamento experimental;
- Verificar a influência das variáveis temperatura, quantidade de catalisador e tempo de reação na produção de isômeros (grau de isomerização), utilizando como catalisador a zeólita comercial CBV720;
- Esterificar o óleo de mamona isomerizado para produzir biodiesel, visando facilitar a identificação e quantificação dos produtos da reação de isomerização na forma de ésteres e avaliar as propriedades físico-químicas do biocombustível produzido a partir do óleo modificado;
- Sintetizar, caracterizar e avaliar o desempenho do catalisador de Re-Ni/Al₂O₃, proposto para a produção de hidrocarbonetos renováveis, via hidrodesoxigenação;
- Identificar e caracterizar os produtos da reação de hidrodesoxigenação.

1.3. Estrutura do trabalho

Este trabalho encontra-se estruturado em 6 tópicos. No presente tópico (item 1) é apresentado a introdução do tema, de forma a contextualizar e destacar sua relevância. Além disso, são apresentados os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

O tópico 2 apresenta o referencial teórico do trabalho, no qual são destacados os principais combustíveis fósseis e biocombustíveis e as principais características do óleo de mamona, utilizado como matéria-prima. A revisão bibliográfica descreve ainda as rotas de produção de biodiesel, diesel verde e querosene de aviação alternativo.

O tópico 3 aborda as metodologias empregadas nas seguintes etapas: planejamento experimental, síntese e caracterização dos catalisadores, reações de isomerização, esterificação e hidredesoxigenação e caracterização dos produtos obtidos.

O tópico 4 apresenta os resultados das caracterizações do óleo de mamona, catalisadores e produtos de reação, além do tratamento estatístico dos resultados obtidos nas reações de isomerização.

Finalmente, o tópico 5 apresenta as conclusões do trabalho. As referências utilizadas na pesquisa estão listadas no tópico 6.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Combustíveis Fósseis

Combustíveis fósseis são substâncias obtidas através de matérias-primas não renováveis, como carvão mineral, petróleo e gás natural e utilizadas como fonte de energia para inúmeros processos. Os combustíveis fósseis possuem um papel essencial no desenvolvimento social, mas a queima dessas substâncias para produzir energia tem como consequência o lançamento de gases poluentes na atmosfera, gerando problemas ambientais (FAHIM et al., 2012)

Atualmente o petróleo é a principal fonte fóssil na produção de combustíveis, uma vez que seu processamento permite a obtenção de uma variedade de compostos para aplicações distintas. Assim, no refino do petróleo inicialmente é realizado seu fracionamento, utilizando processos de destilação, e posteriormente é realizada a conversão e tratamento das frações, dando origem a uma série de derivados, dentre os quais se destacam os combustíveis gasolina, querosene e diesel, devido à maior demanda. (FAHIM et al., 2012)

A gasolina, utilizada em automóveis e motocicletas, é normalmente formada por hidrocarbonetos que contém entre 5 e 10 átomos de carbono, com faixa de destilação entre 40 e 175°C. Em sua composição predominam os hidrocarbonetos aromáticos, responsáveis por aumentar sua qualidade de queima em condição de ignição por centelha (octanagem).

O querosene (QAV-1), utilizado em turbinas aeronáuticas, é formado por hidrocarbonetos que contém entre 9 e 15 átomos de carbono, com faixa de destilação entre 150 e 300°C. Em sua composição predominam os hidrocarbonetos isoparafínicos, responsáveis por aumentar a qualidade de queima e reduzir o ponto de congelamento do combustível, visando garantir o escoamento do combustível em baixas temperaturas.

O diesel, utilizado em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica, é comumente formado por hidrocarbonetos que contém entre 16 e 18 átomos

de carbono, com faixa de destilação entre 250 e 450°C. Em sua composição predominam os hidrocarbonetos parafínicos, responsáveis por aumentar sua qualidade de queima em condição de ignição por compressão (número de cetano).

2.2. Biocombustíveis

Os combustíveis fósseis têm sido a principal fonte de energia para o mundo nas últimas décadas. No entanto, seu uso crescente tem levado a vários problemas ambientais, como a emissão de gases de efeito estufa, que contribuem para o aquecimento global e para as mudanças climáticas. Além disso, a extração e o uso desses combustíveis podem causar danos significativos ao meio ambiente e à saúde humana.

Para evitar os efeitos nocivos causados pelo uso dessas fontes, a busca por alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis tem se tornado cada vez mais importante. Nesse sentido, os biocombustíveis, que são produzidos a partir de biomassa renovável, como culturas energéticas, resíduos agrícolas e florestais, têm se destacado como uma alternativa promissora. Os biocombustíveis são considerados uma forma de energia renovável, pois sua produção não depende de recursos esgotáveis e podem ser produzidos de forma mais sustentável, sem causar impactos negativos significativos ao meio ambiente.

No Brasil, os principais biocombustíveis utilizados em larga escala são o etanol e o biodiesel. No entanto, nos últimos anos novas qualidades foram aprovadas pela Agência Nacional de Petróleo, destacando-se o querosene de aviação alternativo e o Diesel Verde.

2.2.1. Querosene de Aviação Alternativo

Segundo a ANP, o querosene de aviação alternativo pode ser utilizado voluntariamente em mistura com QAV fóssil, desde que siga os parâmetros e percentuais estabelecidos em resolução, de forma a atender às regras internacionais de uso do produto.

A Resolução ANP nº 856, de 22 de outubro de 2021, estabelece as especificações do querosene de aviação (QAV-1), do querosene de aviação alternativo (QAV alternativo) e do querosene de aviação C (QAV-C), bem como as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializam esses produtos em território nacional. A definição de “querosene de aviação alternativo” foi criada por questões de tributação, que ficaria mais complexa com um novo produto, o bioquerosene. Todo bioquerosene é então considerado, pela legislação, um QAV alternativo. Porém, nem todo QAV

alternativo é um bioquerosene , uma vez que a resolução inclui processos que utilizam carvão e gás natural como matéria prima. As qualidades de querosenes de aviação alternativos abrangidos por esta Resolução são:

- I. SPK-FT – Querosene parafínico hidroprocessado e sintetizado por Fischer Tropsch;
- II. SPK-FT-A – Querosene sintetizado com aromáticos, derivados da alquilação de aromáticos leves de fontes não petrolíferas;
- III. SPK-HEFA – Querosene parafínico sintetizado de ácidos graxos e ésteres hidroprocessados;
- IV. SPK-HC/HEFA - Querosene parafínico sintetizado a partir de hidrocarbonetos bioderivados;
- V. SPK-ATJ – Querosene parafínico sintetizado a partir de álcool;
- VI. SIP – Iso-parafínias sintetizadas de açúcares fermentados e hidroprocessados;
- VII. CHJ - Querosene sintetizado por hidrotermólise catalítica de óleo vegetal (in natura ou residual).

Para formular o querosene de aviação C (QAV-C), o querosene de aviação alternativo (QAV alternativo) deve ser adicionado ao querosene de aviação (QAV-1) nas proporções definidas na Tabela 1, apresentada abaixo:

Tabela 1: Proporção de Querosene Alternativo Autorizado para Mistura ao Querosene de Aviação (QAV-1).

Querosene Alternativo	Proporção Máxima Permitida (% vol.)
SPK-FT SPK-HEFA SPK-FT/A SPK-ATJ CHJ	até 50%
SIP SPK-HC/HEFA	até 10%

Fonte: ANP (2019a).

A Resolução destaca ainda que é vedada a utilização de QAV alternativo nos motores das aeronaves sem a devida mistura com o QAV-1 nas proporções descritas acima; também é proibida a adição de mais de um tipo de QAV alternativo ao QAV-1, bem como a mistura de diferentes tipos de QAV-C.

2.2.2. Diesel Verde

Novas rotas tecnológicas têm surgido a partir de fontes renováveis, a fim de sintetizar moléculas similares ao diesel de petróleo. O diesel verde faz parte dessa nova geração de biocombustíveis e internacionalmente é conhecido como “*renewable diesel*”. Ou seja, o diesel verde (C₁₆ – C₂₂) é um biocombustível renovável e sustentável que pode substituir parcialmente ou totalmente o diesel fóssil. Ele é produzido a partir de fontes renováveis, como óleos e gorduras (Instituto Brasileiro de Petróleo e gás – IBP 2021).

O diesel verde é um biocombustível de segunda geração que já é utilizado em países da Europa e nos Estados Unidos. Esse produto é resultado de avanços tecnológicos que acompanham as inovações veiculares, demandando combustível de alta qualidade, com estabilidade elevada e níveis mínimos de contaminantes. É atualmente o terceiro biocombustível mais utilizado no mundo e seu crescimento em produção é o mais acelerado.

A tecnologia mais amplamente utilizada em todo o mundo para produzir diesel renovável é conhecida como “*Hydrotreated Vegetal Oil*” (HVO). Ao contrário do biodiesel tradicional, que é uma mistura de ésteres, o diesel verde é uma mistura de n-parafinas, ou seja, um combustível quimicamente semelhante ao diesel fóssil.

Como o diesel verde possui composição química análoga à do combustível fóssil, ele pode ser adicionado em qualquer quantidade, diferente do biodiesel, ou até mesmo utilizado puro, sem nenhum prejuízo, nem necessidade de adaptação tecnológica aos motores de ciclo diesel.

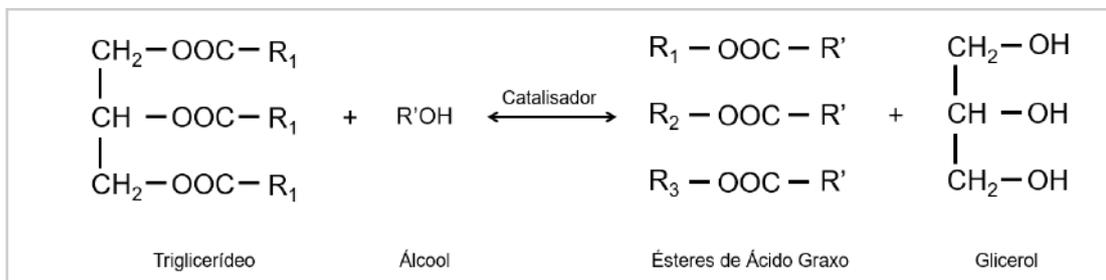
No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo autorizou, mediante a Resolução N° 842 de 14 de maio de 2021, a produção e comercialização nacional de Diesel Verde que pode ser produzido a partir do:

- I. Hidrotratamento de óleo vegetal (in natura ou residual), óleo de algas, óleo de microalgas, gordura animal e ácidos graxos de biomassa, bem como de hidrocarbonetos bioderivados pelas microalgas *Botryococcus braunii*;
- II. Gás de síntese proveniente de biomassa, via processo Fischer-Tropsch;
- III. Fermentação de carboidratos presentes em biomassa;
- IV. Oligomerização de álcool etílico (etanol) ou isobutílico (isobutanol);
- V. Hidrotermólise catalítica de óleo vegetal (in natura ou residual), óleo de algas, óleo de microalgas, gordura animal e ácidos graxos de biomassa.

2.2.3. Biodiesel

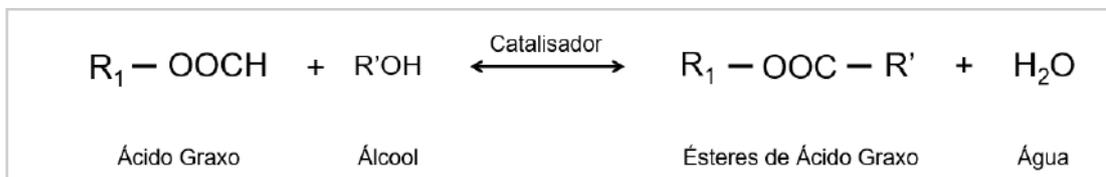
O biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquilados, provenientes da reação de transesterificação de óleos e gorduras de origem vegetal e animal, que pode ser utilizado em motores de ciclo diesel. As principais rotas de produção de biodiesel são a esterificação e a transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais (BRASIL, 2017). A seguir são apresentadas as reações envolvidas nessas rotas de produção (Figuras 1 e 2):

Figura 1: Reação de Transesterificação.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 2: Reação de Esterificação



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 1 apresenta a reação de transesterificação, onde a molécula de triglicerídeo, principal componente de óleos e gorduras, reage com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) em meio alcalino, gerando os ésteres monoalquilados. A Figura 2 apresenta a reação de esterificação, tecnologia utilizada para produzir biodiesel a partir de matérias-primas em cuja composição predominam os ácidos graxos livres (ex. borra ácida de palma). Nesta reação os ácidos graxos reagem com o álcool de cadeia curta, em meio ácido, produzindo o biodiesel.

