



Carolina Yamamoto Kuroiwa Japiassú

**Obtenção de bio-óleo a partir do óleo de coco com
catalisadores de molibdênio e níquel**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientadora: Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Rio de Janeiro

Setembro de 2019



Carolina Yamamoto Kuroiwa Japiassú

**Obtenção de bio-óleo a partir do óleo de coco com
catalisadores de molibdênio e níquel**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof^a. Laurinda Fátima da Fonseca P. G. Bragança

Departamento de Engenharia Química e de Petróleo – UFF

Prof. Brunno Ferreira dos Santos

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de setembro de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e da orientadora.

Carolina Yamamoto Kuroiwa Japiassú

Graduou-se em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil em 2016.

Ficha Catalográfica

Japiassú, Carolina Yamamoto Kuroiwa

Obtenção de bio-óleo a partir do óleo de coco com catalisadores de molibdênio e níquel / Carolina Yamamoto Kuroiwa Japiassú ; orientadora: Maria Isabel Pais da Silva. – 2019.

70 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Óleo de coco. 3. Hidroprocessamento. 4. Suporte mesoporoso. 5. Catalisadores metálicos. 6. Bio-óleo. I. Silva, Maria Isabel Pais da. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedico este trabalho aos meus pais, Antônio e Maria Teresa, e à
minha irmã Priscila

Agradecimentos

Quero primeiramente agradecer a Deus, em seguida meus pais, Maria Teresa e Antônio e minha irmã, Priscila, por todo apoio durante o curso de mestrado, desde a minha matrícula até a minha apresentação final, pelas suas palavras de motivação e incentivo, e por todo amor e paciência, se hoje me tornei quem sou, devo a eles, amo muito vocês.

Agradeço a minha orientadora, Maria Isabel Pais, pelo suporte nas pesquisas e pelo direcionamento das práticas experimentais e na estrutura do trabalho.

Agradeço ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos e por todo apoio para realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço o laboratório de combustíveis da Universidade Federal do Rio de Janeiro e ao laboratório de Espectroanalítica e Eletroanalítica Aplicada da PUC-Rio pelas análises do bio-óleo realizadas.

Agradeço os técnicos de laboratório, Gisele, Henrique e Laísa, os quais me auxiliaram durante todo trabalho experimental, dando o suporte necessário para a realização dos experimentos.

Agradeço aos professores e funcionários do departamento de engenharia química e de materiais, pelas aulas, ensinamentos e apoio.

E agradeço a toda minha família por estarem sempre ao meu lado.

Resumo

Japiassu, Carolina Yamamoto Kuroiwa; Pais da Silva, Maria Isabel; **Obtenção de bio-óleo a partir do óleo de coco com catalisadores de molibdênio e níquel**. Rio de Janeiro, 2019. 70p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A preocupação ambiental é um tema que vem ganhando seu espaço em pesquisas de diversas áreas, é necessário que a dependência da utilização de combustíveis fósseis não aumente, para que os impactos gerados por eles no meio ambiente como a poluição e o efeito estufa sejam então controlados. Além disso, o uso de fontes alternativas como matéria-prima para a geração de energia possui grande importância nessa substituição. O presente trabalho visa avaliar o potencial do óleo de coco para a produção de um bio-óleo a partir da catálise heterogênea utilizando catalisadores metálicos de Ni e Mo suportados em sílica mesoporosa (SBA-15). Os catalisadores e o suporte foram sintetizados manualmente, calcinados e passaram por diversas análises de caracterização. Para a reação, utilizou-se a temperatura de 370°C, pressão na faixa de 10 a 15 bar, e um tempo de reação de 2 horas. Após o bio-óleo ser produzido o mesmo foi filtrado e destilado, para se trabalhar na faixa do diesel. Por fim, o óleo passou por duas análises de caracterização, sendo elas, a determinação do ponto de fulgor e massa específica, para então avaliar o potencial do óleo de coco na substituição dos combustíveis tradicionais. A síntese do suporte e a impregnação dos catalisadores foi considerada satisfatória, pois os resultados se apresentaram de acordo com a literatura, mostrando que se tratam de materiais mesoporosos, e além disso, a presença dos metais foi comprovada. Após as análises de caracterização, o bio-óleo produzido a partir do catalisador de níquel foi considerado o melhor, visto que, suas propriedades ficaram dentro da faixa esperada (ponto de fulgor de 41°C e uma massa específica de 0,8408 g/cm³) para um combustível derivado do petróleo, e além disso, teve uma eficiência de 45,05% na redução da concentração de oxigênio.

Palavras-chave

Óleo de coco; catálise heterogênea; suporte mesoporoso; catalisadores metálicos; bio-óleo

Abstract

Japiassu, Carolina Yamamoto Kuroiwa; Pais da Silva, Maria Isabel (Advisor); **Obtaining bio-oil from coconut oil with molybdenum and nickel catalysts**. Rio de Janeiro, 2019. 70p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The environmental concern is a theme that has been gaining its place in several research, so it is necessary that the dependence on using fossil fuels must not increase, to control the impacts, like the pollution and the greenhouse effect, with are generate by them. Furthermore, the use of alternatives sources like feedstock to generation of energy has a big importance in this replacement. This work wants to evaluate the coconut oil's potential to produce a bio oil by heterogeneous catalysis using three metals catalysts (nickel, molybdenum and both of them) supported in a mesoporous silica. The catalysts and the support were manually synthesized, calcined and characterized. For the reaction, we used 370°C, a pressure in the range 10-15 bar and the time reaction was 2 hours. After the production of bio oil, it was filtrated and distilled, to work in the diesel range. Besides that, this oil was analyzed to determine two characteristics, flash point and specific mass, and with the result, we could evaluate the potential of coconut oil in the replacement of traditional fuels. The support's synthesis and the catalysts impregnation was considered satisfactory, because the results were presented according to the literature, showing that they are really mesoporous materials and besides that the presence of metals was proven. After characterization analyzes the bio oil produced by the nickel catalyst was considered the best, because your properties were within expected range (flash point equal 41°C and specific mass equal 0,8408 g/cm³), for a petroleum derived fuel, and had an efficiency of 45,05 % in reducing oxygen concentration.

Keywords

Coconut oil; heterogeneous catalysis; mesoporous support; metals catalysts; bio oil

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 PREOCUPAÇÃO AMBIENTAL	15
3.1.1 Meio Ambiente	15
3.1.2 Combustíveis Fósseis	15
3.2 FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA.....	23
3.2.1 Energia Solar	24
3.2.2 Energia Eólica.....	25
3.2.3 Energia Hidráulica.....	26
3.2.4 Energia de Biomassa.....	27
3.3 ÓLEO DE COCO	30
3.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIO-ÓLEO.....	32
3.4.1 Suporte Catalítico	32
3.4.2 Catalisador.....	33
3.4.3 Hidroprocessamento.....	34
4. METODOLOGIA.....	41
4.1 SÍNTESE DO SUPORTE DE SÍLICA MESOPOROSA (SBA-15) ...	41
4.2 PREPARO DOS CATALISADORES METÁLICOS	42
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E DOS CATALISADORES ...	43
4.3.1 Análise Textural (BET).....	43
4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)	43
4.3.3 Análise Termogravimétrica (ATG).....	44
4.3.4 Composição Química.....	44
4.4 TESTE CATALÍTICO	45

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE DE SÍLICA MESOPOROSA (SBA-15)	48
5.1.1 Análise Termogravimétrica do Suporte (ATG)	48
5.1.2 Difração de Raios-X (DRX)	49
5.1.3 Análise Textural (BET)	50
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES METÁLICOS (Mo, Ni e NiMo)	52
5.2.1 Análise Termogravimétrica dos Catalisadores Metálicos (ATG)	52
5.2.2 Difração de Raios-X (DRX)	53
5.2.3 Análise Textural (BET)	55
5.2.4 Análise da Composição Química dos Catalisadores	58
5.3 BIO-ÓLEO.....	60
5.3.1 Curvas de Destilação	60
5.3.2 Características do Bio-Óleo	62
6. CONCLUSÃO.....	66
7. TRABALHOS FUTUROS	67
8. REFERÊNCIAS.....	68

Lista de figuras

Figura 1 - Esquema de uma jazida de petróleo	17
Figura 2 - Esquema do processo de destilação fracionada.....	22
Figura 3 - Matrizes Energética e Elétrica do Brasil (2016)	24
Figura 4 - Painéis Fotovoltaicos	25
Figura 5 - Evolução da capacidade instalada da fonte eólica	25
Figura 6 - Turbinas Eólicas.....	26
Figura 7 - Usina Hidrelétrica.....	27
Figura 8 - Tipos de Biomassa.....	28
Figura 9 - Tecnologias de Aproveitamento de Biomassa	29
Figura 10 - Óleo de coco (biomassa escolhida)	32
Figura 11 - Diagrama de um processo de hidroprocessamento.....	35
Figura 12 - Reações do hidroprocessamento.....	36
Figura 13 - Rendimento de C10 a C28 na fração líquida obtida com o catalisador de NiMo/Al ₂ O ₃	38
Figura 14 - Fluxograma da síntese do SBA-15	41
Figura 15 – Equipamento de calcinação do suporte e dos catalisadores.	42
Figura 16 - Equipamento para análise textural.....	43
Figura 17 - Equipamento para análise termogravimétrica	44
Figura 18 - Equipamento para análise da composição química	45
Figura 19 - Reator Batelada	47
Figura 20 - Resultado da análise termogravimétrica do SBA-15.....	48
Figura 21 - Resultado do DRX do primeiro SBA-15	49
Figura 22 - Resultado do DRX do segundo SBA-15	49
Figura 23 - Isoterma de adsorção do primeiro SBA-15	50
Figura 24 - Isoterma de adsorção do segundo SBA-15	51
Figura 25 - Análise de ATG do Catalisador de Molibdênio.....	52
Figura 26 - Análise de ATG do Catalisador de Níquel.....	52
Figura 27 - Análise de ATG do Catalisador de Níquel-Molibdênio	53
Figura 28 - Difratoograma do Catalisador de Níquel	54
Figura 29 - Difratoograma do Catalisador de Molibdênio	55
Figura 30 - Difratoograma do Catalisador de Níquel-Molibdênio.....	55
Figura 31 - Isoterma do Catalisador de Molibdênio.....	56

Figura 32 - Isoterma do Catalisador de Níquel.....	57
Figura 33 - Isoterma do Catalisador de Níquel-Molibdênio	57
Figura 34 - Curva de Destilação do Óleo de Coco	60
Figura 35 - Curva de Destilação do Bio-óleo (catalisador de molibdênio)	60
Figura 36 - Curva de Destilação do Bio-óleo (catalisador de níquel)	61
Figura 37 - Curva de Destilação do Bio-óleo (catalisador de níquel- molibdênio).....	61
Figura 38 - Filtração do Bio-óleo	63

Lista de tabelas

Tabela 1 - Cadeias de hidrocarbonetos presentes no petróleo	18
Tabela 2 - Composição aproximada do petróleo	18
Tabela 3 - Composição dos gases presentes no gás natural.....	19
Tabela 4 - Características físico-químicas do óleo diesel	21
Tabela 5 - Ácidos graxos presentes no óleo de coco.....	30
Tabela 6 - Composição do óleo de coco (matéria-prima).....	46
Tabela 7 - Propriedades texturais do suporte.....	51
Tabela 8 - Propriedades texturais dos catalisadores.....	58
Tabela 9 - Resultados da composição química dos catalisadores por FRX	59
Tabela 10 - Resultados da composição química dos catalisadores por ICP-OES.....	59
Tabela 11 - Volume de água retirado no início da destilação.....	62
Tabela 12 - Propriedades físico-químicas dos bio-óleos.....	63
Tabela 13 - Resultados da composição elementar dos Bio-óleos.....	64
Tabela 14 - Eficiência na redução de oxigênio.....	65

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, as preocupações com o futuro da população e do meio ambiente tem aumentado significativamente, com isso, diversas pesquisas com relação a combustíveis sustentáveis vêm sendo aprimoradas. Os combustíveis alternativos como o bio-óleo oriundos de diferentes biomassas, estão crescendo cada vez mais devido ao fato da limitação das fontes de petróleo. Esse tipo de combustível possui muitas vantagens como por exemplo: é renovável, biodegradável, “amigável” para o meio ambiente e não é tóxico. Apesar dos diversos benefícios, existem dois principais fatores que atrapalham sua produção em larga escala, são eles, o custo da matéria-prima e do seu processo de produção, deste modo, muitas tecnologias já estão sendo estudadas para redução desses custos.