A participação do biodiesel na matriz energética brasileira foi resultado da implementação de políticas públicas de incentivo ao consumo desse combustível, especificamente a aprovação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB, aprovado pelo Governo Federal em 2004. A introdução do biodiesel no mercado se deu de forma voluntária a partir de 2005, sendo obrigatória sua mistura ao diesel convencional a partir de 2008. Inicialmente o percentual obrigatório de biodiesel na mistura era de 2%, porém, com

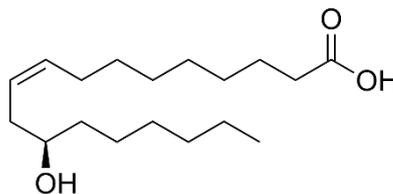
o desenvolvimento do mercado brasileiro, esse percentual foi aumentando gradativamente até atingir o valor de 10% em 2018, definido pela Lei nº 13.263. Atualmente, depois de algumas oscilações, a porcentagem de biodiesel no diesel convencional atingiu o valor de 12% a partir de 1 de abril de 2023, conforme autorizado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), com previsão de aumentar para 13% em abril de 2024, para 14% em abril de 2025 e 15% em abril de 2026 (BRASIL, 2016; BRASIL, 2017).

Desde a aprovação do PNPB, um dos princípios básicos do programa previa a diversificação das matérias-primas. No entanto, depois de 19 anos de introdução deste biocombustível na matriz energética nacional, sua produção continua focada fundamentalmente no óleo refinado de soja, aspecto que impacta negativamente a sustentabilidade do biocombustível, devido à exigência de grandes áreas agrícolas e à concorrência com a indústria de alimentos. Por esse motivo, diversos estudos são desenvolvidos para viabilizar em escala comercial o biodiesel obtido a partir de matérias-primas não comestíveis, como por exemplo de óleo de cozinha usado, óleo de mamona e óleo de microalgas.

2.3. Óleo de Mamona

O óleo de mamona ou óleo de rícino é uma mistura de triglicerídeos, extraído da espécie vegetal "*Ricinus communis L.*", conhecida popularmente como mamoneira. O principal ácido graxo que compõe o óleo de mamona é o ácido ricinoleico, podendo corresponder a até 90% dessa mistura. O ácido ricinoleico (Figura 3) é um ácido graxo de 18 carbonos que possui uma insaturação e um grupo hidroxila na cadeia carbônica. A estrutura molecular do ácido ricinoleico, confere ao óleo de mamona potencial para aplicação em diversos setores da indústria, entretanto o uso dessa matéria-prima não é recomendável para a produção de biodiesel, uma vez que a presença da hidroxila na molécula de ácido ricinoleico é responsável por um aumento não desejável da viscosidade do óleo, quando comparado a outros óleos vegetais (HAJLARI et al., 2019).

Figura 3: Estrutura Molecular do Ácido Ricinoleico



Fonte: Elaboração própria.

Atualmente a principal aplicação do óleo de mamona ocorre na indústria de polímeros, sendo utilizado como matéria-prima para a produção de nylon-11. Quando se avalia seu potencial de aplicação na indústria de combustíveis, apesar de não ser indicada a utilização como matéria-prima para produção de biodiesel pela rota convencional, o uso de óleo de mamona pode ser vantajoso em processos que utilizem reações de hidrodessoxigenação, uma vez que essas reações tem o potencial de eliminar o grupo hidroxila responsável por conferir o caráter mais viscoso ao óleo. A partir da hidrodessoxigenação do óleo é possível produzir hidrocarbonetos renováveis que, depois de refinados, podem ser utilizados na formulação do querosene de aviação alternativo ou do diesel verde. No entanto, caso o interesse seja produzir biodiesel, será necessário reduzir previamente a viscosidade do óleo para conseguir um produto que cumpra com a especificação de qualidade em relação a esse índice. Para isso, a literatura descreve a possibilidade de alterar as características físico-químicas do óleo mediante isomerização (ZHOU et al., 2016).

2.4. Isomerização e Hidroisomerização

Os diferentes biocombustíveis se diferenciam por suas propriedades físico-químicas. No caso do diesel verde e do querosene alternativo, pode-se destacar o ponto de névoa, a estabilidade oxidativa e a viscosidade como propriedades relevantes para seu desempenho.

O ponto de névoa é a temperatura abaixo da qual se inicia o processo de cristalização do combustível e é um parâmetro importante porque limita a aplicação de tal combustível em lugares que tenham temperatura ambiente inferior àquela do ponto de névoa (MAGHREB et al., 2021). Esse parâmetro apresenta relevância não apenas em regiões com clima mais ameno, mas também no setor de aviação, uma vez que a temperatura na região em que as aeronaves operam atinge valores muito baixos. O ponto de névoa dos combustíveis está ligado a estrutura química das moléculas que compõem esses combustíveis. Considerando as moléculas parafínicas, pode-se afirmar que o aumento de ramificações nas cadeias carbônicas contribui para a diminuição do ponto de névoa dos combustíveis (MAGHREB et al., 2021). Dessa forma, Yilmaz e Atmanli (2017) classificam a isomerização como etapa essencial a ser realizada após a produção dos hidrocarbonetos renováveis para obter redução do ponto de congelamento, melhorar o número de octanagem e atender ao padrão do combustível de aviação.

O aumento de cadeias parafínicas ramificadas no óleo pode ser obtido através das reações de isomerização ou de hidroisomerização. Na isomerização é necessário pelo menos uma ligação dupla, sendo a ramificação formada no sítio dessa ligação, através da formação e destruição de um anel de carbocátion. Já na hidroisomerização, não é necessário a presença de

ligação dupla porque a própria reação cria e destrói uma ligação, através de uma etapa extra de desidrogenação/hidrogenação (Figura 4). Em termos de rendimento, a hidroisomerização é eficiente quando utiliza como matéria-prima hidrocarbonetos, porém ao utilizar ácidos graxos, os rendimentos são baixos, devido à presença do sítio ácido do ácido carboxílico. Desta forma, a isomerização se mostra uma rota mais vantajosa quando se deseja utilizar como fonte de matéria-prima os óleos vegetais. As duas reações necessitam de catalisador, sendo a isomerização catalisada geralmente por zeólitas. Na Tabela 2 apresenta-se uma comparação entre as duas rotas tecnológicas (MAGHREB et al., 2021).

Figura 4: Mecanismo de Hidroisomerização de um Alcano Linear em Iso-alcano.

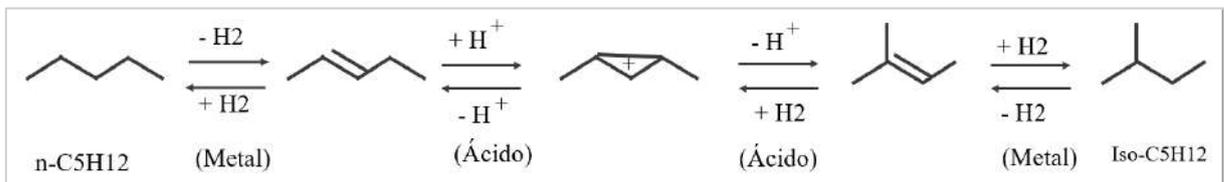


Tabela 2: Comparação entre Isomerização e Hidroisomerização

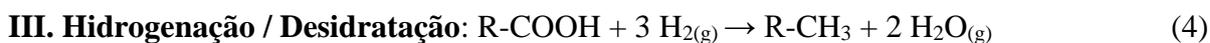
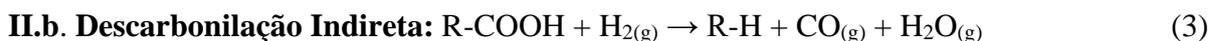
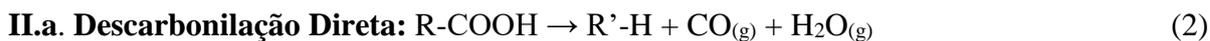
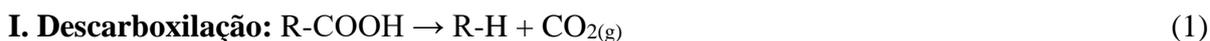
	Matérias-Primas	Catalisadores	Temperatura	Pressão
Isomerização	Insaturadas	Caráter ácido (zeólitas, aluminossilicatos cristalinos, alumina clorada e óxidos metálicos sulfatados).	120 - 270°C	1,5 – 3,0 Mpa
Hidroisomerização	Saturadas	Bifuncionais com capacidade hidrogenante/desidrogenante, que criam a ligação π na molécula, viabilizando a isomerização. (combinação das funções metálicas e ácidas: metais nobres como platina não impregnados em zeólitas e alumina)	120 – 270°C	1,5 - 3,0 Mpa

Fonte: Elaboração própria.

2.5. Hidrodesoxigenação

O hidrotratamento (HDT) é uma etapa do refino de petróleo que tem por finalidade a remoção de compostos indesejáveis presentes nas frações derivadas de petróleo. Entre esses compostos estão moléculas oxigenadas, que são retiradas através do processo de hidrodesoxigenação (HDO) (SNARE et al., 2006). Esse processo também pode ser utilizado em óleos vegetais, a fim de converter os triglicerídeos em hidrocarbonetos (SNARE et al., 2006).

A HDO de óleos e gorduras envolve, inicialmente, a conversão dos triglicerídeos aos respectivos ácidos graxos que, em seguida, podem ser convertidos a hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de cadeia linear através da remoção do grupo carboxila, por meio de três rotas distintas e simultâneas, conforme mostrado nas reações (1-4) (SNARE et al., 2006) a seguir:



Onde, R = grupo alquila saturado; R' = grupo alquila insaturado.

Em geral, os produtos obtidos a partir da HDO de óleos são os alcanos derivados das reações de descarboxilação, descarboxilação e hidrogenação/desidratação dos ácidos constituintes da matéria-prima. Além disso, são obtidos vários produtos intermediários, como ácidos graxos e álcool graxo, que pode reagir com o éster ou com ácido graxo indistintamente formando o éster de cera. Este último, pode ser hidrogenado, produzindo dois álcoois graxos que sofrem desidratação e/ou hidrogenação para formar os hidrocarbonetos. Dentro do processo de hidrotratamento podem ocorrer ainda reações de isomerização e craqueamento para produzir alcanos mais leves e isomerizados (SNARE et al., 2006).

Um dos maiores desafios do hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA) é o desenvolvimento de catalisadores eficientes, que maximizem a produção de hidrocarbonetos com características similares aos hidrocarbonetos utilizados no mercado atualmente. Dessa forma, diversos estudos foram realizados para estudar o processo HEFA (VERMA, et al., 2015) e os mecanismos envolvidos nas reações de hidrodesoxigenação (SINHA, et al., 2013). Estudos anteriores relatam uso de catalisadores a base de níquel, platina e paládio e de catalisadores bimetálicos de NiW, CoMo, NiMo com a finalidade de avaliar o desempenho catalítico desses

compostos nas reações de hidrogenação e descarboxilação/descarbonilação de ácidos graxos (MAGHREBI, R., et al., 2021; ANAND e SINHA, 2012; SNARE et al., 2006).

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais e Reagentes

A matéria-prima utilizada no trabalho foi o óleo de mamona, adquirido da empresa Quimisul SC Brasil.

Na etapa de isomerização do óleo de mamona utilizaram-se os seguintes materiais: zeólita Y (CBV720), água destilada, fenolftaleína (Sigma-Aldrich), nitrogênio (99.99%) e hidrogênio (99.99%).

Na reação de derivatização/esterificação do produto isomerizado foram utilizados como reagentes: metanol (Sigma-Aldrich), ácido p-Toluenossulfônico (Sigma-Aldrich, >98,5%) e Hexano (Proquimios).

Na etapa de hidredesoxigenação do óleo de mamona isomerizado utilizaram-se os seguintes materiais: nitrato de níquel hexahidratado (Sigma-Aldrich), ácido perrênico (Sigma-Aldrich) e gama alumina (Sasol).

3.2. Preparação e Caracterização dos Catalisadores

Nos estudos de isomerização avaliou-se como catalisador a zeólita Y (CBV720), sintetizada na Unidade Protótipo de Catalisadores – PROCAT/EQ/UFRJ. A escolha deste catalisador está fundamentada na literatura consultada. MAGHREB et al. (2021) descrevem o uso de zeólitas nos processos de isomerização de hidrocarbonetos derivados de petróleo.

Nos testes de hidredesoxigenação, visando a produção de hidrocarbonetos a partir do óleo de mamona previamente isomerizado, foi avaliado o catalisador Re-Ni/Al₂O₃, sintetizado no Laboratório de Tecnologias Verdes – GreenTec/EQ/UFRJ. Ambos catalisadores foram caracterizados de acordo com as metodologias descritas nos itens abaixo.