Com relação as matérias-primas, diversas estão sendo pesquisadas e testadas para saber seu potencial para proporcionar uma boa qualidade do produto final. O tipo de matéria-prima em geral depende da localização do país onde o bio-óleo será produzido. Por exemplo: nos EUA é mais comum utilizar o óleo de soja, na Malásia e Indonésia utiliza-se o óleo de palma, na Europa os óleos mais usados são o de colza e de girassol, e na Índia e na África a árvore de *Jatropha* é a matéria-prima mais usual.

Embora atualmente no Brasil o uso do óleo de soja na produção de biodiesel seja alto, o óleo de coco vem ganhando seu espaço, visto que, o nosso país é um grande produtor do mesmo, com uma produção em 2017 de 1,8 bilhões de frutos, com plantações de aproximadamente 241 mil hectares, mostrando o potencial desta matéria-prima para geração de bio-óleos com propriedades semelhantes ao do óleo diesel, o qual é derivado do petróleo. Uma das vantagens do óleo de coco está na sua composição, pois o mesmo é constituído de ácidos graxos na faixa de C_{11} a C_{18} , a qual é compatível com a faixa de hidrocarbonetos do óleo diesel. Deste modo, a conversão desses ácidos em hidrocarbonetos via hidrodessoxigenação, reação onde o oxigênio é removido na presença do hidrogênio, ocorre mais facilmente, gerando assim um óleo que pode substituir total ou parcialmente o diesel derivado de petróleo. Com isso, o estudo do processo de hidrotratamento do óleo de coco para obtenção de um bio-óleo com características próximas ao do óleo diesel tem se tornado muito atraente e importante.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste projeto é produzir um bio-óleo a partir do óleo de coco, com características semelhantes ao diesel derivado do petróleo.

2.2 Objetivos Específicos

O procedimento experimental será feito desde a síntese do suporte até a obtenção do produto final. Deste modo, existem certos objetivos específicos como:

- Sintetizar e caracterizar o suporte de sílica mesoporosa;
- Preparar e caracterizar os catalisadores metálicos;
- Avaliar a eficiência do uso de suporte de sílica mesoporosa (SBA-15);
- Analisar e comparar a eficiência de catalisadores metálicos (Mo, Ni e NiMo) no processo de hidrocrackeamento/hidrotratamento

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PREOCUPAÇÃO AMBIENTAL

3.1.1 Meio Ambiente

A preocupação com o meio ambiente não é recente, existem muitos eventos, congressos e encontros internacionais como por exemplo, COPs (ONU), Rio +20, G8, G20, BRICS, Fórum Social Mundial, os quais visam a preservação do meio ambiente e a diminuição da poluição a partir de alguns temas como, ações para garantir o desenvolvimento sustentável do planeta, formas de eliminar a pobreza, a importância e os processos da Economia Verde, balanço das atividades feitas nos últimos 20 anos em relação ao meio verde, dentre outros.

Diante da importância do meio ambiente para os seres vivos, muitos estudos estão sendo realizados com o objetivo de tornar o futuro melhor e mais sustentável. Pois como o desenvolvimento humano está em constante aceleração, é de responsabilidade do Estado e da sociedade, a criação, existência e utilização de princípios que tenham como meta a melhoria da qualidade de vida das pessoas em acordo com a preservação do meio ambiente, fazendo com que elas andem juntas. [1]

A indústria de petróleo afeta muito o meio ambiente, nela existem muitos processos que podem ser prejudiciais ao ecossistema, desta forma a busca por combustíveis alternativos que não sejam derivados do petróleo tem aumentado significativamente. Esta é uma das motivações para este trabalho e mais adiante serão apresentadas fontes alternativas de energia e suas vantagens.

3.1.2 Combustíveis Fósseis

Os combustíveis fósseis são substâncias que se originaram de animais, vegetais e microorganismos fossilizados a mais de mil anos e que sofreram transformações complexas. A decomposição de resíduos orgânicos que origina esses combustíveis, leva milhões de anos, desta forma, eles são considerados recursos naturais não renováveis, ou seja, desaparecerão quando as reservas planetárias estiverem esgotadas, os três tipos mais conhecidos são, o petróleo, o carvão mineral e o gás natural.

Quando se fala da disponibilidade de energia fóssil, dois termos são comumente utilizados, são eles, recurso e reservas. “Recursos incluem todos os

depósitos que ainda estão no chão à espera de serem aproveitados. Reservas são apenas os depósitos que os geólogos sabem, ou acreditam, que podem ser extraídos considerando os preços do recurso e as tecnologias” para extração. [2]

Estudos mostram que os combustíveis fósseis tendem a continuar sendo a fonte de energia dominante no futuro, porém a situação geopolítica e ambiental de hoje necessita de uma mudança no consumo de energia. Para que haja uma economia próspera global e um ambiente saudável, é preciso uma procura por diferentes soluções de energia, mas além disso, é necessário um desenvolvimento de tecnologias avançadas, principalmente em relação ao ciclo do combustível fóssil (desde a sua exploração e produção até a captação e o armazenamento das emissões de CO₂). [2]

A seguir, serão abordados os três tipos mais comuns de combustíveis fósseis.

3.1.2.1 Petróleo

Os interesses econômicos no petróleo são muitos, visto que o homem ainda depende muito dessa fonte para a geração de energia. Este recurso, é de fundamental importância tanto para a economia quanto para o desenvolvimento dos países, e devido a isso muitos entram em conflito. [3]

No Oriente Médio estão as maiores reservas petrolíferas do mundo, e dentre os países que possuem as maiores reservas estão, a Arábia Saudita, Canadá, Irã, Iraque, Kuwait, Emirados Árabes, Venezuela e Rússia.

No Brasil, a procura por matéria-prima para a produção de combustíveis para a iluminação das cidades ocorreu desde a metade do século XIX. Em certos vilarejos afastados dos grandes centros, os habitantes usavam uma lama negra para queimá-la em fogareiros e lamparinas, indicando que o petróleo poderia estar mais próximo do que eles pensavam. Com o passar dos anos o Brasil passou a considerar interessante a procura por petróleo, desde então as perfurações petrolíferas do país vêm crescendo cada vez mais, buscando-se este recurso em mais lugares, em regiões mais difíceis e profundas.

Uma das razões dos investimentos na área no petróleo é o fato dele poder ser usado como fonte para obtenção de diversos produtos e não somente de

combustível. A grande variedade de subprodutos derivados do petróleo que existem atualmente ilustra o alto e multifacetado impacto tecnológico que esta fonte possui sobre a sociedade industrial. Isso ocorre principalmente devido ao fato da constante evolução da indústria petrolífera, fazendo com que deste modo o petróleo esteja impregnado em todos os ramos da moderna civilização industrial. [2]

O petróleo é encontrado nas camadas inferiores do solo, tanto no mar quanto na terra, como ilustra a figura 1. Por causa do seu processo de formação, em geral, ele é achado associado ao gás natural e a uma certa quantidade de água salgada, que vem do mar. Um fato de grande importância na exploração de petróleo no Brasil, foi a descoberta das jazidas na camada de pré-sal, em 2008, onde as reservas estão a uma profundidade de 7/8 mil metros abaixo do leito do mar. A figura a seguir ilustra um esquema resumido de uma jazida de petróleo. [3]

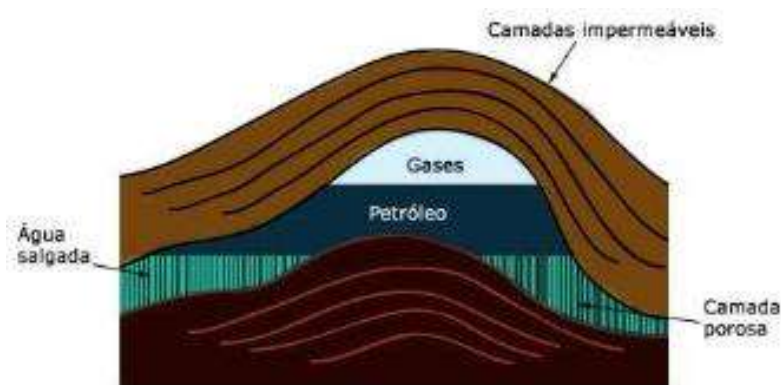


Figura 1 - Esquema de uma jazida de petróleo

Fonte: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAhM3sAK/qualificacao-combustiveis-liquidos-por-metodo-eletronico-utilizando-redes-neurais-artificiais> (acessado em 18/05/18)

O petróleo é um líquido escuro e viscoso formado por uma mistura de hidrocarbonetos na sua maioria e outros compostos orgânicos e inorgânicos de diversas massas moleculares em poucas quantidades, portanto não é uma substância pura. A tabela abaixo apresenta as principais cadeias de hidrocarbonetos que ele contém:

Tabela 1 - Cadeias de hidrocarbonetos presentes no petróleo

Compostos	Fórmulas/Nomes
Alcanos de cadeia normal	C_nH_{2n+2} n-parafinas
Alcanos ramificados	C_nH_{2n+2}
Alcenos ramificados	C_nH_{2n} Olefinas
Ciclanos	C_nH_{2n} Naftenos
Aromáticos	Benzenóide

Fonte: [http://web.ccead.puc-](http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_combustiveis.pdf)

rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_combustiveis.pdf (acessado em 20/06/18)

Nos petróleos pesados e betumes a proporção de hidrocarbonetos está em geral por volta de 50%, mas já para os leves, esta porcentagem pode chegar até 95%. Mas a sua composição varia de campo para campo, a tabela abaixo apresenta aproximadamente a composição desse combustível. [4]

Tabela 2 - Composição aproximada do petróleo

Elemento	C	H	N	O	S	Metais
%	83 a 87	10 a 14	0,1 a 2	0,1 a 1,5	0,5 a 6	<1000ppm

Fonte: <http://cienciaecultura.bvs.br/pdf/cic/v60n3/a11v60n3.pdf> (acessado em 20/06/18)