3.2.1. Síntese do Catalisador Utilizado na Hidrodesoxigenação

A síntese do catalisador Re-Ni/Al₂O₃, avaliado nas reações de hidrodesoxigenação, foi realizada pelo método de impregnação úmida, seguindo as seguintes proporções: 2,0% de rênio e 7,5% de níquel em relação à massa de alumina. A escolha do catalisador e as proporções dos metais utilizados foram baseadas em trabalhos do grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologias Verdes – GreenTec/EQ/UFRJ.

Antes da síntese, a alumina foi calcinada em estufa a 500°C, durante 2 horas. Para o preparo de 7g de catalisador, foram adicionados em balão volumétrico de 100 ml, 0.3148g de ácido perrênico (75%), 2.6012g de nitrato de níquel hexa-hidratado e 4.084g de alumina calcinada dissolvidos em água deionizada. O balão foi mantido sob agitação constante em rotaevaporador com velocidade de 80rpm, durante 2h. Posteriormente, a temperatura do rotaevaporador foi aumentada para 80°C e a bomba de vácuo do sistema foi ligada para evaporação do solvente. Após a evaporação da água, o catalisador foi submetido à secagem em estufa à temperatura de 120°C, durante 12 horas. Por fim, calcinou-se o catalisador à temperatura de 500°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min, durante 4 horas.

3.2.2. Análise de Área Superficial (BET)

O ensaio de área superficial foi realizado tanto para a zeólita CBV720, quanto para o catalisador Re-Ni/Al₂O₃. Inicialmente os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento em equipamento da marca Micrometrics, modelo VacPrep 061. O procedimento consistiu em secar as amostras sob vácuo, à temperatura de 300°C. Após o pré-tratamento, os catalisadores foram analisados em equipamento da marca Micrometrics, modelo Tristar II 3020.

3.2.3. Análise de Quimissorção de Hidrogênio

A análise de Quimissorção de hidrogênio foi realizada para o catalisador Re-Ni/Al₂O₃ com a finalidade de avaliar a dispersão metálica no material. O ensaio foi realizado utilizando um equipamento da marca Micromeritics, modelo Autochem II 2920. Inicialmente, pesou-se cerca de 200 mg do catalisador, que foi reduzido à temperatura de redução determinada pela análise de TPR do catalisador. Em seguida, mediu-se a quimissorção de pulso de H₂ a 35°C, com taxa de fluxo de 50 ml.min⁻¹ de H₂ a 10%. A dispersão metálica e o diâmetro das partículas foram calculados através das equações 5 e 6, apresentadas a seguir:

$$M_d(\%) = \left[\left(\frac{V_m}{V_{mol}} \right) / \left(\frac{M_c}{W_a} \right) \right] (F_s)(100)(100) \quad (5)$$

Onde V_m é o volume do gás quimissorvido ativo ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), V_{mol} é o volume molar do adsorvido ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), M_c é a porcentagem do metal em peso, W_a é o peso atômico do metal ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e F_s é o fator de estequiometria.

$$D_p = \frac{6}{(A_{Sm})(M_d)(\rho)} (100) \quad (6)$$

Onde A_{Sm} é a área ativa por grama de metal puro, M_d é a dispersão do metal e ρ é a densidade do metal.

3.2.4. Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Adsorção de Piridina (FTIR)

A análise de FTIR foi empregada na caracterização da zeólita CBV720, a fim de identificar os grupos funcionais da amostra. O procedimento consistiu na pesagem de 0,1g de catalisador em um frasco, seguida da adição de 1 ml de piridina em fase líquida. A mistura foi mantida sob agitação por 12h. Posteriormente, o frasco foi colocado em estufa à 100°C para evaporação da piridina. Terminada a secagem, a amostra foi analisada em espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, equipado com um detector DTGS (sulfato de triglicina). Os espectros foram obtidos na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} no modo de transmitância, com número de varreduras de 32 scans e resolução de 2 cm^{-1} .

3.2.5. Difratometria de Raios-X (DRX)

A análise de Difratometria de Raios-X (DRX) foi utilizada na caracterização do catalisador de Re-Ni/ Al_2O_3 e do suporte de alumina utilizado na síntese desse catalisador, com a finalidade de determinar as fases cristalinas presente nas amostras, calcular a distância interlamelar e estimar o tamanho do cristal. A análise ocorreu em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) com 30 kV de voltagem e corrente igual a 15 mA. Os difratogramas das amostras foram obtidos em ângulos de difração no intervalo $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passos de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

A distância interlamelar (d) foi calculada através da lei de Bragg, conforme mostrado na equação 7 a seguir:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (7)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,5418\text{\AA}$) e θ é o ângulo de difração.

3.2.6. Análise de Redução à Temperatura Programada (TPR)

A análise de TPR foi utilizada para determinar o perfil de redução e as temperaturas de redução do catalisador de Re-Ni/Al₂O₃. Inicialmente, cerca de 150 mg das amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 300 °C, sob corrente de 60 ml/min de hélio por 1 hora. Em seguida, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente sob corrente de hélio. Após o resfriamento, a redução foi realizada da temperatura ambiente até 450 °C, sob corrente de 60 ml/min da mistura de 1,53% (v/v) H₂/Ar. A análise foi realizada em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massa, através do qual o sinal de hidrogênio (íon m/z=2) foi monitorado na corrente de saída do reator.

3.2.7. Análise de Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

A análise de TPD foi realizada para caracterizar o catalisador de Re-Ni/Al₂O₃, com a finalidade de investigar a acidez do mesmo. A adsorção de amônia foi conduzida em temperatura de 70°C, utilizando uma mistura a 4% de NH₃/He, com uma vazão de 30 ml.min⁻¹ por 30 minutos. Após este período, realizou-se uma purga com He puro, durante 60 minutos. Posteriormente foi realizada a dessorção da amônia quimissorvida, através do aquecimento das amostras até 1000 °C a uma taxa de 20°C.min⁻¹. Foi utilizado um espectrômetro de massas da marca Balzers, modelo QMS-200 para a análise dos gases efluentes do reator, sendo a razão m/z = 15 usada para quantificação da amônia. A quantificação da amônia dessorvida dos catalisadores foi realizada através da integração da área gerada pela curva intensidade *versus* tempo.

3.3. Planejamento Experimental das Reações de Isomerização

Para determinar as condições operacionais das reações de isomerização foi utilizado um planejamento fatorial de dois níveis e três fatores, com adição de pontos centrais. Foram considerados três fatores na avaliação do grau de isomerização do óleo de mamona: temperatura, tempo de reação e porcentagem de catalisador em relação à massa de óleo. Com relação aos níveis do planejamento, temos no primeiro nível 280°C, 6h de reação e 3% m/m de catalisador e no segundo nível 320°C, 10h de reação e 8% (m/m) de catalisador. A escolha das condições dos extremos foi baseada em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologias Verdes – GreenTec/EQ/UFRJ

Além das reações sugeridas no planejamento experimental, foram adicionadas duas reações nas condições mais severas de operação (320°C e 10h) com catalisador utilizado, para avaliar a diminuição de atividade do mesmo.

A relação entre as condições operacionais das reações de isomerização foi obtida através do software “Design-Expert” e é apresentada a seguir (Tabela 3).

Tabela 3: Planejamento Experimental das Reações de Isomerização.

Reação	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Quantidade de Catalisador (%)
1	280	6	3
2	320	6	3
3	280	6	8
4	320	6	8
5	300	8	5,5
6	300	8	5,5
7	300	8	5,5
8	280	10	3
9	320	10	3
10	280	10	8
11	320	10	8

Fonte: Elaboração própria.

3.4. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos de isomerização do óleo de mamona e de hidroxidação do óleo de mamona isomerizado foram realizados no Laboratório de Tecnologias Verdes – GreenTec/EQ/UFRJ, em reator do tipo autoclave (Parr Instruments Inc. - Modelo 4848B), de aço inoxidável, com volume útil de 300ml, em sistema de batelada simples, com pressão máxima de trabalho de 200 bar (3000 psi). O reator possui controle de temperatura, pressão e agitação e manta externa para aquecimento (Figura 5).

Figura 5: Reator Utilizado nas Reações de Isomerização e Hidrodesoxigenação



Fonte: Aquisição própria.

Na etapa de isomerização foram utilizadas as condições previamente definidas no planejamento de experimentos, apresentado no item anterior, mantendo constante a pressão em 5 bar de nitrogênio.

Na etapa de hidrodesoxigenação todas as reações foram realizadas a 340°C, 70 bar de pressão de hidrogênio, 4% de catalisador de Re-Ni/Al₂O₃ e 10h de reação. Na escolha dos parâmetros operacionais levou-se em consideração as condições de reação do processo de hidrotratamento (HDT) usado nas refinarias de petróleo, visto que esse processo visa a remoção de heteroátomos, como enxofre, nitrogênio e oxigênio. Além disso, as condições de operação levaram em conta os resultados obtidos anteriormente pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologias Verdes – GreenTec/EQ/UFRJ.

Durante a realização da reação de hidrodesoxigenação foram retiradas alíquotas do produto da reação, a fim de construir uma curva cinética que permitisse analisar o processo. Foram retiradas amostras nos tempos de 5 min, 15 min, 30 min e, a partir dos 30 minutos, a cada hora de reação até atingir 10h.

3.5. Reação de Esterificação de Óleo Isomerizado

Nas amostras, geradas nas diferentes condições operacionais da etapa de isomerização, existe um elevado teor de ácidos graxos livres, resultado do craqueamento dos triglicerídeos, reação que acontece em paralelo com a isomerização. Portanto, para poder analisar o produto das reações de isomerização, utilizando cromatografia gasosa, é necessário converter os ácidos graxos livres em substâncias com maior volatilidade, a fim de reduzir a adsorção de solutos no

suporte e superfície da coluna e melhorar a separação dos compostos, facilitando sua identificação. Ésteres metílicos são os derivados preferenciais utilizados nas análises por cromatografia gasosa.

Para transformar os ácidos graxos isomerizados em ésteres (biodiesel), selecionou-se a tecnologia de esterificação, adequada para amostras com elevada acidez. Para isso, foram adicionados 1,2 g de cada amostra gerada nas diferentes condições do planejamento da etapa de isomerização, incluindo também uma amostra de ácido oleico puro, e 72 mg de ácido p-toluenossulfônico (PTSA), em tubos falcon de 15 ml, seguido da adição de 2ml de metanol em cada tubo. Posteriormente, fecharam-se os tubos com tampas reforçadas com teflon para garantir vedação adequada. O sistema possui proporção de metanol:ácido de 10:1 e 10% de PTSA.

Os tubos foram agitados manualmente e colocados em equipamento da marca Kasvi, modelo Thermo Shaker (Figura 6), a 65°C durante 1 hora. Após esse período, foram adicionados 3ml de hexano e 3ml de água destilada à temperatura ambiente para separação das fases. A fase orgânica foi extraída e adicionada em frascos para análise posterior em cromatografia gasosa.

Figura 6: Equipamento Thermo Shaker Utilizado no Processo de Derivatização



Fonte: Aquisição própria.

O produto da esterificação do óleo de mamona, isomerizado na melhor condição, foi caracterizado de acordo com índices físico-químicos do biodiesel que dependem da viscosidade. Esta avaliação foi realizada para verificar se a isomerização contribuiu na redução da viscosidade do óleo e, conseqüentemente, na viscosidade do biodiesel produzido a partir desta matéria-prima.

3.6. Determinação da Acidez dos Produtos de Reação

A acidez da amostra esterificada foi determinada por titulação, levando em consideração a porcentagem de ácido ricinoleico (ácido graxo majoritário na matéria-prima) em relação à amostra. O procedimento consistiu em pesar em balança analítica 0,1g da amostra diretamente em um Erlenmeyer de 250 ml e adicionar, com auxílio de proveta graduada 25 ml da mistura de isopropanol/hexano 1:1 (v/v) e 3 gotas de solução indicadora de fenolftaleína 1% em etanol. Posteriormente, foi realizada a titulação da amostra com hidróxido de sódio 0,0468 mol.L⁻¹, sob vigorosa agitação do Erlenmeyer. A solução de hidróxido de sódio foi previamente padronizada com hidrogenoftalato de potássio. A titulação é encerrada quando a mistura do Erlenmeyer apresentar coloração rosa de tom claro por 30 segundos.

O teor de ácidos graxos livres (% FFA) pode ser calculado pela equação 8, apresentada abaixo. O valor de 29,8 presente na equação se refere à massa molar do ácido ricinoleico (298g.mol⁻¹) e pode variar de acordo com o tipo de óleo analisado.

$$\%FFA = \frac{V_{NaOH} * C_{NaOH} * 29,8}{MA} \quad (8)$$

Onde V_{NaOH} é o volume em ml de titulante consumido no fim da titulação, C_{NaOH} é a concentração nominal de hidróxido de sódio em mol.L⁻¹ e MA é a massa de amostra titulada em g.

3.7. Caracterização da Matéria-Prima e dos Produtos de Reação

3.7.1. Análise Cromatográfica

A identificação do perfil lipídico da matéria-prima e a identificação e quantificação dos produtos gerados nas reações de isomerização do óleo, esterificação e hidroxidação do óleo isomerizado foram realizadas utilizando um equipamento de cromatografia gasosa, da marca Shimadzu, modelo GC-2010, com injetor do tipo split/splitless, detector de ionização de chama (FID) e coluna DB23 com 30m de comprimento, diâmetro interno de 0.25mm e espessura do filme de 0.25μ. Os parâmetros adotados na análise foram: Volume injetado: 1 μL; Injetor split: razão de 50:1; Temperatura do injetor: 250°C; Gás de arraste: Hidrogênio (99.95 %), com velocidade linear 20,5 cm/s; Fluxo da Coluna: 0.75 ml/min; Programação da temperatura do forno: 50 °C por 1 min; de 50 °C com uma taxa de aquecimento de 30 °C por

min até 175 °C; de 175 °C a 230 °C com taxa de 20 °C por min mantidos por mais 10 min; Temperatura do detector: 280°C; o gás auxiliar (make-up) foi N₂ a 30 ml/min, H₂ (30 ml/min) e ar sintético (300 ml/min).

As amostras analisadas foram preparadas previamente, seguindo a metodologia descrita no item 3.5.

3.7.2. Determinação do Grau de Isomerização de Hidrocarbonetos e Ésteres

O grau de isomerização dos produtos das reações foi determinado através da quantificação dos picos presentes nos cromatogramas obtidos na análise cromatográfica (item 3.7.1). Para realização dessa quantificação, foi considerado de forma simplificada o percentual em área de todos os picos presentes entre os picos C16 e C18. Nesse caso, o somatório dos picos no intervalo acima referido equivale a 100%. Além dessa consideração inicial, é realizada a subtração da área percentual do pico de heptadecano (C17) da área total do cromatograma (100%), de modo que o resultado da subtração corresponde ao somatório dos picos de hidrocarbonetos isomerizados entre o hexadecano e octadecano. Portanto, consideramos que todos os picos que estejam entre C16 e C18 são ramificações do pico principal C17.

O grau de isomerização dos produtos (GI) foi determinado como sendo a razão do somatório da área percentual dos picos de isômeros, dividido pela área percentual do pico principal do heptadecano (C17). O método para o cálculo do grau de isomerização utilizado, baseou-se em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologias Verdes – GreenTec/EQ/UFRJ.

As equações 9 e 10, apresentadas a seguir, descrevem as fórmulas utilizadas no cálculo do grau de isomerização dos produtos de reação.

$$GI = \frac{\text{Área percentual dos isômeros}}{\text{área percentual do heptadecano}} \quad (9)$$

$$GI (\%) = GI * 100 \quad (10)$$

3.7.3. Análise de Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (CFPP)

O ponto de entupimento de filtro a frio é a mais alta temperatura na qual um certo volume de combustível não consegue passar por um filtro padronizado. A Análise de CFPP foi utilizada para determinar a temperatura de entupimento de filtro a frio dos produtos gerados na esterificação do óleo de mamona, isomerizado na condição ótima, e na hidrodessoxigenação.

Inicialmente as amostras foram pré-tratadas. Para isso, foram filtrados 50ml de amostra em temperatura ambiente, através de papel de filtro. Posteriormente, a amostra foi adicionada em recipiente para análise em equipamento da marca Tanaka, modelo AFP-102. Na análise de CFPP, o sistema é continuamente resfriado com intervalos de 1°C. À medida que a temperatura diminui, o equipamento realiza a sucção da amostra através do filtro padronizado. O equipamento possui dois sensores para determinar o tempo de escoamento do fluido através do filtro, de maneira que quando o tempo de passagem excede 1 minuto em determinada temperatura, considera-se que esta é a temperatura de entupimento de filtro a frio. O método utilizado na análise de CFPP se baseia na norma ASTM D6371.

3.7.4. Análise de Densidade

A análise de densidade foi realizada para caracterizar os produtos de reação obtidos na esterificação de óleo, isomerizado na condição ótima, e na hidrodessoxigenação. A densidade das amostras foi determinada usando densímetro digital da Anton Paar, modelo DMA 1001. Os valores foram obtidos em temperatura igual a 20°C, por meio da norma ASTM 4052.

3.7.5. Análise de Viscosidade Cinemática

A análise de viscosidade foi realizada para determinar a viscosidade cinemática dos produtos da esterificação do óleo de mamona, isomerizado na condição ótima, e da hidrodessoxigenação. Utilizou-se um viscosímetro do tipo Cannon-Fenske, submerso em banho termostático a 40°C. O método consistiu em medir o tempo que um volume de amostra levou para fluir, sob gravidade, através de um tubo de capilar de raio e comprimento conhecidos, escoando de um reservatório superior para um segundo reservatório inferior.

A viscosidade cinemática pode ser determinada através da equação de Poiseuille, apresentada a seguir:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \rho g h t}{8 V l} \quad (11)$$

Onde r é o raio do capilar, g é a aceleração da gravidade, h é a diferença de altura entre as superfícies do líquido nos reservatórios superior e inferior, ρ é a densidade da amostra, t é o tempo gasto para o líquido fluir através do tubo capilar entre os dois reservatórios, V é o volume do reservatório superior e l é o comprimento do tubo capilar.

O método utilizado para determinar a viscosidade absoluta se baseia na norma ASTM D445.

3.7.6. Análise de Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual um combustível libera vapor em quantidade suficiente para causar ignição por uma fonte externa de calor. A análise foi realizada em um equipamento de ponto de fulgor automático, da marca Herzog, modelo HFP339, a fim determinar a volatilidade das amostras obtidas nas reações de esterificação de óleo de mamona, isomerizado em condição ótima, e de hidrodesoxigenação. Os valores de ponto de fulgor foram obtidos através da norma ASTM D93.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização da Matéria-Prima - Óleo de Mamona

O perfil lipídico do óleo de mamona, utilizado como matéria-prima nas reações de isomerização, é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Perfil Lipídico do Óleo de Mamona

Ácido Graxo	Estrutura	Composição (%)
Ácido Palmítico	16:0	1,0872
Ácido Estearico	18:0	0,7919
Ácido Oleico	18:1	3,5856
Ácido Linoleico	18:2	4,9775
Ácido Linolênico	18:3	1,4397
Ácido Ricinoleico	18:1OH	88,1181

Fonte: Elaboração própria.

Segundo o perfil lipídico apresentado acima (Tabela 4), o óleo de mamona é composto majoritariamente por ácidos graxos monoinsaturados com 18 carbonos, sendo o ácido ricinoleico o composto mais representativo da amostra. Segundo a tabela, o perfil de ácidos graxos, saturados (SAFA), monoinsaturados (MUFA) e poli-insaturados (PUFA) apresenta os seguintes valores: 1,88% de SAFA, 91,70% de MUFA e 6,42% de PUFA. Em termos de potencial para isomerização, podem-se considerar todos os compostos insaturados, concluindo-se que 98,12% dos ácidos graxos presentes no óleo de mamona utilizado correspondem à fração com potencial para ser isomerizada.

4.2. Caracterização dos Catalisadores

4.2.1. Análise de Área Superficial (BET) e Quimissorção de Hidrogênio

Os resultados da análise textural dos catalisadores estão representados na tabela 2, apresentada a seguir:

Tabela 5: Resultados das Análises de Área Superficial e Quimissorção dos Catalisadores Utilizados nas Reações.

Catalisador	Área Superficial (m ² /g)	Volume de Poro (cm ³ /g)	Diâmetro de Poro (Å)	Dispersão Metálica (%)	Área Superficial Metálica (m ² /g metal)	Diâmetro da Partícula Ativa (nm)
Zeólita CVB720	683,39	0,44	25,74	-	-	-
γ -Al ₂ O ₃	198,7	0,40	77	-	-	-
Re-Ni/ γ -Al ₂ O ₃	153,9	0,39	88,9	28,20	696,6	0,4016

Fonte: Elaboração própria.

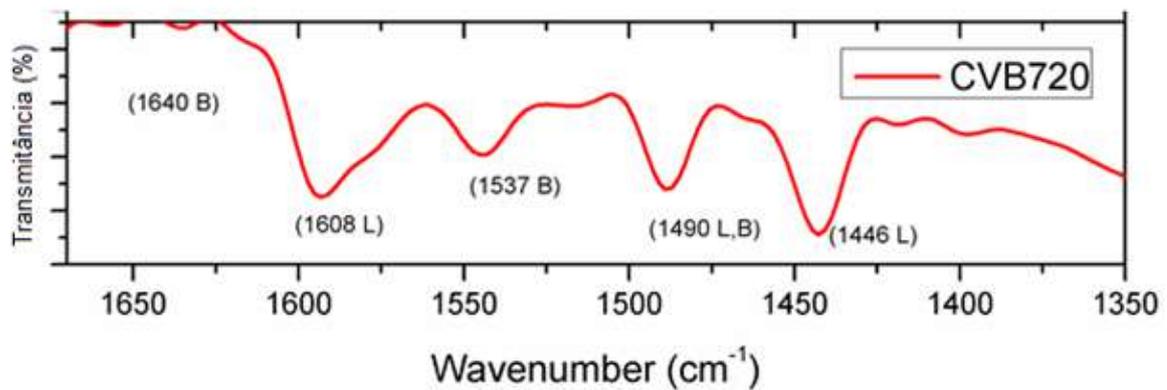
Com base nas informações apresentadas na Tabela 5, pode-se afirmar que tanto o catalisador utilizado na isomerização (Zeólita CVB720), quanto o catalisador utilizado na hidrogenação (Re-Ni/ γ -Al₂O₃) e seu respectivo suporte (γ -Al₂O₃) apresentam alta área superficial. Além disso, os valores de volumes de poros obtidos permitem classificar os catalisadores como materiais mesoporosos. A existência de mesoporos nesses catalisadores favorece as reações em que são aplicados, uma vez que os óleos vegetais e seus derivados (ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos) são moléculas grandes e as reações de isomerização e hidredesoxigenação acontecem dentro dos poros.

Analisando os resultados obtidos para o catalisador de Re-Ni/Al₂O₃, pode-se notar ainda que há uma ligeira diminuição da área superficial e do volume de poros do catalisador em relação ao seu suporte. Essa diminuição pode ter sido ocasionada pela sinterização do catalisador, durante sua síntese. Além disso, os resultados de quimissorção de hidrogênio no catalisador mostram que os metais presentes no material apresentam dispersão metálica satisfatória.

4.2.2. Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Adsorção de Piridina (FTIR)

Os resultados obtidos na análise de FTIR da zeólita CBV720, utilizada nas reações de isomerização, são apresentados na Figura 7.

Figura 7: Espectro de FTIR de Piridina da Zeólita CVB720 Utilizada para Isomerização.

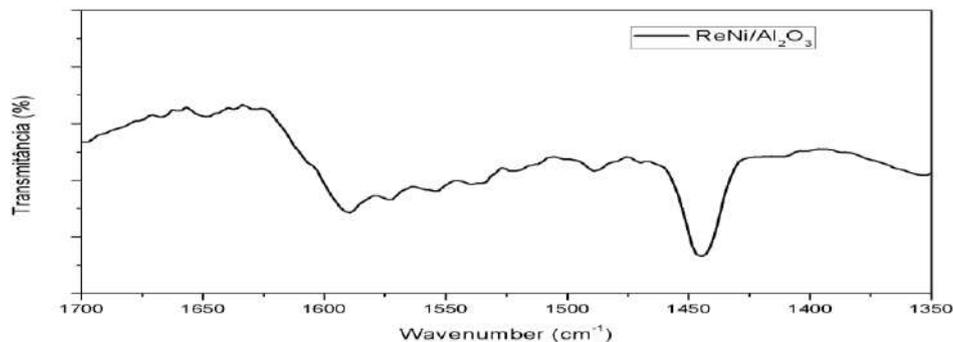


Fonte: Elaboração própria

O perfil apresentado na Figura 7, indica uma banda/pico em 1537 cm^{-1} , referente aos sítios ácidos de Brønsted. Além disso, a banda/pico representada em 1490 cm^{-1} se refere a mistura de sítios ácidos de Lewis e Brønsted. A presença de sítios ácidos de Brønsted no catalisador é um aspecto fundamental para melhorar a atividade do mesmo na isomerização.