3.1.2.2 Gás Natural

O gás natural é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos, trata-se de um composto natural que se origina quando a matéria das plantas e dos animais se deteriora, ele é inodoro, incolor e insípido, apresenta em maior quantidade o metano, em seguida o etano e também em menores concentrações propano, butano, nitrogênio, H_2S e dióxido de carbono. [3] A sua produção se deu no período pré-histórico devido a matérias orgânicas que foram soterradas em grandes profundidades, com isso, o gás ficou acumulado e preso nas rochas porosas no subsolo profundo. A tabela a seguir mostra a porcentagem dos gases presentes no gás natural: [3]

Tabela 3 - Composição dos gases presentes no gás natural

Componente	Metano (CH ₄)	Etano (C ₂ H ₆)	Propano (C ₃ H ₈)	Butano (C ₄ H ₁₀)	CO ₂ , H ₂ S, N ₂ , etc
%	75 a 90	5 a 15	< 5	< 5	Traços

Fonte: <http://cienciaecultura.bvs.br/pdf/cic/v60n3/a11v60n3.pdf> (acessado em 20/06/18)

Diferentemente dos gases GLP (gás liquefeito de petróleo) e gás de refinaria, os quais vêm de processos industriais, o gás natural é encontrado no subsolo como explicado anteriormente. Esse gás pode ser dividido em dois tipos, o que é achado em reservatórios onde existe pouco petróleo é chamado de não-associado, já aquele que é encontrado misturado ao petróleo ou em pequenas quantidades sobre a reserva petrolífera é denominado, gás associado. Depois de ser extraído da terra, o gás natural vai para uma unidade de processamento, onde é tratado, limpo de impurezas e separado em seus muitos componentes. [2,3]

A produção em grande escala desse combustível começou em 1988 na Bacia de Campos, localizada no Rio de Janeiro, esse fato fez com que aumentasse a sua participação na matriz energética. Em 1999, a oferta de gás natural teve forte aumento com o Gasoduto Brasil-Bolívia, hoje em dia chamado de Rede Gás Energia, com isso, a sua utilização foi estimulada em termoeletricas e em veículos automotivos. [3]

Esse recurso não substitui completamente os combustíveis derivados do petróleo para transportes terrestres, marítimos e aéreos, mas ele possui a vantagem de ser extraído sob sua própria pressão e além disso, é facilmente transportado por gasodutos, que ligam os campos de gás às instalações de estocagem, as quais são conectadas aos consumidores pelas redes de distribuição subterrâneas. [4]

Este combustível fóssil é muito usado como combustível industrial e doméstico ou como matéria-prima para sínteses químicas, e também de diversos produtos petroquímicos importantes, como matérias plásticas, alguns farmacêuticos e os fertilizantes nitrogenados. Além disso, é uma fonte que possui um alto poder calorífico e é menos poluente que o petróleo. [3,4]

3.1.2.3 Carvão Mineral

Dentre os combustíveis fósseis, o carvão é o que está presente em maior quantidade, além de ser mais econômico. Se a sua produção atual for mantida no

mesmo nível, o carvão estará disponível para pelo menos os próximos 130 anos, se comparado com os 42 anos previstos para o petróleo e os 60 anos para o gás natural, pode-se observar que é realmente a fonte fóssil mais abundante. Os maiores produtores de carvão mineral mundial são, EUA, China, Índia, Rússia, África do Sul e Austrália. [2,3]

Historicamente o carvão possui preços mais baixos e mais estáveis do que o petróleo e o gás natural, e provavelmente é possível que se mantenha o combustível mais acessível para a geração de energia em alguns países desenvolvidos por muitos anos. Por mais que fontes renováveis, como por exemplo, biomassa, solar e eólica, passem a ocupar uma parcela maior na matriz energética mundial, o carvão deverá continuar a ser considerado um insumo para a geração de energia elétrica, principalmente nos países em desenvolvimento. [2]

O carvão mineral é considerado uma rocha orgânica combustível, e assim pode-se dizer que é um carvão fóssil originado de vegetais que foram submetidos a uma carbonização e perderam oxigênio e nitrogênio. A qualidade do carvão está relacionada com a sua idade, isto é, quanto maior for a idade do fóssil, maior será a concentração de carbono e deste modo ele terá uma qualidade melhor, pois o teor de umidade diminui, deixando o carvão mais interessante para a combustão. [3]

A partir da concentração de carbono presente no carvão pode-se classificá-lo em basicamente quatro categorias, são elas: [5]

- Turfa: 55 a 60% de carbono;
- Linhito: 67 a 78% de carbono;
- Hulha: 80 a 90 de carbono;
- Antracito: aproximadamente 96% de carbono.

Além de carbono, o carvão contém também, hidrogênio, oxigênio, pequenas quantidades de nitrogênio, enxofre e diferentes minerais. Nele também se encontram muitos compostos aromáticos, os quais podem ser usados como matéria-prima de diversas indústrias como as de nylon, detergentes, pesticidas e índigo sintético. [3,4]

3.1.2.4 Óleo Diesel

O óleo diesel é o combustível que se pretende substituir com o bio-óleo produzido a partir do óleo de coco. Esse combustível fóssil é obtido a partir da destilação fracionada e do craqueamento do petróleo. Ele possui um aspecto oleoso, límpido, com toxicidade mediana, não apresenta material em suspensão, tem um forte e característico odor, é pouco volátil e é inflamável.

A sua composição é de principalmente átomos de carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos), mas possui também em baixas concentrações compostos orgânicos com enxofre, nitrogênio e oxigênio, e sua composição é considerada complexa. A tabela 4 apresenta algumas das características físico-químicas do óleo diesel, as quais pretende-se comparar com as do bio-óleo. [6]

Tabela 4 - Características físico-químicas do óleo diesel

Características	Unidade	Limites	
		Tipo A e B	
		S10	S500
Estabilidade à oxidação	mg/100mL	2,5	-
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	-
Massa Específica	kg/m ³	815 a 850	815 a 865
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	2 a 4,5	2 a 5
Ponto de fulgor	°C	38	38
Teor de Água	mg/kg	200	500
Água e Sedimentos	% volume	-	0,05

Fonte: <https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=263587> (Resolução ANP nº 50 de 23/12/2003) (acessado em 02/07/18)

O diesel é um produto derivado do petróleo, assim como a gasolina, o querosene e o óleo lubrificante, porém é o mais abundante, isto é, é a maior fração do petróleo. Com relação as suas utilidades, este combustível possui grande aproveitamento no setor rodoviário, sendo usado em motores de combustão interna e ignição por compressão de automóveis, furgões, ônibus e caminhões e também no setor industrial, servindo para gerar eletricidade para manter as caldeiras

aquecidas. Como no Brasil a maior parte da distribuição de produtos é realizada por rodovias, esse combustível possui grande importância.

Durante o refino do petróleo, a partir do processo de destilação atmosférica, obtém-se as frações chamadas de óleo diesel leve e pesado, dentre outras e essas são básicas para a produção de óleo diesel. O processo de destilação se baseia na diferença dos pontos de ebulição entre os componentes presentes na mistura, a temperatura para a separação do diesel em geral está na faixa de 220 °C a 380 °C, já as outras frações do petróleo são separadas em outras faixas de temperatura como ilustra a figura 2. [3]

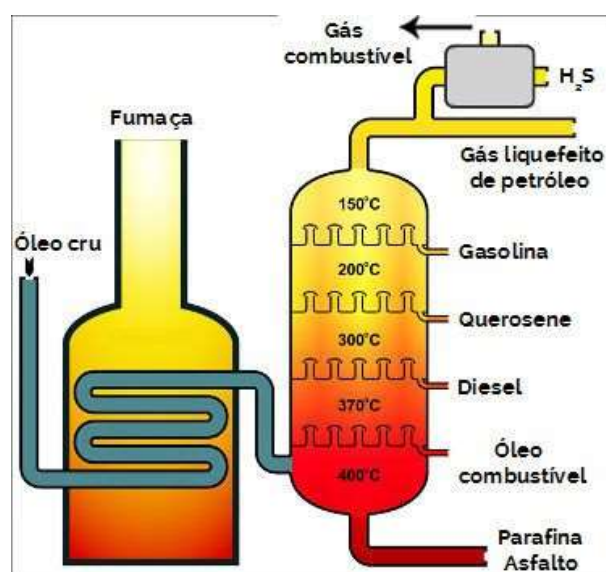


Figura 2 - Esquema do processo de destilação fracionada

Fonte: <https://betaeq.com.br/index.php/2018/03/26/querosene/> (acessado em 02/07/18)

As frações de óleo diesel leve e pesado podem ainda ser misturadas com outras como a nafta, o querosene e o gasóleo leve de vácuo, gerando o produto final conhecido como óleo diesel. O acréscimo dessas frações e de outras geradas por outros processos na refinaria irá depender da demanda do mercado consumidor de derivados de petróleo e esse óleo ainda passa por alguns processos para a diminuição do seu teor de enxofre. [6]

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) no Brasil apoiada na Resolução número 65 de 2011, determinou que dois tipos de óleo diesel podem ser vendidos para serem utilizados em veículos, eles são:

- Diesel tipo A: derivado de processos de refino de petróleo sem a adição de biodiesel;
- Diesel tipo B: é o diesel tipo A, mas com a adição de biodiesel.

Esta Resolução ainda divide esse combustível com relação aos níveis de enxofre que eles possuem em quatro tipos:

- S10: diesel que contém 10 mg de enxofre por kg de óleo;
- S50: diesel que contém 50 mg de enxofre por kg de óleo;
- S500: diesel que contém 500 mg de enxofre por kg de óleo;
- S1800: diesel que contém 1800 mg de enxofre por kg de óleo.

Porém a partir de 2014, somente o diesel S10 e o S50 estão sendo distribuídos devido à necessidade da redução da quantidade de gases de enxofre na atmosfera. [6]

A grande desvantagem desse combustível é a presença de enxofre, pois durante a combustão são obtidos gases tóxicos como, o dióxido de enxofre e o trióxido de enxofre, os quais são liberados na atmosfera e desta forma colaboram para o aumento da poluição do ar e também para a geração da chuva ácida. Além disso, trata-se de uma fonte não renovável por ser derivado do petróleo, e como as reservas petrolíferas estão diminuindo cada vez mais, torna-se necessário encontrar uma fonte alternativa para não depender tanto do óleo diesel de fonte fóssil.

3.2 FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA

Diante de todos os problemas relacionados aos combustíveis fósseis, torna-se mais do que necessário a busca por diferentes soluções energéticas e tecnologias avançadas, e é nesse contexto que as fontes alternativas de energia vêm ganhando cada vez mais seu espaço, com pesquisas, artigos, notícias, dentre outros veículos de informação. Neste tópico serão abordadas basicamente quatro tipos de energia, a energia solar, a hidráulica, a eólica, e a energia a partir de biomassas, a qual é o foco deste trabalho.



Figura 3 - Matrizes Energética e Elétrica do Brasil (2016)

Fonte: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/14+-+Energia+no+Mundo+-+Matrizes+e+Indicadores+2017+-+anos+ref.+2015+-+16+%28PDF%29/60755215-705a-4e76-94ee-b27def639806;jsessionid=23A29A5505323A1DD0ED0E7D02E956E2.srv155> (acessado em 08/08/2018)

A matriz energética do Brasil demonstra que o óleo ainda é a principal fonte para geração de energia no país. Mas é possível observar também que as fontes renováveis estão crescendo, chegando próximo a 44%.