A Figura 8 apresenta o perfil de IFTR de piridina para o catalisador de hidrogenação, $\text{ReNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$:

Figura 8: Espectro de FTIR de Piridina do Catalisador ($\text{ReNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$) Utilizado na Hidrodesoxigenação.:



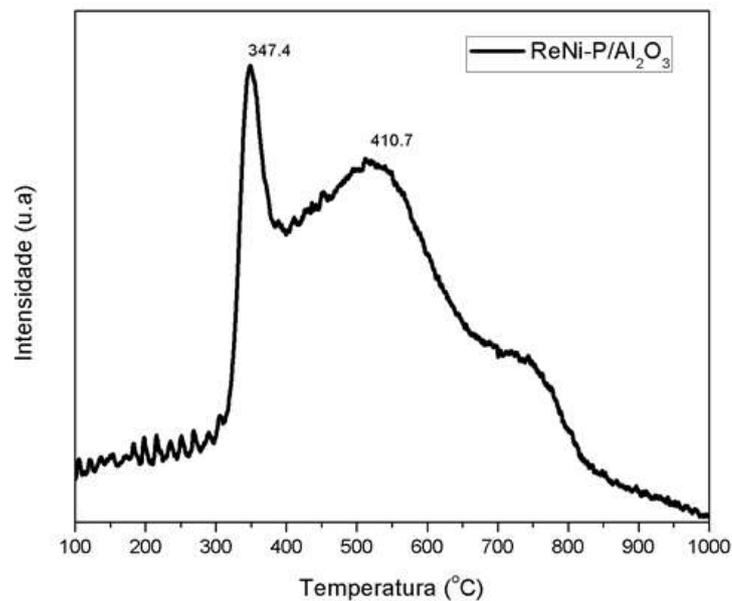
Fonte: Elaboração própria.

O perfil apresentado na figura mostra que as duas bandas/picos mais evidentes para esse catalisador estão em 1446 cm^{-1} e 1608 cm^{-1} , indicando que o catalisador possui mais sítios ácidos de Lewis. Não é possível observar os sítios ácidos de Brønsted na base do perfil de FTIR de piridina do catalisador, diferentemente do que foi observado para o catalisador da isomerização (Figura 7).

4.2.3. Análise de Redução à Temperatura Programada (TPR)

O resultado da análise de TPR do catalisador de Re-Ni/Al₂O₃ são apresentados na Figura 9.

Figura 9: Perfil de TPR do Catalisador de Re-Ni/Al₂O₃ Usado na Hidrodesoxigenação.



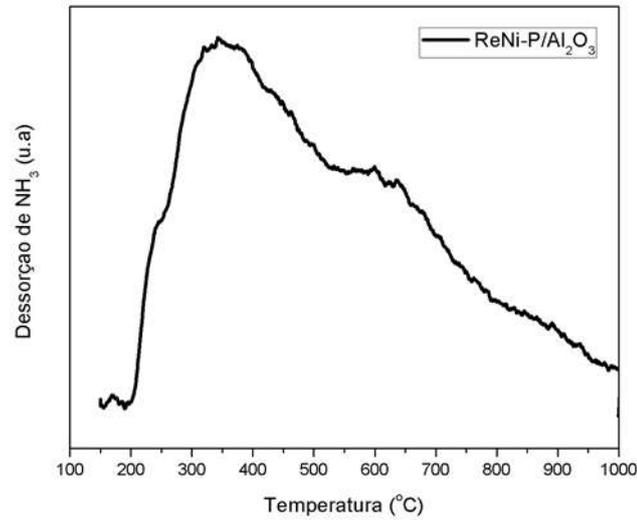
Fonte: Elaboração própria.

O perfil de TPR obtido permite avaliar a interação dos metais rênio e níquel no catalisador suportado em gama alumina (Figura 9). O perfil de redução do catalisador mostra dois picos claros de redução do material, sendo o primeiro a $347,4^{\circ}\text{C}$ e o segundo a $410,7^{\circ}\text{C}$. O primeiro pico mais intenso se refere à redução do rênio e possui resultados similares aos apresentados na literatura (BARANOWSKA et al., 2014). O segundo pico se refere à redução do níquel e permite afirmar que entre as temperaturas de 400°C e 600°C as espécies de NiO são reduzidas de Ni⁰ para Ni⁺². A temperatura de redução é determinada pela força de interação entre os metais e o suporte do catalisador (MORENO et al., 2021; ANDRAOS et al., 2019).

4.2.4. Análise de Dessorção à Temperatura Programada (TPD)

Os resultados obtidos na análise de TPD de amônia do catalisador de Re-Ni/Al₂O₃ podem ser visualizados na Figura 10.

Figura 10: Perfil de TPD de Amônia do Catalisador de Re-Ni/Al₂O₃.



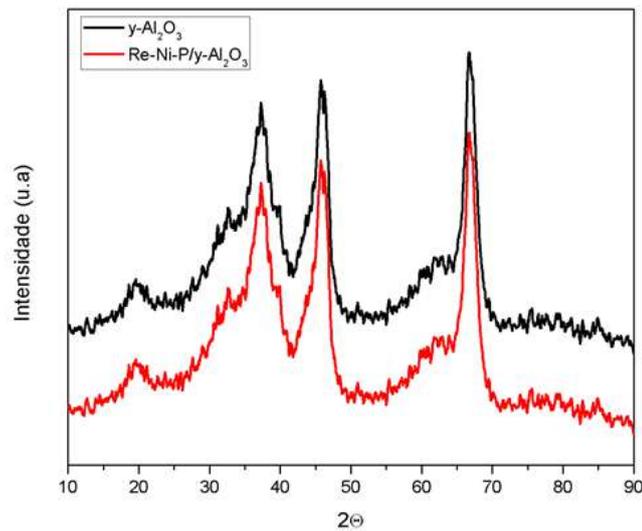
Fonte: Elaboração própria.

A técnica de dessorção à temperatura programada é fundamental na determinação de acidez total de um catalisador. Conforme ilustra a Figura 10, a quantidade de amônia total dessorvida nos poros do catalisador na análise foi de 27,74 cm³/gSTP. Esse valor obtido, permite afirmar que o catalisador possui um bom índice de acidez. Também é possível observar que o pico de dessorção de amônia foi detectado a temperatura de 342,6°C.

4.2.5. Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 11 apresenta os resultados obtidos na análise de DRX do suporte e do catalisador Re-Ni/Al₂O₃:

Figura 11: Difratogramas Obtidos para o Catalisador de Re-Ni/Al₂O₃ e para seu Suporte (γ -Al₂O₃).



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 11 ilustra que o suporte de alumina (γ -Al₂O₃) possui estrutura amorfa, com três picos no difratograma de raios X, encontrados em 38,5°; 45,8°; e 67,0°. Esses picos são característicos da γ -Al₂O₃. Neste caso, o catalisador apresenta o mesmo perfil de cristalinidade do suporte, ou seja, os picos obtidos nos difratogramas para o catalisador e para o suporte são iguais, não havendo diferença de cristalinidade entre os dois. Resultados similares foram encontrados na literatura (ANDRADE et al., 2022). A não identificação dos picos dos metais níquel e rênio na análise de DRX pode indicar que houve maior dispersão metálica dos mesmos na superfície do material, fato sustentado pelo resultado de Quimissorção de Hidrogênio, que apresentou uma dispersão metálica igual a 28,20%.

4.3. Isomerização do Óleo de Mamona

A tabela 6 apresenta os valores de acidez dos produtos de isomerização calculados a partir do método descrito no item 3.5.

Tabela 6: Resultados de Acidez dos Produtos de Isomerização.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	% Catalisador	Ácidos Graxos Livres (%)
Reação 1	280	6	3	73,29
Reação 2	280	6	8	95,79
Reação 3	280	10	3	96,21
Reação 4	280	10	8	93,89
Reação 5	300	8	5,5	97,49
Reação 6	300	8	5,5	97,02
Reação 7	300	8	5,5	94,2
Reação 8	320	6	3	43,2
Reação 9	320	6	8	95,64
Reação 10	320	10	3	89,26
Reação 11	320	10	8	93,76

Fonte: Elaboração própria.

Conforme ilustrado na Tabela 6, o catalisador de isomerização (CBV720) promoveu, além de isomerização das cadeias insaturadas, o craqueamento dos triglicerídeos do óleo de mamona, formando ácidos graxos com maior seletividade. A produção de ácidos graxos usando zeólitas Y a partir de óleo de soja foi estudada por Santos e colaboradores (1998).

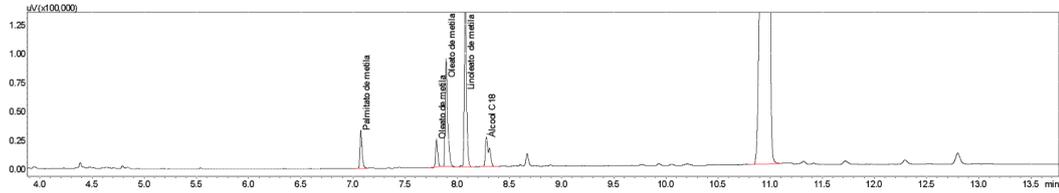
Além da ação catalítica, o óleo de mamona sofre degradação, podendo formar também ácidos graxos como um dos produtos primários e hidrocarbonetos, através de craqueamento, descarbonilação e descarboxilação.

Com exceção da reação 8, os fatores que mais influenciaram na produção de ácidos graxos são temperatura e tempo de reação. Ou seja, quanto maior a temperatura e o tempo de reação, maior é a quantidade de ácidos graxos obtidos.

Nas análises cromatográficas foram obtidos os cromatogramas dos produtos de isomerização. As Figuras 12, 13 e 14, visualizadas abaixo, apresentam os cromatogramas obtidos na análise cromatográfica do óleo de mamona e dos produtos das reações de

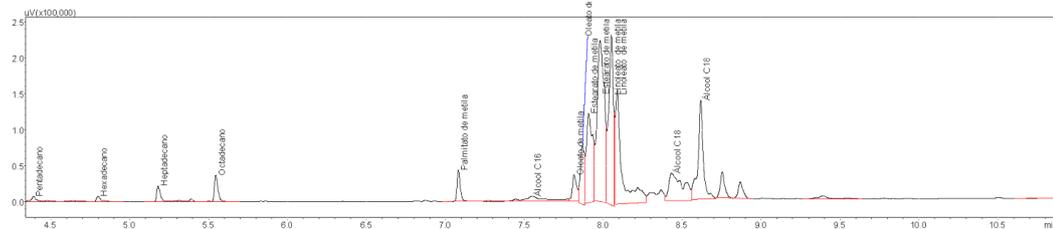
isomerização nas condições extremas (Experimento 1 - 280°C, 6h, 3% de catalisador) e (Experimento 11 - 320°C, 10h, 8% de catalisador).

Figura 12: Cromatograma do Produto Obtido na Análise do Óleo de Mamona.



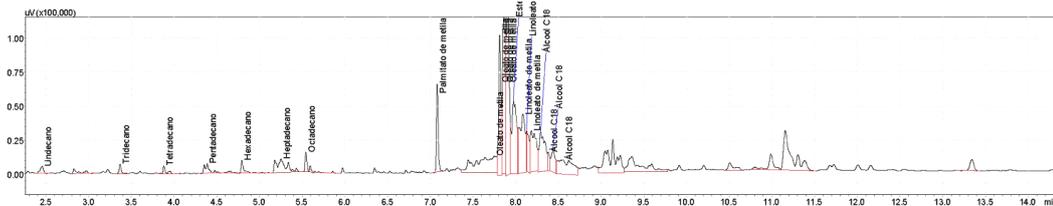
Fonte: Elaboração própria.

Figura 13: Cromatograma Obtido na Análise do Produto da Reação de Isomerização 1.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 14: Cromatograma Obtido na Análise do Produto da Reação de Isomerização 10.



Fonte: Elaboração própria.

Comparando os produtos de reação com a matéria-prima, observa-se que o pico correspondente ao ácido ricinoleico em 10,978 segundos (Figura 11) desaparece nos cromatogramas seguintes, o que permite dizer que o ácido graxo majoritário da matéria-prima é praticamente totalmente convertido até nas condições mais brandas de operação (Figura 12). Ao mesmo tempo em que há o consumo de ácido ricinoleico, pode-se observar a formação de dois picos majoritários no produto do experimento 1 (Figura 12), em 7,980s e 8,052s. Esses compostos são consumidos à medida que as condições reacionais aumentam, como pode ser visto no experimento 10 (Figura 13). Por conta dessa característica, para o cálculo do grau de

isomerização foram considerados os compostos referentes a esses dois picos do cromatograma como matéria-prima a ser isomerizada.

O grau de isomerização do óleo de mamona calculado para cada reação é apresentado na Tabela 7, abaixo:

Tabela 7: Grau de Isomerização dos Produtos das Reações de Isomerização.

	Temperatura (°C)	Tempo (h)	% Catalisador	% Isomerização
1	280	6	3	29,36
2	280	6	8	23,34
3	280	10	3	32,29
4	280	10	8	36,49
5	300	8	5,5	48,44
6	300	8	5,5	46,75
7	300	8	5,5	49,58
8	320	6	3	57,93
9	320	6	8	50,59
10	320	10	3	57,43
11	320	10	8	48,53
R1	320	10	8	49,38
R2	320	10	8	43,33

Fonte: Elaboração própria.

Onde R1 = Reação que reutiliza catalisador da reação 11; R2 = Reação que reutiliza catalisador da reação R1.

De acordo com os dados apresentados anteriormente (Tabela 7), os melhores resultados em termos de grau de isomerização foram obtidos nos experimentos 8 e 10, sendo isomerizado cerca de 57% do óleo de mamona. Por outro lado, o menor grau de isomerização foi obtido no experimento 2, sendo isomerizado cerca de 23% da matéria-prima.

A análise dos cromatogramas, obtidos na cromatografia gasosa, permite destacar que os dois compostos formados majoritariamente na isomerização de ácido ricinoleico não são nenhum dos ácidos graxos mais comuns (esteárico, oleico, linoleico e linolênico), conforme pode ser visualizado nos cromatogramas das Figuras 12 e 13.

Os resultados obtidos na cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas indicam a formação de isômeros cis (z-z). A presença desses compostos permite afirmar que a isomerização ocorreu de forma satisfatória. Além disso, o maior grau de isomerização nas reações realizadas em temperaturas mais elevadas pode ser justificado pela presença desses compostos, uma vez que a produção de isômeros cis é favorecida em altas temperaturas (WANG et al., 2001). Embora temperaturas mais altas sejam vantajosas para o processo de

isomerização, essas condições também promovem reações de craqueamento das cadeias carbônicas dos isômeros formados.

A partir dos dados da Tabela 7, pode-se observar que o grau de isomerização é inversamente proporcional à porcentagem de catalisador e diretamente proporcional à temperatura da reação e ao tempo de reação. De acordo com esse resultado, pode-se afirmar que os parâmetros de temperatura e tempo de reação possuem mais influência na reação de isomerização que a porcentagem de catalisador utilizada. De acordo com os dados apresentados, pode-se relacionar os parâmetros de temperatura e porcentagem de catalisador. Dessa forma, foi possível observar que, independente da temperatura de reação, o grau de isomerização aumenta com a diminuição da porcentagem de catalisador, exceto nos experimentos 3 e 4. Relacionando a temperatura com o tempo de reação, observa-se que as reações realizadas em temperaturas mais baixas (280°C) apresentam maior grau de isomerização com o aumento do tempo de reação. Por outro lado, em reações realizadas em temperaturas mais elevadas (320°C) não houve influência significativa do tempo de reação no grau de isomerização, como mostram os resultados obtidos nos experimentos 8 e 10.

Os valores apresentados na Tabela 7 para os experimentos 8 e 10 mostram-se estatisticamente iguais. Apesar disso, para a reação de hidroxidação, foi escolhido o produto de isomerização obtido na reação 10, pois a análise das outras reações demonstrou que o tempo de reação é um fator relevante para as reações de isomerização.

Os resultados obtidos nas reações de isomerização (Tabela 7) demonstram que com uma maior quantidade de catalisador, obteve-se menor taxa de formação de isômeros, enquanto uma menor quantidade de catalisador favorece ligeiramente a conversão de triglicerídeos em seus respectivos isômeros. Esse comportamento reacional pode ser justificado pelo aumento da miscibilidade entre o óleo de mamona e o catalisador (zeólita CBV720) nas reações com menor quantidade de catalisador, reduzindo o tempo de reação e aumentando a seletividade da mesma. Da mesma forma, as reações com maior quantidade de catalisador podem gerar diminuição na miscibilidade do catalisador no óleo, ocasionando um rendimento mais baixo.

Observando os dados apresentados na Tabela 7 para as reações de reutilização de catalisador (R1 e R2), podemos afirmar que a reutilização do catalisador não ocasionou perda de atividade significativa. Isso indica que o catalisador utilizado nas reações de isomerização apresenta boa estabilidade, tendo mantido o grau de isomerização similar ao obtido na reação que utiliza catalisador fresco (experimento 1), demonstrando que é possível e vantajoso o reaproveitamento do catalisador nas reações de isomerização realizadas.

4.3.1. Análise Estatística

O tratamento estatístico dos dados se restringiu aos resultados das reações de isomerização do óleo de mamona. Para o tratamento dos resultados foi utilizado o programa Design Expert 9.06, realizando-se uma análise de variância (ANOVA), considerando a conversão de cadeias carbônicas insaturadas em cadeias carbônicas ramificadas, produto de interesse da reação de isomerização (Tabela 7).

O modelo que melhor descreve a análise de variância para os dados de conversão das cadeias carbônicas lineares dos ácidos graxos em cadeias ramificadas foi o de soma parcial de quadrados – Tipo III. A Tabela 8 apresenta a análise de variância para a isomerização do óleo de mamona, baseada no modelo de soma parcial de quadrados – Tipo III, obtido na análise do conjunto de dados de conversão.

Tabela 8: Análise de Variância para Reação de Isomerização de Óleo de Mamona.

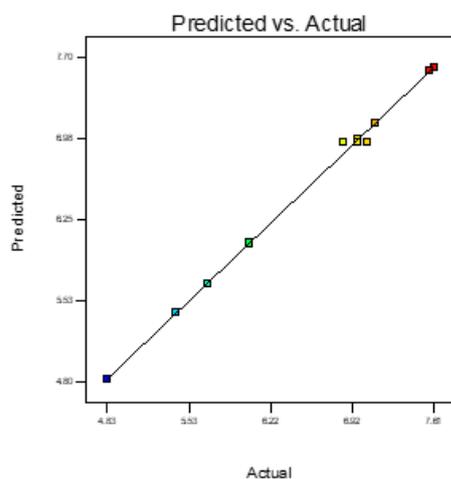
Sum of		Mean	F	p-value		
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	7.752338	7	1.107477	105.1205	0.0095	significant
A-Temperatura	6.65338	1	6.65338	631.5315	0.0016	
B-Catalisador	0.22428	1	0.22428	21.28845	0.0439	
C-Tempo	0.209387	1	0.209387	19.87475	0.0468	
AB	0.097097	1	0.097097	9.216366	0.0935	
AC	0.341437	1	0.341437	32.4088	0.0295	
BC	0.086571	1	0.086571	8.217185	0.1032	
ABC	0.140186	1	0.140186	13.30631	0.0676	
Curvature	0.638684	1	0.638684	60.62318	0.0161	significant
Pure Error	0.021071	2	0.010535			
Cor Total	8.412093	10				
Std. Dev.	0.102642		R-Squared	0.997289		
Mean	6.552709		Adj R-Square	0.987802		
C.V.%	1.5664		Pred R-Squared	N/A		
PRESS	N/A		Adeq Precision	29.94335		

Fonte: Elaboração própria.

O “Valor-P” associado à estatística do “Teste-F” do modelo (Valor-P = 0,0095) observado na tabela de análise de variância (Tabela 8), sugere que há um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), rejeitando-se a hipótese de que, conjuntamente, os fatores não têm efeito. Desse modo, pode-se dizer que o modelo é estatisticamente significativo, conforme visualizado na avaliação de todos os fatores (temperatura, quantidade do catalisador e tempo de retenção) de forma individual e da interação entre os fatores AC. Combinando-se os fatores, verificou-se que as interações (AB, BC) não demonstram adequação ao modelo, não sendo estatisticamente significativas. Além disso, a Tabela 8 também ilustra que o valor de R^2 (99,73%) está de acordo com o valor de R^2 ajustado (98,78%), indicando que existe uma adequação dos dados ao modelo.

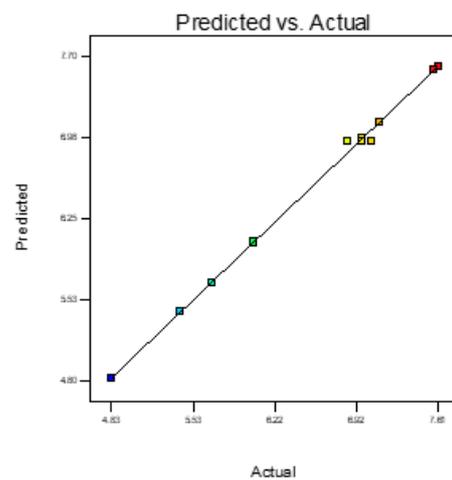
Para fundamentar a validação da descrição dos dados experimentais ao modelo da ANOVA são apresentados a seguir os gráficos de distribuição normal dos dados (Figura 14) e de valores atuais versus valores previstos (Figura 15):

Figura 15: Distribuição Normal de Dados Experimentais de Grau de Isomerização.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 16: Valores Atuais Versus Valores Previstos de Grau de Isomerização.



Fonte: Elaboração própria.

O gráfico apresentado na Figura 15 deixa evidente que os dados experimentais estão bem distribuídos ao longo da reta proposta. Além disso, observando os parâmetros do modelo (Tabela 8), pode-se dizer que o “Valor-P” (105,12) indica que o modelo é significativo. Existe apenas uma chance de 0,95% de que um "Modelo Valor-F" tão grande possa ocorrer devido ao ruído. O "valor F da curvatura" (60,62) indica que há uma curvatura significativa (conforme

medido por diferença entre a média dos pontos centrais e a média dos pontos fatoriais) no espaço de desenho. Há apenas 1,61% de chance de que um "valor F da curvatura" tão grande possa ocorrer devido ao ruído.

A análise da variância padrão dos dados (ANOVA) sobre o grau de isomerização do óleo de mamona forneceu as equações da regressão em termos dos fatores codificados e não codificados (A-Temperatura, B- Catalisador e C-Tempo da reação) e suas respectivas interações. As equações obtidas na análise são apresentadas a seguir:

Equação Final em Termos de Fatores Codificados:

$$Sqrt = 6.41 + 0.91A - 0.17B + 0.16C - 0.11AB - 0.21AC + 0.10BC - .13ABC \quad (12)$$

Onde o termo "sqrt" se refere ao grau de isomerização da reação e os termos A, B e C se referem, respectivamente, aos parâmetros temperatura, porcentagem de catalisador e tempo de reação.

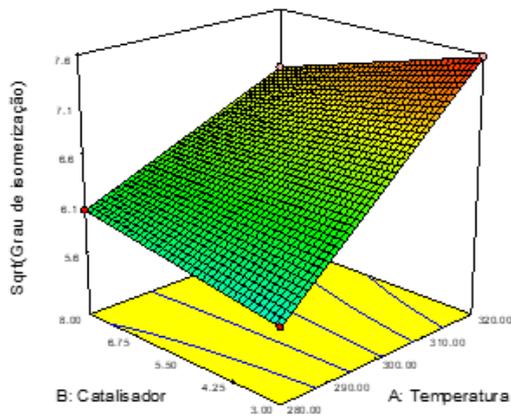
Equação Final em termos de Fatores Atuais:

$$\begin{aligned} Sqrt = & - 5.19504 + 0.040789 * Temperatura - 2.74941 \\ & * Catalisador - 0.66830 * Tempo + 8.38666E - 003 \\ & * Temperatura * Catalisador + 2.11589E - 003 \\ & * Temperatura * Tempo + 0.41793 * Catalisador \\ & * Tempo - 1.32375E - 003 * Temperatura \\ & * Catalisador * Tempo \end{aligned} \quad (13)$$

As equações 10 e 11, apresentadas acima, indicam a contribuição dos fatores para o grau de isomerização do óleo de mamona. As fórmulas apresentadas permitem dizer que na equação codificada (6), os fatores e as interações mais importantes do processo seguem a seguinte ordem: A>B>C>AB>AC>BC>ABC.

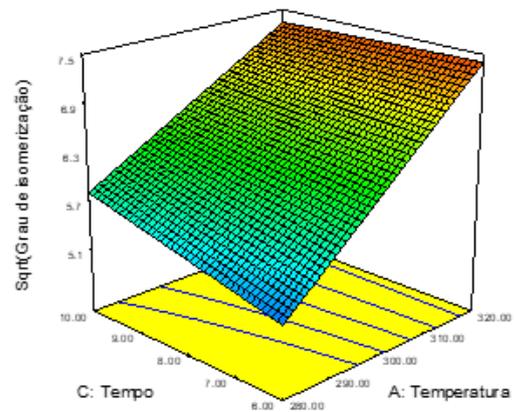
Os dados experimentais podem ser ajustados para obtenção da condição ótima da reação de isomerização, aumentando o rendimento no grau de isomerização. As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os gráficos de superfície que relacionam o grau de isomerização com os parâmetros analisados (temperatura, porcentagem de catalisador e tempo de reação). O ajuste dos dados forneceu valores ótimos de temperatura, porcentagem de catalisador e tempo de reação.