3.2.1 Energia Solar

A energia solar é o aproveitamento da radiação do sol para geração de eletricidade e aquecimento de fluidos como a água por exemplo e também de ambientes. Existem os painéis fotovoltaicos, onde a energia pode ser convertida diretamente em energia elétrica, através das células fotovoltaicas produzidas em geral de um material semicondutor, como o silício. [7]

Já a energia solar térmica, a qual aproveita a radiação solar para o aquecimento da água usada em chuveiros, piscinas, torneiras e até em processos industriais, possui certas diferenças. Este sistema é constituído por coletores solares e um reservatório térmico (boiler), onde a água será armazenada até ser consumida.

As grandes desvantagens dessa fonte renovável são, o alto custo de investimento, a necessidade de grandes áreas para a captação da luz solar em quantidade satisfatória para que o sistema seja economicamente viável e a eficiência da conversão de energia que é considerada baixa.



Figura 4 - Painéis Fotovoltaicos

Fonte: <http://lgsolar.com.br/blog/energia-solar/4-dicas-para-comprar-paineis-solares/> (acessado em 08/08/2018)

3.2.2 Energia Eólica

Em poucas palavras, a energia eólica é a energia aproveitada dos ventos, ocorre devido à conversão da energia cinética de translação em energia cinética de rotação, com o uso de turbinas eólicas ou aerogerados com a finalidade de gerar eletricidade ou utilizando cataventos e moinhos para trabalhos mecânicos, como por exemplo, bombeamento de água. [7]

A partir de recentes avanços tecnológicos, houve redução de custos e melhora no desempenho e na confiabilidade dos equipamentos, e além disso, é uma fonte que apresentou um grande crescimento.

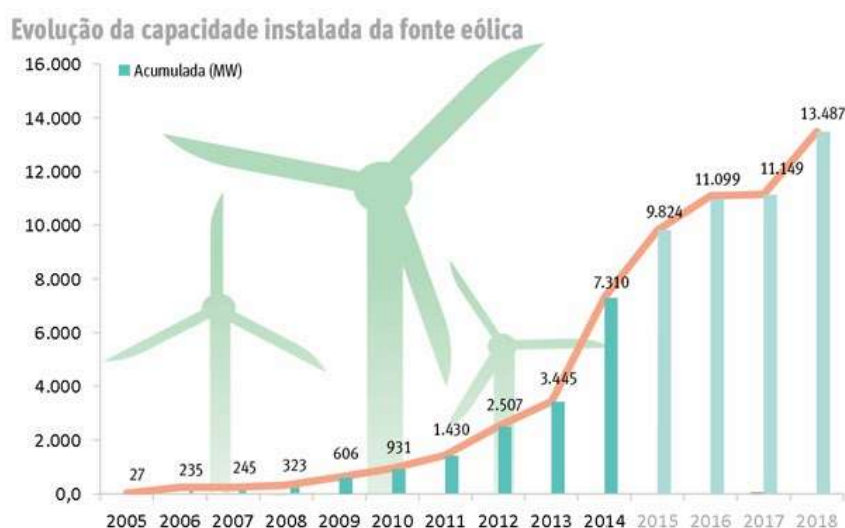


Figura 5 - Evolução da capacidade instalada da fonte eólica

Fonte: <http://ate2050.blogspot.com/2014/02/producao-eolica-deve-mais-que-dobrar-em.html> (acessado em 08/08/2018)

Porém existem certas desvantagens como, os ruídos dos rotores, os impactos visuais devido ao agrupamento de torres e aerogeradores, sobretudo no caso de centrais eólicas com uma quantidade significativa de turbinas, chamadas de fazendas eólicas e um outro problema das centrais eólicas é a probabilidade de ocorrer interferências eletromagnéticas, as quais podem gerar distúrbios nos sistemas de comunicação e transmissão de dados. [7]



Figura 6 - Turbinas Eólicas

Fonte: <https://exame.abril.com.br/tecnologia/alstom-obtem-contrato-de-turbinas-eolicas-de-120-mi-de-euros-no-brasil/> (acessado em 08/08/2018)

3.2.3 Energia Hidráulica

Essa fonte alternativa utiliza a energia cinética compreendida no fluxo de massas de água para geração de energia elétrica, pois a energia cinética provoca a rotação das pás das turbinas que fazem parte do sistema da usina hidroelétrica para, mais adiante, ser convertida em energia elétrica pelo gerador do sistema. Esse sistema é constituído por uma barragem, sistema de captação de água, casa de força, canal de fuga e vertedouro, o qual possibilita a saída de água quando o nível do reservatório ultrapassa os limites sugeridos. [8]

No Brasil, a maior parte da energia elétrica produzida é originada pelas usinas hidroelétricas, este fato ocorre, pois, o país possui muitos rios com grandes extensões, caudalosos, e fluindo sobre planaltos e depressões, por isso é a principal fonte de energia elétrica. A presença da energia hidráulica na matriz energética brasileira é de aproximadamente 67%, e esta fonte gera a maioria da eletricidade produzida no país. O nosso país ainda tem possibilidades de construir mais usinas, pelo fato de seu grande potencial hidráulico, o qual é reconhecido como o terceiro maior do mundo, perdendo somente para Rússia e China. [9]

Uma vantagem desse tipo de energia em relação as outras fontes renováveis, é a capacidade de estocar sua matéria-prima em reservatórios, o que é bom também para ter o controle da vazão visto que existem variações de volumes dos rios durante o ano. E as desvantagens dessa energia são, a degradação ambiental por conta da implantação de grandes empreendimentos hidrelétricos, causando a perda de solos agricultáveis, florestais, fauna e além disso, exige a mudança de comunidades de pessoas (povos indígenas, quilombolas, comunidades ribeirinhas amazônicas, por exemplo) e animais silvestres, os quais dependem da utilização de recursos originários do lugar onde vivem para sobreviver. [8]



Figura 7 - Usina Hidrelétrica

Fonte: <http://www.brasil.gov.br/editoria/infraestrutura/2016/05/capacidade-instalada-de-geracao-de-energia-atinge-142-610-mw-em-marco/usina.jpg/view> (acessado em 08/08/2018)

3.2.4 Energia de Biomassa

A biomassa é um insumo composto por substâncias de origem orgânica, ou seja, vegetal, animal e microorganismos, ela pode ser usada para geração de energia e também como combustível, a partir de gorduras de animais, dejetos, resíduos agrícolas, florestais e pecuários e também através de óleos vegetais, como o óleo de coco, o qual é fonte de biomassa deste trabalho. [7]



Figura 8 - Tipos de Biomassa

Fonte: <https://mobilidadehumana.wordpress.com/2012/10/16/biodiesel-o-combustivel-do-futuro/> (acessado em 08/08/2018)

Esta é uma fonte alternativa renovável, ou seja, quando a matéria orgânica e/ou seus derivados se decompõem ou queimam há liberação de CO₂ na atmosfera, e as plantas a partir do processo de fotossíntese, convertem esse CO₂ e a água em hidratos de carbono, deixando o oxigênio livre. Com isso, a utilização apropriada da biomassa não modifica a composição média da atmosfera. [7]

No caso da produção do biodiesel, a biomassa a ser utilizada vai depender da localização do país onde se pretende produzir o bio-óleo. Por exemplo, nos Estado Unido e no Brasil é mais comum usar o óleo de soja, na Malásia e na Indonésia utiliza-se o óleo de palma, na Europa os óleos mais usados são o óleo de colza e o de girassol, e na Índia e na África, a árvore de Jatropha é a matéria-prima mais usual.

O uso da biomassa pode ocorrer a partir da combustão direta, com ou sem a necessidade de processos físicos, como secagem, classificação, compressão, corte/quebra, dentre outros, ou através de processos termoquímicos como por exemplo, gaseificação, pirólise, liquefação, craqueamento, hidrocrakeamento, ou ainda por processos biológicos como o caso da digestão anaeróbia e da fermentação. [7] A figura 9 apresenta as tecnologias de aproveitamento da biomassa para produzir inúmeros produtos.

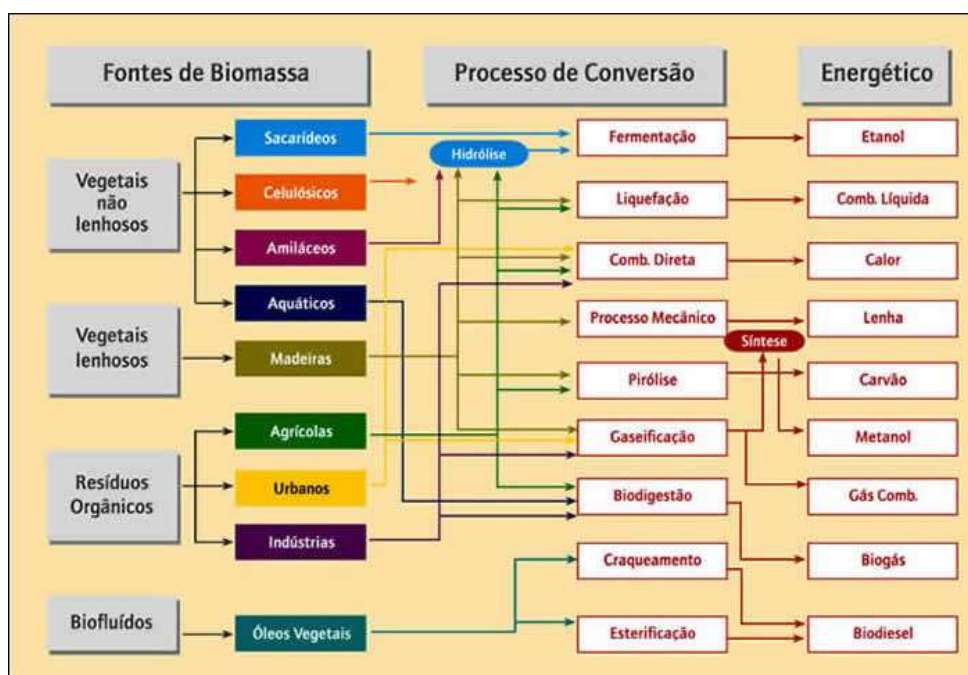


Figura 9 - Tecnologias de Aproveitamento de Biomassa

Fonte: http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/biomassa/5_3.htm (acessado em 08/08/2018)

A partir da figura 9, observa-se que a biomassa pode ser convertida em diferentes produtos energéticos como, biodiesel, carvão, biogás, além do bio-óleo. O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais como, girassol, soja, canola, palma, resíduos de óleos comestíveis ou também óleo animal. Este biocombustível tem uma boa similaridade com o diesel convencional e desta forma é considerado uma alternativa para os combustíveis derivados do petróleo.

Um outro produto é o carvão vegetal, que em geral é originado da madeira. A sua utilidade inclui diversos setores da indústria, além de, residências rurais e urbanas, mas seu maior uso está na indústria siderúrgica. Como grande parte da matéria-prima vem das matas nativas, o desmatamento acaba aumentando, sendo ele a principal desvantagem do uso do carvão vegetal. [10]

Outro biocombustível é o bio-etanol, o qual pode ser produzido a partir da cana-de-açúcar, beterraba doce, milho, trigo e mandioca, por exemplo. De acordo com pesquisas, a cana-de-açúcar é a segunda fonte energética mais importante do nosso país, atrás da energia hidráulica. O Brasil possui a segunda maior produção mundial de etanol, sendo assim, a responsabilidade por 90% da produção do mundo, junto com os Estados Unidos. E nesse processo é possível de diminuir a emissão de

gases de efeito estufa, os quais são prejudiciais ao planeta como explicado anteriormente. [10]

Já o biogás tem como matéria-prima em geral, estrumes, gramas, rejeitos agrícolas e orgânicos e é produzido por digestão anaeróbia e em aterros sanitários. Com relação a viabilidade econômica, é considerada uma boa opção, e além disso, tem a vantagem de reduzir a emissão de metano. [10]

E o bio-óleo é mais um tipo de produto derivado da biomassa, a sua obtenção acontece a partir da pirólise, do craqueamento, do hidrocraqueamento, ou do hidrotratamento que visam a quebra de moléculas grandes de hidrocarbonetos e a purificação do produto resultante com a remoção do oxigênio. Essas tecnologias dão origem a um líquido de cor escura e alta viscosidade, o qual pode ser utilizado para geração de energia elétrica, aquecimento doméstico, fertilizantes orgânicos e combustíveis, depois de passar por um refino, pois o bio-óleo possui propriedades físico-químicas parecidas com as do diesel.

As vantagens dessa fonte alternativa são muitas, trata-se de um recurso ecológico, renovável, com uma queima mais limpa, reduzindo as emissões de gases poluentes na atmosfera, mas ainda é considerada uma nova tecnologia e há a necessidade de mais estudos e pesquisas para torná-la mais viável economicamente, reduzindo seu custo de produção e de matéria-prima, seus principais desafios atualmente.

3.3 ÓLEO DE COCO

A biomassa escolhida para ser matéria-prima do bio-óleo, foi o óleo de coco pela abundância e facilidade de obtenção no Brasil. Trata-se de um óleo vegetal composto em sua maioria por triglicerídeos e também por ácidos graxos na faixa de 12 a 18 carbonos, compatível com o óleo diesel e com o querosene de aviação, a tabela 5 apresenta a porcentagem desses ácidos presentes no óleo de coco.

Tabela 5 - Ácidos graxos presentes no óleo de coco

Ácidos Graxos	Porcentagem
Caprílico (C ₈)	2,6 – 7,3%
Cáprico (C ₁₀)	1,2 – 7,6%

Láurico (C₁₂)	40 – 55%
Mirístico (C₁₄)	11 – 27%
Palmítico (C ₁₆)	5,2 – 11%
Estearico (C ₁₈)	1,8 – 7,4%
Oléico (C ₁₈)	9 – 20%
Linoléico (C ₁₈)	1,4 – 6,6%

Fonte: <ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/GiselleSA.pdf> (acessado em 18/08/18)

Esta composição facilita o processo de obtenção de bio-óleo por estar já nessa faixa de hidrocarbonetos.

O coqueiro (*Cocos Nucifera* L.), é nativo do sudeste asiático e foi inserido no Brasil em 1553, o qual está presente em longas áreas da costa nordestina, sendo uma matéria-prima abundante para as agroindústrias regionais e também para o uso alimentício sendo este um dos motivos dessa biomassa ter sido escolhida para o presente trabalho. [11]

Com relação aos ácidos graxos do óleo de coco, o que está presente em maior quantidade é o ácido láurico (C₁₂), pois o endosperma do fruto do coqueiro é sua fonte mundial principal, este ácido pode ser usado em diferentes indústrias como a de alimentos, cosméticos, sabões e também na produção de álcool [12], além de ser uma fonte promissora para produção de biocombustíveis. O rendimento do óleo de coco extraído presente na polpa vai depender de certos fatores como, o sistema de produção adotado, a idade dos frutos colhidos e também das condições de solo e clima do local da plantação. [11]

A justificativa de utilizar o óleo de coco como matéria-prima do bio-óleo, está relacionada ao fato da grande produção de coco no nordeste brasileiro, os três principais estados produtores são Bahia, Sergipe e Rio Grande do Norte. A produção da safra do coco-baía no ano de 2017 foi de aproximadamente 1,8 bilhões de frutos com uma área em torno de 241 mil hectares [13]. O óleo de coco a ser usado neste projeto será um óleo comercializado em mercados, extraído por compressão à frio e não passará por nenhum processo de refino, ou seja, será o óleo bruto, para que desta forma o processo não fique mais caro.



Figura 10 - Óleo de coco (biomassa escolhida)

Fonte: <https://www.minhavida.com.br/alimentacao/tudo-sobre/16776-oleo-de-coco> (acessado em 19/08/18)

3.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIO-ÓLEO

3.4.1 Suporte Catalítico

Na catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes e produtos estão em fases distintas. Os catalisadores podem ser mássicos, nesse caso a massa total é constituída pela fase ativa, ou podem ser catalisadores suportados, onde a fase ativa é dispersa em um suporte com alta porosidade e resistência mecânica, além de elevada área superficial e boa resistência térmica. [14]

Com relação aos efeitos químicos do suporte no catalisador, eles não podem ser desprezados e tratam-se de interações complexas. O suporte pode influenciar algumas propriedades do catalisador como o seu tempo de vida, sua sensibilidade ao envenenamento, sua seletividade, entre outras. [14]

O seu uso nos catalisadores traz muitas vantagens como, eles conferem uma alta área superficial específica da fase ativa, asseguram uma distribuição mais uniforme das espécies ativas, também são capazes de melhorar a estabilidade do catalisador, pois evitam que ocorra o processo de sinterização da fase ativa por efeito das altas temperaturas, além disso, eles favorecem a transferência de calor em reações que são muito exotérmicas, fazendo com que não tenha acúmulo de calor e aumento de temperatura, e esses materiais também melhoram as características mecânicas das pastilhas em leitos catalíticos industriais. [14]

Os materiais mesoporosos com estrutura ordenada, como o SBA-15, estão ganhando espaço por apresentarem boa habilidade em processos de catálise,

adsorção, troca iônica e na fabricação de materiais funcionais avançados [15]. Segundo a IUPAC, esses materiais têm diâmetro média de poros entre 2 a 50 nm.

O SBA-15 é uma sílica mesoporosa, com estrutura hexagonal [16, 17] e que vem sendo muito estudado recentemente, por apresentar características promissoras e ter possibilidade de possuir diversas aplicações na área da catálise e meio ambiente. [18,19,20]

O SBA-15, sigla para Santa Barbara Amorphous, foi pela primeira vez desenvolvido e sintetizado na Universidade da Califórnia – Santa Barbara, EUA. Atualmente é um dos materiais mais investigado, pesquisado e empregado [21], pois tem boas características como, uma estrutura mesoporosa unidirecional, alto diâmetro médio de poros e grande estabilidade térmica e hidrotérmica [22] sendo esses os motivos para a escolha de utilizar esse material como suporte para os catalisadores deste trabalho.

Este material possui mesoporos ordenados hexagonalmente e interligados por microporos, que deste modo ajudam no alojamento ou na difusão de grandes moléculas, com isso, o SBA-15 possui diversos usos na área da catálise [23] e adsorção [24].

A síntese do SBA-15 foi descrita pela primeira vez por Zhao et al (1998 a), trata-se de uma síntese hidrotérmica que ocorre em meio ácido, utilizando o ácido clorídrico (HCl 2M), além dele é usado o copolímero tribloco P123, o qual age como direcionador de estrutura e o tetraetilortosilicato (TEOS), que é a fonte de sílica.

3.4.2 Catalisador

O catalisador possui um papel importante na composição final do biocombustível produzido, diversas pesquisas apresentam o uso de diversos catalisadores no hidrocessamento, os quais se dividem basicamente em duas categorias: catalisadores a partir de metais de transição e a partir de metais nobres. [25]

Dentre os metais de transição, os mais utilizados são, molibdênio, níquel, tungstênio e cobalto, os quais são usados principalmente para remoção do enxofre. Neste tipo de catalisadores, o molibdênio pode atuar como sítio ativo enquanto o

níquel e cobalto promovem a reação de hidrodessoxigenação. Já os catalisadores de metais nobres possuem uma melhor performance quando comparados aos catalisadores tradicionais de refinarias, em relação ao rendimento do óleo e ao grau de desoxigenação. Enquanto Ru é amplamente utilizado, Rh, Pt e Pd são comumente usados como catalisadores em hidroprocessos. [25]

É possível que o catalisador seja mono ou bimetálico, para os catalisadores de metais nobres, não há uma diferença muito grande no rendimento do óleo se o catalisador possuir um ou dois metais. Apesar de serem catalisadores promissores nos hidroprocessos, os metais nobres são facilmente envenenados por pequenas quantidades de compostos de enxofre e também possuem um alto custo, deixando os mesmos não tão atrativos como os metais de transição. [25]

Neste trabalho serão utilizados três catalisadores metálicos, um de molibdênio, outro de níquel e o último contendo os dois metais e todos estarão suportados em SBA-15. Optou-se por utilizar esses metais, pois os mesmos apresentam bom desempenho no processo de hidrocraqueamento e na retirada de oxigênio e enxofre (hidrotratamento). E além disso, utilizar catalisadores sólidos possui certas vantagens como, facilidade de separação do produto, capacidade de regeneração e reutilização, pouca ou nenhuma corrosão, além de serem de fácil manuseio.

3.4.3 Hidroprocessamento

O hidroprocessamento é um termo genérico para a combinação de dois processos, o hidrocraqueamento e o hidrotratamento, a figura 11 apresenta um fluxo geral de um hidroprocessamento. Através desses dois métodos o bio-óleo é processado gerando um produto com propriedades similares ao combustível derivado do petróleo, como aborda Patel e Kumar em seu trabalho. [25]

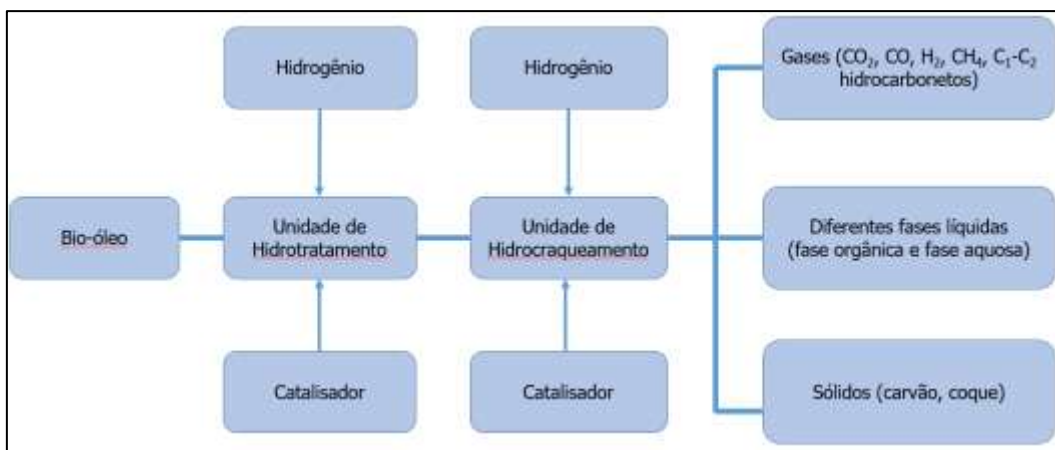


Figura 11 - Diagrama de um processo de hidroprocessamento

Fonte: PATEL M., KUMAR A. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews.