Figura 17: Grau de Isomerização Versus Catalisador e Temperatura.



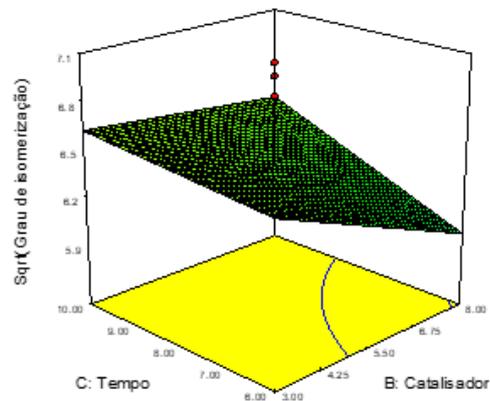
Fonte: Elaboração própria.

Figura 18: Grau de Isomerização Versus Tempo e Temperatura.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 19: Grau de Isomerização Versus Tempo e Temperatura.



Fonte: Elaboração própria.

Com base nos perfis dos gráficos das Figuras 17, 18 e 19, foi observado que todos os fatores influenciaram positivamente no aumento do rendimento na isomerização do óleo de mamona. Além disso, uma análise mais específica, permite afirmar que a temperatura é o fator que mais influenciou no grau de isomerização.

4.4. Cinética de Hidrodesoxigenação do Óleo de Mamona Isomerizado

O óleo utilizado como reagente na hidrodesoxigenação foi obtido através da reação de isomerização na melhor condição reacional (experimento 10).

A seguir, são apresentados os resultados de conversão, seletividade e grau de isomerização da reação de hidrodesoxigenação (Tabela 9) e a curva cinética (Figura 19) que relaciona o tempo de reação com o grau de isomerização (GI).

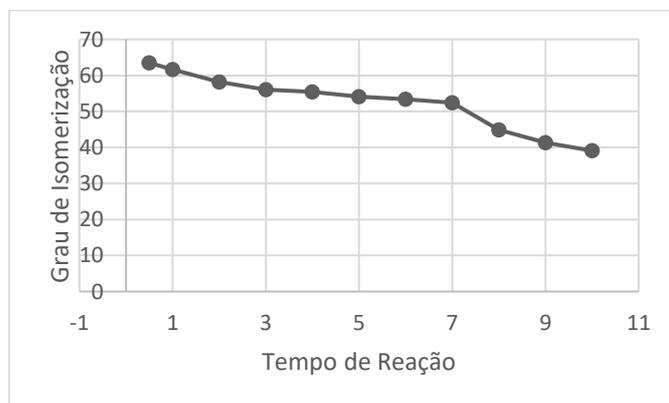
Tabela 9: Resultados da Reação de Hidrodesoxigenação do Óleo de Mamona Isomerizado.

Reação	Conversão	Seletividade (%)					G.I	Tempo de Reação
		ALG	HC	EC	AG	BD		
Hidrodesoxigenação do óleo de mamona isomerizado (60g de óleo; 3% de zeólita CBV720; 300°C; 10h) com 3% de catalisador de Re-Ni/Al ₂ O ₃ , a 340°C e 70bar.	68,75	12.47	19.38	35.47	31.25	1.51	63.1	30 min
	82,99	12.06	27.62	41.93	17.01	1.38	61.6	1h
	97,42	14.56	54.22	28.13	2.48	0.61	58.2	2h
	99,94	9.03	83.78	6.00	0.06	1.13	56.1	3h
	95,91	2.49	91.00	1.31	4.09	1.11	55.4	4h
	96,87	1.61	93.82	0.34	3.13	1.10	54.1	5h
	96,29	0.30	95.01	0.15	3.71	0.83	53.4	6h
	98,31	0.30	96.71	0.29	1.69	1.01	52.4	7h
	98,25	0.0	97.23	0.11	1.75	0.91	44.9	8h
	99,26	0.6	98.66	0.00	0.74	0.00	41.3	9h
98,91	0.0	98.91	0.00	1.09	0.00	39.1	10h	

Fonte: Elaboração própria.

Onde: ALC = Álcoois Graxos; HC = Hidrocarbonetos; EC = Ésteres de Cera; AG = Ácidos Graxos; BD = Biodiesel

Figura 20: Gráfico de Tempo de Reação Versus GI para Reação de Hidrodesoxigenação.



Fonte: Elaboração própria.

Observando os dados da Tabela 9, pode-se afirmar que a conversão do substrato foi realizada de forma completa (98,91%), sendo obtido como produto principal de reação os hidrocarbonetos renováveis. Os resultados mostram que durante a reação são gerados diversos produtos intermediários (ácidos graxos, ésteres de cera, álcoois graxos e ésteres de ácidos graxos), que são posteriormente convertidos nos hidrocarbonetos de interesse. Observa-se, portanto, que todas as reações ocorridas no processo de hidredesoxigenação de óleo de mamona isomerizado, geraram intermediários oxigenados, como álcoois graxos, ésteres graxos e ésteres de cera. Esse resultado já havia sido observado por Muchave, Almeida e Aranda (2021), que constataram esse comportamento de formação de intermediários oxigenados em reações de hidroprocessamento de lipídeos usando diferentes sistemas catalíticos.

A conversão dos produtos intermediários de reação ocorre de forma simultânea ao seu decorrer. Ou seja, na hidrogenação dos triglicerídeos há produção de ácidos graxos e álcoois graxos, que reagem entre si para produzir ésteres de cera. Este último, ao ser hidrogenado produz dois álcoois graxos que pela ação de hidrogênio ou da temperatura produzem hidrocarbonetos.

Além da hidrogenação e esterificação dos ácidos graxos e álcoois graxos, ocorrem reações de descarbonilação e descarboxilação dos ácidos graxos e triglicerídeos, produzindo hidrocarbonetos. Nas reações de descarbonilação e descarboxilação, o oxigênio dos ácidos graxos é removido sob a forma de monóxido ou dióxido de carbono, levando à produção de hidrocarbonetos com inferioridade de um átomo de carbono em relação ao ácido graxo original.

O produto obtido na reação de hidredesoxigenação do óleo de mamona isomerizado é composto pela mistura de hidrocarbonetos de cadeias lineares ou ramificadas, que contém entre 9 a 18 átomos de carbono na cadeia principal. Além disso, cerca de 16,85% dos hidrocarbonetos produzidos estão na faixa de C9-C15, sendo obtidos através de craqueamento catalítico e/ou térmico das moléculas ramificadas geradas na isomerização. Esse fato é sustentado pela curva cinética (Figura 19) obtida para a reação de hidredesoxigenação, de tal forma que entre 7h de reação (96,71% de seletividade em hidrocarbonetos) e 10h de reação (98,91% de seletividade em hidrocarbonetos), ocorreu uma diminuição no grau de isomerização, de 52,4% para 39,1% - uma perda de 13,3% no grau de isomerização.

Os resultados obtidos na reação de hidredesoxigenação apresentados na Tabela 9, demonstram ainda que o catalisador de Re-Ni/Al₂O₃ obteve bom desempenho catalítico, garantindo conversão satisfatória do óleo isomerizado e boa seletividade a hidrocarbonetos. A maior presença de sítios ácidos de Brønsted no catalisador de isomerização pode ter favorecido a obtenção de compostos aromáticos. Resultados similares foram obtidas tanto na aromatização

de ácidos graxos (SANTOS, FERREIRA E COSTA, 1998), quanto na aromatização de metanol (CHANG, CHU e SOCHA, 1984); nos dois casos foram utilizadas zeólitas. Os sítios ácidos de Brønsted visualizados na zeólita CBV720 estão relacionados diretamente aos hidrogênios de compensação ligados a cada tetraedro de alumínio (SANTOS, FERREIRA E COSTA, 1998).

4.5. Propriedades Físico-Químicas dos Produtos da Esterificação e Hidrodesoxigenação

De acordo com as normas ASTM 4052, ASTM D445, ASTM D6371 e ASTM D93, citadas na metodologia deste trabalho (item 3.7), foram determinadas as propriedades físico-químicas dos produtos das reações de esterificação e hidrodesoxigenação do óleo isomerizado na melhor condição. As características físico-químicas do produto da esterificação (biodiesel de mamona isomerizado) e da hidrodesoxigenação (hidrocarbonetos renováveis) são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10: Propriedades Físico-Químicas dos Produtos de Hidrogenação e Esterificação do Óleo de Mamona Isomerizado.

Amostra	Densidade à 20°C (kg.m⁻³)	Viscosidade Cinemática à 40°C (mm².s⁻¹)	Ponto de Entupimento a Frio (°C)	Ponto de Fulgor (°C)
Hidrocarbonetos Renováveis	841,1	7,73	-6,0	84,8
Biodiesel de Mamona Isomerizado	890,0	5,22	-2,0	137,3

Fonte: Elaboração própria.

No Brasil, o querosene de aviação alternativo tem sua especificação técnica estabelecida pela Resolução ANP n°856 de 2021 e o diesel verde pela Resolução ANP n°842 de 2021. Já o biodiesel é especificado por meio da Resolução ANP n°45, de 2014. A Tabela 11, apresentada a seguir, descreve algumas especificações técnicas do querosene de aviação alternativo (SPK-HEFA), diesel verde e do biodiesel, segundo normas da Agência Nacional de Petróleo (ANP).

Tabela 11: Especificações Técnicas para Bioquerosene SPK-HEFA e Biodiesel, segundo a ANP.

Tipo de biocombustível	Densidade à 20°C (kg.m⁻³)	Viscosidade Cinemática à 40°C (mm².s⁻¹)	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (°C)	Ponto de Fulgor (°C)
Querosene SPK - HEFA	730,0 a 770,0	-	-	>38
Diesel Verde	761,2 a 806,5	2,0 a 4,5	<12	>38
Biodiesel	850,0 a 900,0	3,0 a 6,0	<9	>100

Fonte: Elaboração própria.

Os resultados obtidos na Tabela 10, demonstram que o produto obtido na reação de esterificação de óleo isomerizado possui características físico-químicas satisfatórias quando comparadas à norma de especificação técnica de biodiesel (Tabela 11). Comparando-se os resultados obtidos na esterificação do óleo de mamona com as especificações de biodiesel, pode-se afirmar que o alto grau de isomerização das cadeias insaturadas do substrato (ácido ricinoleico), gerado no processamento do óleo teve um efeito positivo para o ponto de névoa do mesmo. Ou seja, a diminuição de cadeias carbônicas lineares (n-parafinas) no substrato proporcionou diminuição do ponto de névoa do óleo e conseqüentemente do biodiesel, conforme pode ser observado pela análise de ponto de entupimento de filtro a frio. Esse fato corrobora os resultados mostrados em estudos que relacionam a influência da estrutura de hidrocarbonetos com seu ponto de névoa, segundo os quais as n-parafinas normalmente são conhecidas por apresentarem ponto de névoa mais alto em comparação com outras classes importantes de hidrocarbonetos (CHUCK e DONNELLY., 2014).

Dentre os parâmetros apresentados na Tabela 10, pode-se ainda destacar o valor obtido na viscosidade do biodiesel de óleo de mamona isomerizado. Como já descrito anteriormente, a estrutura molecular do ácido graxo majoritário do óleo de mamona (ácido ricinoleico) ocasiona aumento de viscosidade do biodiesel produzido pela rota convencional de esterificação. A viscosidade é um parâmetro importante de especificação do biodiesel, uma vez que um valor elevado de viscosidade pode resultar em maior esforço da bomba injetora de combustível, provocando redução de eficiência na combustão e gerando acúmulo de resíduos no motor (ANP, 2021). O valor de viscosidade obtido no biodiesel de óleo isomerizado, demonstra que uma etapa de isomerização do óleo é benéfica não apenas para ocasionar a diminuição do ponto de névoa do combustível, mas também por diminuir sua viscosidade, através da eliminação do grupo hidroxila da cadeia principal do ácido ricinoleico.

Comparando os valores apresentados na Tabela 10 com as especificações técnicas do querosene de aviação alternativo ou do diesel verde, descritas na Tabela 11, pode-se concluir que o produto obtido na reação de hidrodesoxigenação não possui densidade e viscosidade cinemática adequada para aplicação como querosene de aviação ou diesel verde. O valor elevado de densidade da amostra de hidrocarbonetos renováveis pode estar relacionado com a possibilidade de produção de compostos aromáticos em maior quantidade durante a isomerização, apesar desse comportamento ser observado com mais frequência em processos de produção Fischer-Tropsch (FT-SPK/A). O produto poderia ser adequado às especificações destes biocombustíveis mediante um fracionamento, aproveitando-se a fração mais leve como combustível e a mais pesada como óleos básicos para biolubrificantes (KROYAN et al., 2022).