O hidrotratamento é um pode ser chamado de um pré-tratamento, onde os hidrocarbonetos insaturados são hidrogenados e os heteroátomos são removidos da alimentação. Tang et al. reportou que o hidrotratamento é um eficiente caminho para a conversão de aldeídos e compostos insaturados em compostos mais estáveis pela remoção de átomos de oxigênio, tornando o óleo mais estável. O hidrotratamento pode ser classificado em dois tipos em relação a temperatura escolhida, ele pode ser muito severo ou pouco severo, no primeiro tipo pode-se dizer que há completa hidrodessoxigenação e já no segundo ela ocorre de forma parcial. [25]

Já o processo de hidrocraqueamento baseia-se na quebra de moléculas grandes presentes na alimentação devido a ação de catalisadores a elevadas temperaturas e pressão e na presença de altos volumes de hidrogênio. Em conjunto as quebras, ocorrem as reações de hidrogenação e de decomposição como, hidrodessalquilinação, hidrodessoxigenação, hidrodessulfurização, hidrodessnitrogenação, dentre outras. [25, 26]

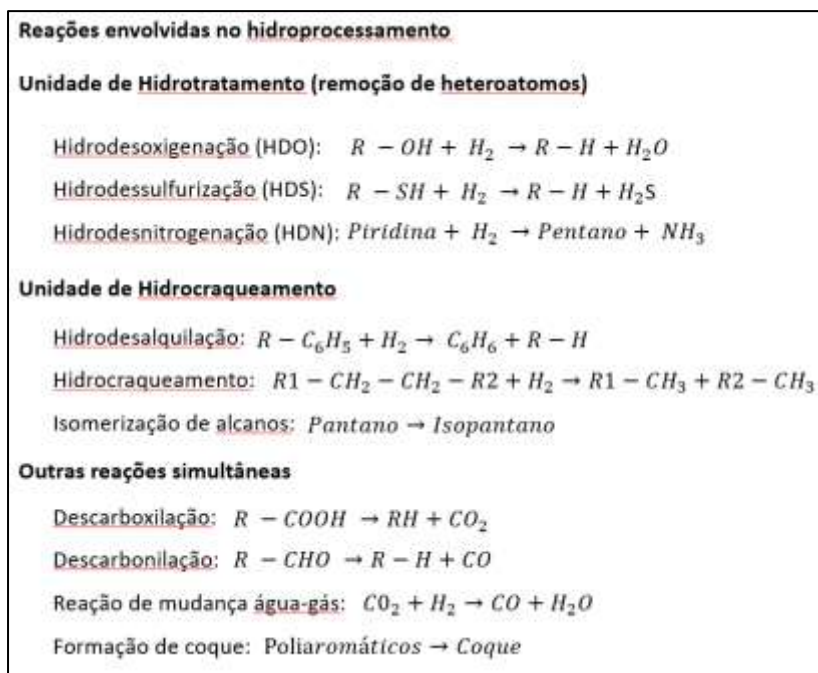


Figura 12 - Reações do hidrocessamento

Fonte: PATEL M., KUMAR A. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews.

Como o óleo de coco não possui em quantidades significativas nitrogênio e enxofre, as reações de hidrodesulfurização e hidrodesnitrogenação não são esperadas, já as outras reações devem ocorrer durante o hidrocraqueamento, isto é, teoricamente o produto deve possuir cadeias menores de hidrocarbonetos e uma menor concentração de oxigênio, devido a reação de desoxigenação.

Este processo possui uma importante vantagem que é a sua alta tolerância, devido ao fato de ter a possibilidade de operar com cargas leves ou pesadas (desde naftas leves até resíduos de vácuo) [26]. Mas é importante ressaltar que a matéria-prima usada tem grande influência sobre os produtos finais, deste modo, é preciso saber o que se deseja produzir para escolher a matéria-prima adequada.

Devido as severas condições de tratamento as substâncias não desejadas como compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, diminuem bastante ou são eliminadas dos produtos finais, fazendo com que a qualidade das frações melhore [26]. Os principais fatores que podem intervir na qualidade e rendimento do produto e na economia do processo são, a configuração do processo, o catalisador utilizado e as condições de operação como, ciclo de catalisador, razão

de reciclo, nível de conversão, dentre outras [27]. Após passar pelo hidrocrackeamento o óleo passa a possuir boas características como:

- aumento do teor de saturados e diminuição do teor de compostos cíclicos, que tem influência no índice de viscosidade [28];
- diminuição do teor de parafinas, o qual eleva a estabilidade oxidativa e propriedades de segurança, como por exemplo, o ponto de fluidez [28];
- mudança de características das moléculas e como já citado, remoção de impurezas como, enxofre, nitrogênio e oxigênio [28]

Desta forma o hidrocrackeamento de óleos vegetais é capaz de produzir biocombustíveis com alta qualidade e com um bom rendimento, mas para isso é preciso ter um catalisador com boa atividade e trabalhar com altas pressões de hidrogênio [29]. E com isso, este processo passa a ser uma opção tecnicamente viável para a geração de combustíveis alternativos e que possam substituir os derivados de petróleo, já que os produtos do hidrocrackeamento são basicamente compostos de hidrocarbonetos. [30]

O processo de hidrocrackeamento de óleos vegetais está sendo amplamente abordado em muitas pesquisas, pelo fato de ser considerado um processo eficiente na produção de biocombustíveis. As grandes diferenças entre os trabalhos apresentados são a matéria-prima, os catalisadores usados, além dos parâmetros escolhidos para a reação, sendo este último um grande desafio para realizar a reação ideal, ou seja, a reação com as melhores condições para se obter um produto com alto grau de pureza. A seguir serão apresentados alguns trabalhos com temas semelhantes, os quais serviram de base para escolha dos parâmetros da reação realizada.

Sotelo-Boyás, Liu e Minowa escolheram como matéria-prima o óleo de Canola, o qual possui de forma semelhante ao óleo de coco uma boa concentração de ácidos graxos. A proporção na alimentação de óleo e de catalisador foi de 3% de massa de catalisador, a faixa de temperatura utilizada foi de 300 a 400 °C, a pressão inicial de hidrogênio ficou no intervalo de 5 a 11 MPa, como no atual trabalho, o reator também foi purgado com nitrogênio para em seguida adicionar o hidrogênio

até a temperatura desejada, e o tempo de reação foi de 3 horas. Foram analisadas as frações gasosa e líquida do produto para determinação da composição. [31]

A figura 13 ilustra a composição do produto líquido obtido na pressão de 9MPa, com temperatura final de 350°C e usando como catalisador NiMo/Al₂O₃, com ele o hidrocrackeamento do óleo de Canola produziu parafinas com carbono na faixa de C₁₅ a C₂₀, a qual é a faixa do diesel derivado do petróleo, comprovando a eficácia do processo. Segundo os autores, para aumentar a produção de gasolina é ideal que a temperatura da reação seja superior a 350°C, pois quebrando as parafinas obtidas o rendimento de gasolina aumenta, mas a produção de diesel diminui. [31]

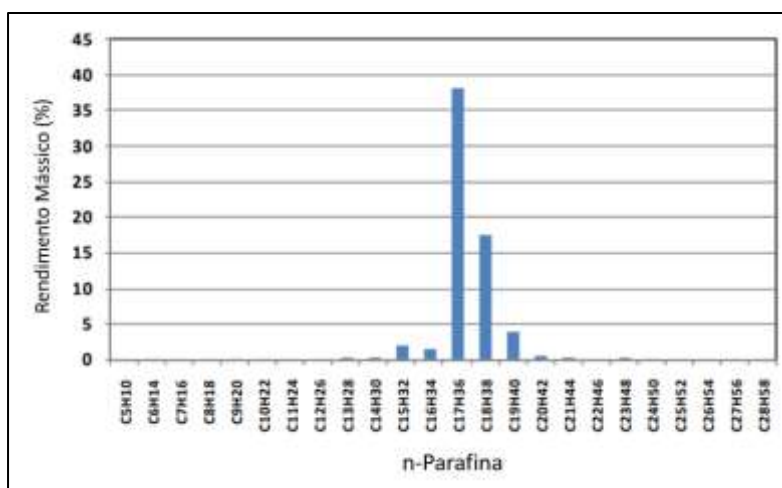


Figura 13 - Rendimento de C10 a C28 na fração líquida obtida com o catalisador de NiMo/Al₂O₃

Fonte: <http://folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings/aiche-2008/data/papers/P134226.pdf>
(acessado em 20/08/2019)

A pressão inicial de hidrogênio e a temperatura foram dois parâmetros avaliados devido importância dos mesmos no processo de hidrotratamento e no produto final. Como o consumo de hidrogênio é um dos fatores de limite econômico, o efeito da pressão de inicial de hidrogênio foi estudado e a faixa abordada foi de 5 a 11MPa. Para o catalisador de NiMo/Al₂O₃ o intervalo de 8 a 10MPa foi considerado o mais apropriado. É possível afirmar que o processo de hidrodesoxigenação ocorre melhor com pressões elevadas, porém há uma maior produção de água, o que pode fazer com que ocorra a desativação do catalisador e diminua a produção do diesel verde. [31]

A temperatura tem um papel importante principalmente na quebra da ligação dupla entre oxigênio e carbono, a faixa escolhida foi entre 300 e 400°C, a pressão foi fixada em 9MPa e o catalisador escolhido foi o NiMo/Al₂O₃. Os resultados indicaram que a temperatura alta o suficiente, por volta de 375°C é requerida para hidrocraquear os ácidos carboxílicos e a transformação desses ácidos pode ser considerado o passo mais importante na produção do diesel ou da gasolina, os quais são hidrocarbonetos derivados do hidrocraqueamento de óleos vegetais. [31]

Para Patel e Kumar os catalisadores possuem um papel muito importante na composição final do diesel renovável, muitos pesquisadores têm utilizados uma vasta gama desses materiais para o hidropocesso do bio-óleo, mas a sua maioria é classificada em duas categorias, os catalisadores de metais de transição e os catalisadores de sulfetos, como os de NiMo e CoMo, os quais são usados na remoção de compostos de enxofre. Nesses catalisadores o molibdênio atua como sítio ativo para os heteroátomos e o cobalto e níquel como promotores para a hidrodesoxigenação. [25]

Meraz et al, abordaram em seus estudos o efeito do diâmetro dos poros do suporte no hidrocraqueamento catalítico de óleos vegetais, o qual não é somente um fator importante na promoção da dispersão dos metais, mas também pode apresentar um aumento na difusão molecular através dos poros, onde a maioria dos sítios ativos estão localizados. O grande objetivo do trabalho de Meraz et al foi contribuir com um melhor entendimento de como a estrutura dos poros do suporte pode afetar o comportamento como um todo das fases ativas para o hidrocraqueamento de óleos vegetais. Um dos suportes analisados no trabalho dos autores acima foi o SBA-15, o qual foi utilizado no presente trabalho. [32]

Para a reação do trabalho acima, foi utilizada 1 g de catalisador e 400 mL de óleo vegetal (*safflower oil*), e o reator foi pressurizado com a adição do nitrogênio em atmosfera inerte. Quando o mesmo atingiu a temperatura desejada, foi introduzida a mistura de H₂ e N₂ (razão molar 20-80) na pressão de 10 kg/cm². Os produtos gasoso e líquido foram analisados pela técnica de cromatografia. Nos produtos as frações de hidrocarbonetos foram identificadas e definidas como, leves (C₁ – C₄), nafta (C₅ – C₉), querosene (C₁₀ – C₁₄), gás óleo (C₁₅ – C₂₃) e resíduo

pesado ($>C_{24}$), as quais estão de acordo com a nomenclatura reportada por Chow. [32,33]

Diante dos diversos estudos analisados foi possível verificar a importância do tema abordado e das novas tecnologias que estão ganhando mais espaço atualmente. E além disso, os mesmos serviram de base para a escolha dos parâmetros utilizados na reação de hidrocraqueamento deste trabalho.

4. METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO SUPORTE DE SÍLICA MESOPOROSA (SBA-15)

A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada a partir da descrição de Zhao et al. (2000). A figura 14 apresenta o fluxograma da metodologia seguida para a obtenção do SBA-15. Neste procedimento, 4g do copolímero P123 da BASF, o qual tem a função de um agente direcionado de estrutura foram diluídos em 30g de água deionizada e 90g de HCl 2M (Isofar) sob agitação. Depois de estarem completamente dissolvidos, 11.84g de tetraetilortosilicato (TEOS), o qual é utilizado como fonte de sílica, foram adicionados aos poucos à solução, a agitação foi mantida por 24 horas, controlando a temperatura em 40°C. Completo um dia, a mistura foi transferida para uma autoclave e colocada na estufa, com temperatura de 100°C por 48 horas. Após dois dias, a mistura foi lavada com água deionizada, utilizando uma centrífuga e seca à temperatura ambiente durante 1 dia. Por fim, o pó foi calcinado em atmosfera de ar sintético com vazão de 10 mL/12 seg, à temperatura de 500°C por 10 horas.

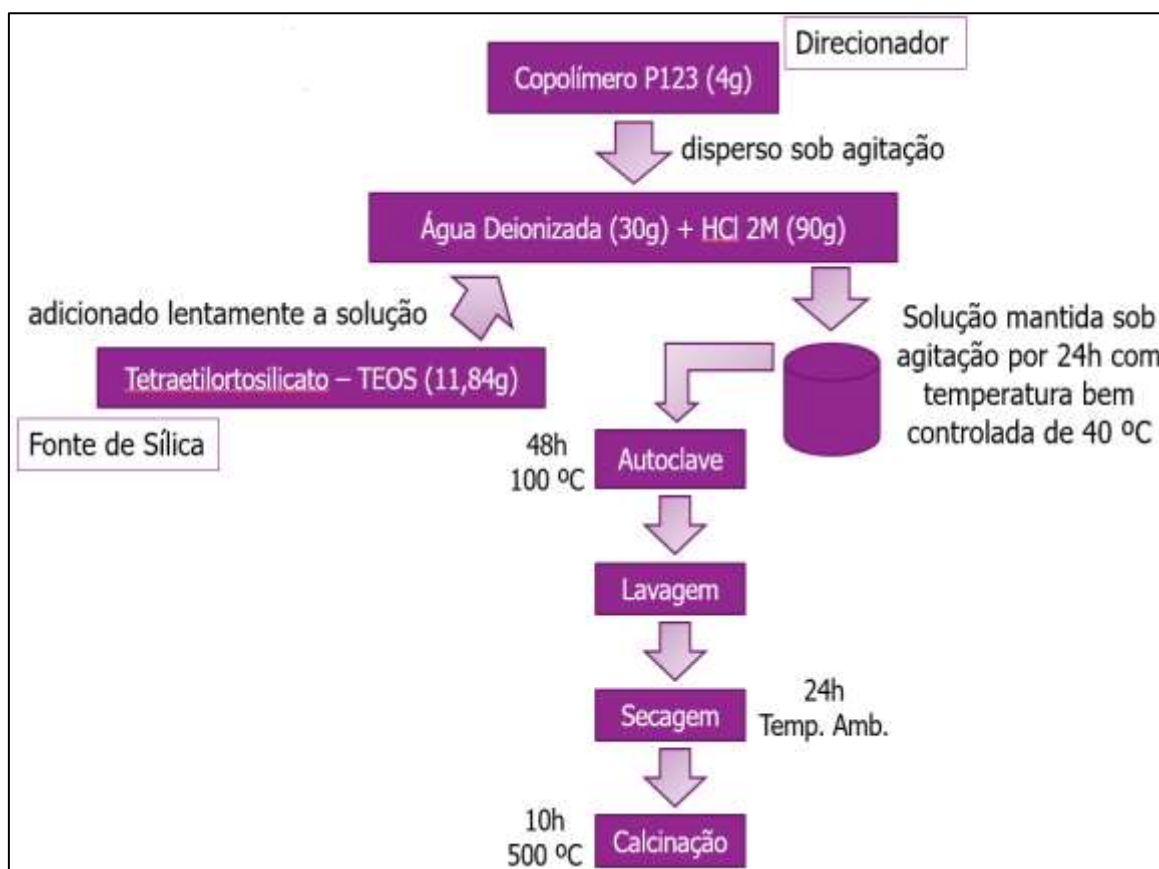


Figura 14 - Fluxograma da síntese do SBA-15

Fonte: Imagem do autor.

4.2 PREPARO DOS CATALISADORES METÁLICOS

Foram preparados três catalisadores metálicos utilizando o método de impregnação do ponto úmido, são catalisadores de molibdênio, níquel e o terceiro com os dois metais. Eles foram preparados a partir dos sais, heptamolibdato de amônio tetrahidratado e nitrato de níquel hexahidratado, ou seja, essas foram as fontes de molibdênio e de níquel respectivamente e é importante ressaltar que os três catalisadores estão suportados na sílica mesoporosa (SBA-15) calcinado.

As porcentagens dos metais nos catalisadores foram as seguintes:

- Catalisador com 14% de Mo;
- Catalisador com 7% de Ni;
- Catalisador com 14% de Mo e 7% de Ni.

Após os cálculos feitos massa de heptamolibdato de amônio tetrahidratado utilizada foi 0,59 g e do nitrato de níquel hexahidratado foi 0,74 g. E para todos os catalisadores utilizou-se 2g de suporte.

Após pesar cada sal, eles foram diluídos em água deionizada, cada solução foi adicionada à 2g de SBA-15 e agitou-se a mistura manualmente por 30 minutos, em seguida a amostra permaneceu durante a noite na estufa à temperatura de 90°C para secar. Depois as amostras foram maceradas, peneiradas e calcinadas em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min, à temperatura de 450°C por 5 horas.



Figura 15 – Equipamento de calcinação do suporte e dos catalisadores

Fonte: Imagem do autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E DOS CATALISADORES

4.3.1 Análise Textural (BET)

O volume, a área específica total e a distribuição de poros foram gerados a partir do aparelho ASAP 2010 da Micromeritics (figura 16), através da adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura de -196°C . O método utilizado para calcular a área específica foi o BET (Brunauer-Emmet-Teller), já para o cálculo do diâmetro médio e volume total de poros utilizou-se o método BJH. As amostras já calcinadas foram pré-tratadas na temperatura de 400°C sob vácuo e em seguida analisadas. Passaram por essa análise o suporte (SBA-15) e todos os catalisadores.



Figura 16 - Equipamento para análise textural

Fonte: Imagem do autor.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A partir das análises de difração de raios-x é possível obter informações a respeito da estrutura e da composição de materiais cristalinos. O difratograma em baixo ângulo do suporte foi obtido a partir do difratômetro Bruker modelo D8 Discover, com as seguintes condições de análise:

- 40 kV de tensão e 40 mA de corrente
- Feixe de Cu-K α de $\lambda = 0,15418$ nm como fonte de radiação
- Faixa angular 2θ variando de 1 a 4 graus;
- Passo de $0,02^{\circ}$ com intervalo por passo de 1 segundo;

E os catalisadores passaram pelas análises de DRX utilizando um difratômetro MiniFlex da Rigaku, com tensão de 40kV e corrente de 30 mA, na faixa angular de $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$, e com passo angular de 0,01 °/min.

4.3.3 Análise Termogravimétrica (ATG)

O suporte SBA-15 e os catalisadores passaram por análises termogravimétricas antes de serem calcinados. Elas foram realizadas no aparelho da Shimadzu modelo DTG-60 (figura 17), utilizando gás N₂ (99,97%) com vazão de 30 mL/min, as amostras foram aquecidas até 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A partir dessas análises é possível obter dados sobre a estabilidade térmica e a decomposição do agente direcionador de estrutura dos materiais mesoporosos, além de determinar uma boa temperatura para a calcinação.



Figura 17 - Equipamento para análise termogravimétrica

Fonte: Imagem do autor.

4.3.4 Composição Química

Com o objetivo de determinar os teores dos metais incorporados ou impregnados de forma efetiva ao suporte SBA-15, realizou-se a análise de composição química. Primeiramente as amostras de catalisadores foram analisadas por fluorescência de raios-x de energia dispersiva em um equipamento da Shimadzu modelo EDX-7000 (figura 18), para ter uma estimativa dos teores dos óxidos metálicos presentes.



Figura 18 - Equipamento para análise da composição química

Fonte: Imagem do autor.

Para obter com uma precisão maior os percentuais dos metais impregnados, os catalisadores já calcinados passaram pela análise de ICP-OES (espectroscopia de emissão atômica com fonte de plasma), utilizando o equipamento Optima DV 4300 da PerkinElmer Inc. Para esta técnica foi necessário pré-preparar as amostras, com isso fundiu-se aproximadamente 0,1g do catalisador com 1g de metaborato de lítio em um cadinho de platina. Com a fusão finalizada adicionou-se uma solução de ácido nítrico 10% m/m ao cadinho e a mistura foi aquecida até 80°C com agitação até que todo o sólido se dissolvesse, em seguida a amostra pôde então ser analisada no espectrômetro.

4.4 TESTE CATALÍTICO

A reação para produção do Bio-óleo ocorreu no reator batelada do Laboratório de Catálise Heterogênea da PUC-Rio. O óleo de coco utilizado, foi da marca COPRA, o qual é prensado a frio para a sua extração, além disso é comercializado em supermercados comuns, onde o mesmo foi adquirido, sua composição de ácidos graxos segue na tabela 6. Os parâmetros escolhidos foram baseados em diversas pesquisas que utilizam catalisadores metálicos e também como matéria-prima o óleo de coco, são eles:

- Pressão: 10-15 bar
- Temperatura: 370°C
- Tempo de reação: 2 horas
- Massa de catalisador: 0,5 gramas
- Volume de óleo de coco: 200 mL

- Agitação: 250 rpm

Tabela 6 - Composição do óleo de coco (matéria-prima)

Composição em ácidos graxos (%/100)	
Capróico (C₆)	0,52
Caprílico (C₈)	7,08
Cáprico (C₁₀)	5,43
Láurico (C₁₂)	46,58
Mirístico (C₁₄)	17,98
Palmítico (C₁₆)	7,50
Esteárico (C₁₈)	2,86

Fonte: Rótulo do óleo de coco.

Inicialmente 200 mL do óleo de coco foram aquecidos a uma temperatura de 90°C, para torna-lo mais fluido e aumentar sua interação com o catalisador.

A pré-preparação do catalisador para a reação foi simples, 0,5 gramas do mesmo permaneceram na estufa a 85°C durante um dia, para eliminar a umidade presente no mesmo.