O ponto de fulgor dos hidrocarbonetos renováveis produzidos apresenta valor satisfatório, quando comparado à norma vigente (Tabela 11). Esse parâmetro possui grande relevância, uma vez que valores baixos de ponto de fulgor podem gerar queima irregular do combustível no motor. Além disso, existe uma relação entre o ponto de fulgor e o tamanho da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos, de tal forma que quanto maior a cadeia carbônica dos hidrocarbonetos presentes na mistura, maior será o ponto de fulgor e, conseqüentemente, o armazenamento e transporte do combustível terá nível de segurança mais alto (JENKINS, et al., 2016).

5. CONCLUSÕES

O óleo de mamona é composto majoritariamente por ácidos graxos monoinsaturados com 18 carbonos, sendo o ácido ricinoleico o composto mais representativo da amostra (88,11%). O perfil de ácidos graxos apresenta o seguinte comportamento: 1,88% de SAFA, 91,70% de MUFA e 6,42% de PUFA. Pode-se considerar, portanto, que o óleo de mamona é uma matéria-prima com potencial para isomerização (98,12% de ácidos graxos insaturados).

A análise dos resultados obtidos nas reações de isomerização permite concluir que o melhor resultado, em termos de grau de isomerização, foi obtido nas condições de 320°C, 3% de catalisador em relação à massa de óleo e tempo de reação igual a 6h. Apesar disso, um resultado similar foi obtido na reação realizada a 320°C, 3% de catalisador em relação à massa de óleo e tempo igual a 10h. Em ambas as condições de isomerização, conseguiu-se cerca de 57% de grau de isomerização do óleo de mamona.

Os resultados obtidos nas reações de isomerização permitem concluir que o fator mais relevante nas reações foi a temperatura, fato confirmado pela análise de variância dos fatores

de reação. Além disso, o catalisador utilizado na isomerização (zeólita CBV720) apresentou boa estabilidade após testes de desativação.

Os parâmetros físico-químicos do biodiesel produzido a partir do óleo de mamona, isomerizado na melhor condição, apresentaram conformidade com as especificações vigentes, indicando o melhoramento das propriedades desejadas.

Quanto à reação hidrodesoxigenação, pode-se concluir que o catalisador de Re-Ni/Al₂O₃ foi eficiente na conversão do óleo de mamona isomerizado e na seletividade a hidrocarbonetos renováveis.

Os produtos obtidos na reação de hidrodesoxigenação são majoritariamente formados por hidrocarbonetos com cadeia carbônica com 9 a 18 carbonos. Além disso, 16,85% dos hidrocarbonetos obtidos se encontram na faixa C9 - C15, correspondente ao querosene de aviação. Esses últimos foram produzidos através do craqueamento catalítico ou térmico. Os hidrocarbonetos obtidos na hidrodesoxigenação apresentaram alto grau de isomerização, com 52,4% em 7h de reação.

Os parâmetros físico-químicos dos hidrocarbonetos renováveis produzidos a partir da hidrodesoxigenação do óleo de mamona isomerizado não atendem às especificações estabelecidas pela ANP para o querosene de aviação alternativo e para o diesel verde. Para atender às especificações desses combustíveis, pode-se submeter o produto a um fracionamento, aproveitando-se a fração mais leve como combustível e a mais pesada como óleos básicos para biolubrificantes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-SHETWI, A. Sustainable development of renewable energy integrated power sector: Trends, environmental impacts, and recent challenges. **Science of The Total Environment**, v. 822, 153645. 2022.

ANAND, M.; SINHA, A. K. Temperature-dependent reaction pathways for the anomalous hydrocracking of triglycerides in the presence of sulfided Co–Mo-catalyst. **Bioresource technology**, v. 126, p. 148-155. 2012.

ANDRADE, L. C. T.; MUCHAVE, G. J.; MACIEL, S. T. A.; SILVA, I. P.; SILVA, G. F.; ALMEIDA, J. M. A. R.; ARANDA, D. A. G. Vegetable Oil and Derivates Hydroprocessing Using Ni as Catalyst for the Production of Hydrocarbons. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2022, 6402004. 2022.

ANDRAOS, S.; ABBAS-GHALEB, R.; CHLALA, D.; VITA, A. Production of hydrogen by methane dry reforming over ruthenium-nickel based catalysts deposited on Al₂O₃, MgAl₂O₄, and YSZ. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, n. 47, p. 25706-25716. 2019.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Superintendência de biocombustíveis e de qualidade de produtos. Coordenação de qualidade de combustíveis. Brasília, DF: Nota Técnica N° 10/2021/SBQ-CPT-CQC/SBQ/ANP-DF. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/analise-de-impacto-regulatorio-air/arquivos/1607120-especificacoes-nacionais-do-biodiesel-b100.pdf>.

ATABANI, A.E.; SILITONGA, A.S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T.M.I.; MASJUKI, H.H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4. P. 2070-2093. 2012.

BARANOWSKA, K.; KATARZYNA, A. B.; OKAL, J.; MINIAJLUK, N. Effect of Rhenium on Ruthenium Dispersion in the Ru–Re/γ-Al₂O₃ Catalysts. **Catalysis letters**, v. 144, p. 447-459. 2014.

BRASIL. Lei n° 13.263, de 23 de março de 2016. Dispõe sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Disponível em: <https://legislacao.presidencia.gov.br/atos/?tipo=LEI&numero=13263&ano=2016&ato=8fcAzaq50dZpWT6f9#:~:text=ALTERA%20A%20LEI%20N%2013.033,DIESEL%20COMERCIALIZADO%20NO%20TERRITÓRIO%20NACIONAL>.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa pública de pesquisa energética. RenovaBio: Biocombustíveis 2030, Nota técnica: Papel dos biocombustíveis na matriz energética. 2017. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-155/EPE%20-%20NT1%20-%20PAPEL%20DOS%20BIOCOMBUSTÍVEIS%20-%20ARQUIVO%201.pdf>

BRASIL. Resolução ANP n° 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP n° 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle

da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-798-de-1-de-agosto-de-2019-208544998>

BRASIL. Resolução ANP nº 856, de 22 de outubro de 2021. Estabelece as especificações do querosene de aviação JET A e JET A-1, dos querosenes de aviação alternativos e do querosene de aviação C (JET C), bem como as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializam esses produtos em território nacional. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-856-de-22-de-outubro-de-2021-354349404>

CHANG; CLARENCE, D.; CHU, C.; SOCHA, R. Methanol conversion to olefins over ZSM-5: I. Effect of temperature and zeolite SiO₂Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, V. 86, n. 2, p. 289-296. 1984.

CHUCK, C. J.; DONNELLY, J. The compatibility of potential bioderived fuels with Jet A-1 aviation kerosene. *Applied Energy*, v. 118, p. 83-91. 2014.

DE SOUZA, T. Z.; PINTO, G. M.; VITORIANO, A. A.; CORONADO, C. J. R.; PEREZ-HERRERA, R.; SIQUEIRA, B. O.; DA COSTA, R. B. R.; ROBERTS, J. J.; PALACIO, J. C. E. Biodiesel in South American countries: A review on policies, stages of development and imminent competition with hydrotreated vegetable oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 153, 111755. 2022.

FAHIM, M.A. AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S. **Introdução ao Refino de Petróleo**. 1. Ed, Elsevier, 2012.

HAJLARI, S. A.; NAJAFI, B.; ARDABILI, S. F. Castor oil, a source for biodiesel production and its impact on the diesel engine performance. *Renewable Energy Focus*, v. 28, p. 1-10, ISSN1755-0084. 2019.

KNOTHE, G.; DUNN, R.O. A comprehensive evaluation of the melting points of fatty acids and esters determined by differential scanning calorimetry. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 86, p. 843–856. 2009.

KROYAN, Y.; WOJCIESZYK, M.; KAARIO, O.; LARMI, M. Modeling the impact of sustainable aviation fuel properties on end-use performance and emissions in aircraft jet engines. **Energy**, v. 255, 124470. 2022.

KUICKA, D.; SIMACEK, P.; ZILKOVA, N. Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 52, n.1, p.161-168. 2009.

JENKINS, R. W., et al. The Effect of Functional Groups in Bio-Derived Fuel Candidates. **ChemSusChem**, v. 9, n. 9, p. 922-931. 2016

LAZARO, L. L. B.; SOARES, R. S.; BERMANN, C.; COLLAÇO, F. M. A.; GIATTI, L. L.; ABRAM, S. Energy transition in Brazil: Is there a role for multilevel governance in a centralized energy regime?. **Energy Research & Social Science**, v. 85, 102404. 2022.

MAGHREBI, R.; BUFFI, M.; BONDIOLI, P.; CHIARAMONTI, D. Isomerization of long-chain fatty acids and long-chain hydrocarbons: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, 111264, ISSN 1364-0321.2021.

MODHERA, B. K.; CHAKRABORTY M.; PARIKH, P.A.; JASRA, R.V. n-Hexane hydroisomerization over nano-crystalline zeolite beta. **Petroleum science and technology**, v. 27., n. 11, p. 1196-1208. 2009.

MOREIRA, J. B. D.; REZENDE, D. B.; PASA, V. M. D. Deoxygenation of Macauba acid oil over Co-based catalyst supported on activated biochar from Macauba endocarp: A potential and sustainable route for green diesel and biokerosene production. **Fuel**, v. 269, 117253. 2020.

MORENO, A. A.; RAMIREZ-REINA, T.; IVANOVA, S.; ROGER, A. C.; CENTENO, M.A.; ODRIOZOLA, J. S. Bimetallic Ni–Ru and Ni–Re catalysts for dry reforming of methane: understanding the synergies of the selected promoters. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, n. 694976. 2021.

OH, Y. K.; HWANG, K. R.; KIM, C.; KIM, J. R; LEE, J.S. Recent developments and key barriers to advanced biofuels: a short review. **Bioresource Technology**, v. 257, p. 320-333. 2018

PATTANAİK, B. P.; MISRA, R. D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 545-557. 2017

SANTOS, F. R.; FERREIRA, J. C.; COSTA, S.R. Catalytic decomposition of soybean oil in the presence of different zeolites. *Química Nova*, v. 21, p. 560-563. 1998.

SNARE, M.; KUBICKOVA, I.; MAKI-ARVELA, P.; MURZIN, D. Y. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 16, p. 5708-5715. 2006.

SINHA, A. K.; ANAND, M.; RANA, B. S.; KUMAR, R.; FAROOQUI, S. A.; SIBI, M. G.; JOSHI, R. K. Development of hydroprocessing route to transportation fuels from non-edible plant-oils. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 17, n.1, p.1-13. 2013.

SHU, Q.; ZHANG, Q.; XU, G.; NAWAZ, Z. Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7-8, p. 1002-1008. 2009.

STRIELKOWSKI, W.; CIVIN, L.; TARKHANOVA E.; TVARONAVICIENE, M.; PETRENKO, Y. Renewable energy in the sustainable development of electrical power sector: A review. **Energies**, v. 14, n. 24, 8240. 2021.

SZETO W.; LEUNG, D.Y.C. Is hydrotreated vegetable oil a superior substitute for fossil diesel? A comprehensive review on physicochemical properties, engine performance and emissions. **Fuel**, v. 327, n. 125065, ISSN 0016-2361.2022.

TEO, S. H.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Biodiesel production from crude *Jatropha Curcas* oil using calcium based mixed oxide catalysts. **Fuel**, v. 136, p. 244-252. 2014.

VERMA, D.; RANA, B. S.; KUMAR, R.; MALAYIL, M. G. S.; SINHA, A. Diesel and aviation kerosene with desired aromatics from hydroprocessing of *jatropha* oil over hydrogenation

catalysts supported on hierarchical mesoporous SAPO-11. **Applied Catalysis A: General** , v. 490, p. 108-116. 2015.

WANG, S.; LIN, S.; CHEN, T.; CHUANG, C. Solid-state trans–cis isomerization of captopril determined by thermal Fourier transform infrared (FT-IR) microspectroscopy. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 90, n. 8, p. 1034-1039. 2001.

YILMAZ, N.; ATMANLI, A. Sustainable alternative fuels in aviation. **Energy**, v. 140, Part 2, p. 1378-1386, ISSN 0360-5442. 2017.

ZHOU, Y.; HUANG, Y.; FANG, Y.; TAN T. Selective conversion of castor oil derived ricinoleic acid methyl ester into jet fuel. **Green Chemistry**, v. 18, p. 5180 – 5189. 2016.