Com o óleo e o catalisador devidamente preparados, pode-se então colocar os dois, primeiro o óleo e em seguida o catalisador dentro do reator antes de iniciar a reação de hidrocessamento. Primeiramente, utilizou-se somente o nitrogênio para passar pela amostra durante aproximadamente 2 minutos, em seguida a entrada e saída de gás foram fechadas e iniciou-se o aquecimento da amostra até a temperatura desejada (370°C). No momento em que a temperatura foi alcançada, a mistura de H₂N₂ começou a passar pela amostra até atingir a pressão estipulada (10bar), após chegar nesta pressão a passagem foi fechada.



Figura 19 - Reator Batelada

Fonte: Imagem do autor.

Após as duas horas de reação, desligou-se o reator e a agitação, esperou-se a amostra esfriar para retirar a mesma e reservá-la em temperatura ambiente em um recipiente apropriado. A amostra foi então filtrada a vácuo para retirar o catalisador que estava presente na reação.

Após a filtração, o bio-óleo passou pelo processo de destilação, com o objetivo de separar somente a faixa do diesel, a qual é o objetivo deste trabalho. Em seguida a mesma passou por duas análises de caracterização, realizadas no Laboratório de Caracterização de Combustíveis da PUC-Rio e da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- Determinação do ponto de fulgor, de acordo com método da ABNT NBR 7974, utilizando o equipamento da marca Tamaka, modelo APM-7/FC-7

- Massa específica, de acordo com a norma ASTM D4052, utilizando um densímetro automático

- Determinação da composição (CHSN), de acordo com a norma ASTM 5291, utilizando o equipamento EA 1112 – LEEA 149

- Índice de Cetano, calculado pela fórmula a seguir:

$$IC = 454,74 - 1641,416.D + 774,74.D^2 - 0,554.T_{50} + 97,803(\log T_{50})^2$$

Onde: D: Densidade a 15°C (g/cm³)

T₅₀: temperatura da destilação de 50 % do produto (°C)

Fonte: De SOUZA T. B., **REVISÃO DA EQUAÇÃO DE CÁLCULO DE ÍNDICE DE CETANO PARA AS CARACTERÍSTICAS DO DIESEL COMERCIALIZADO NO PARANÁ**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE DE SÍLICA MESOPOROSA (SBA-15)

5.1.1 Análise Termogravimétrica do Suporte (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de determinar as condições ideais para realizar a calcinação do suporte, e para que este processo tenha resultados satisfatórios é preciso que todo o direcionador seja removido da estrutura do suporte [34]. Com isso, analisou-se a sua perda de massa em relação ao aumento da temperatura, a partir da análise termogravimétrica do SBA-15 foi gerado o gráfico abaixo.

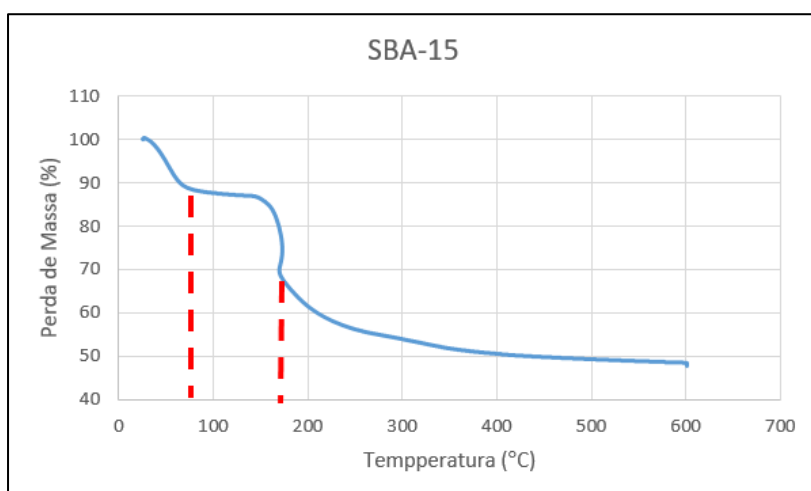


Figura 20 - Resultado da análise termogravimétrica do SBA-15

Fonte: Imagem do autor.

Observando a figura 20, é possível identificar que o gráfico apresenta três faixas de temperatura nas quais existem significativa perda de massa. A primeira perda, corresponde a saída de água do material (aproximadamente em 100 °C), a segunda está relacionada com a decomposição do direcionador orgânico (aproximadamente em 200 °C) e a última perda tem relação com a condensação de grupos silanóis restantes [34].

Analisando o gráfico pode-se observar que a partir de 500°C não ocorre praticamente nenhuma perda de massa na amostra, desta forma, concluiu-se que esta é a temperatura pode ser utilizada para a calcinação do suporte SBA-15, o que

de acordo com diversos estudos a respeito desta sílica mesoporosa, está dentro do esperado.

5.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

As figuras 21 e 22 ilustram os difratogramas de raios-x realizados em baixo ângulo de 1 – 5° para as amostras de SBA-15 já devidamente calcinadas. O SBA-15 é um material muito leve, desta forma, foi necessário realizar duas vezes a síntese do suporte para ter massa suficiente para os três catalisadores.

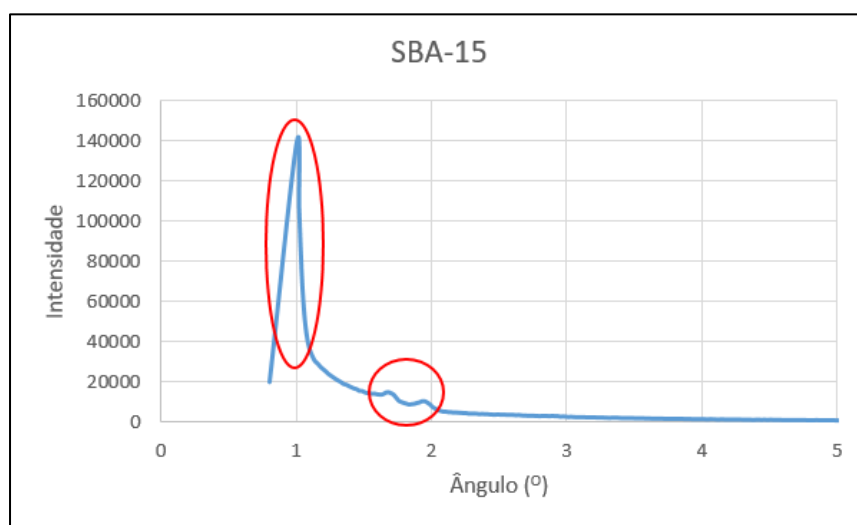


Figura 21 - Resultado do DRX do primeiro SBA-15

Fonte: Imagem do autor.

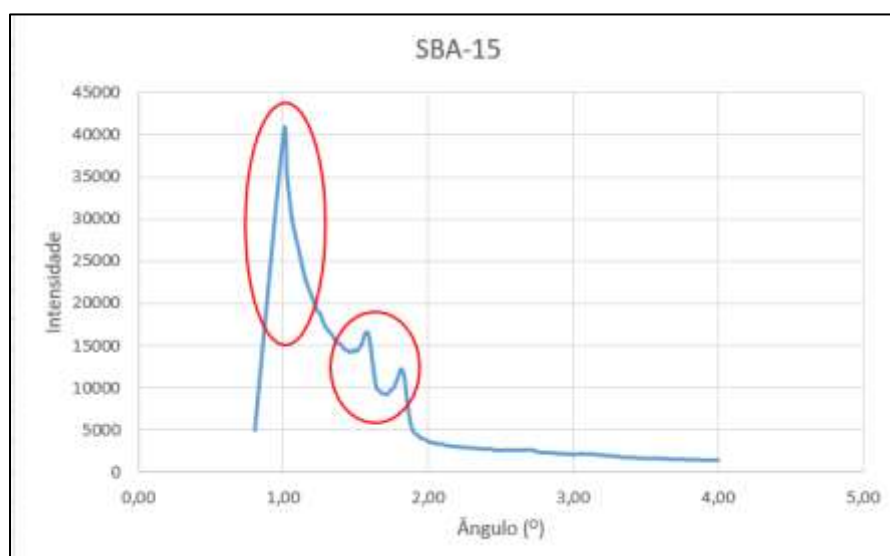


Figura 22 - Resultado do DRX do segundo SBA-15

Fonte: Imagem do autor.

Elas apresentam três picos referentes aos planos de difração (100), (110), (200), os quais são característicos da estrutura mesoporosa bidimensional com estrutura hexagonal bem ordenada, que correspondem a estrutura do SBA-15, indicando que as sínteses foram realizadas com sucesso [22].

5.1.3 Análise Textural (BET)

Os resultados das análises texturais dos suportes estão apresentados nas figuras 23 e 24, é possível identificar as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e também a distribuição dos diâmetros dos poros.

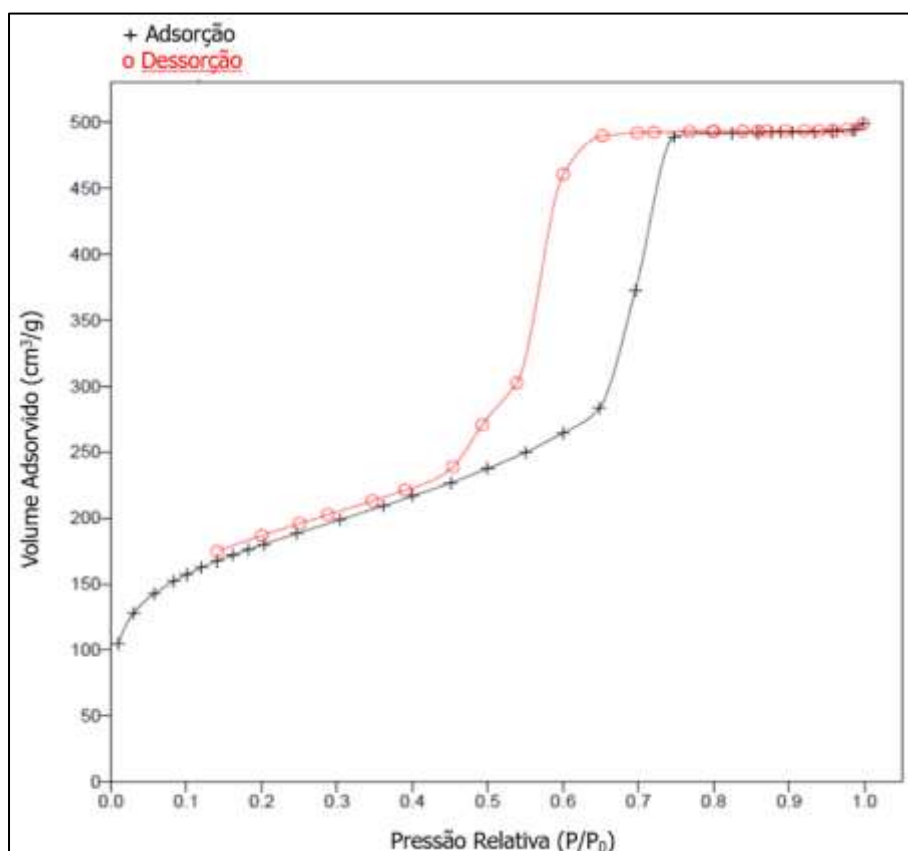


Figura 23 - Isotherma de adsorção do primeiro SBA-15

Fonte: Imagem do autor.

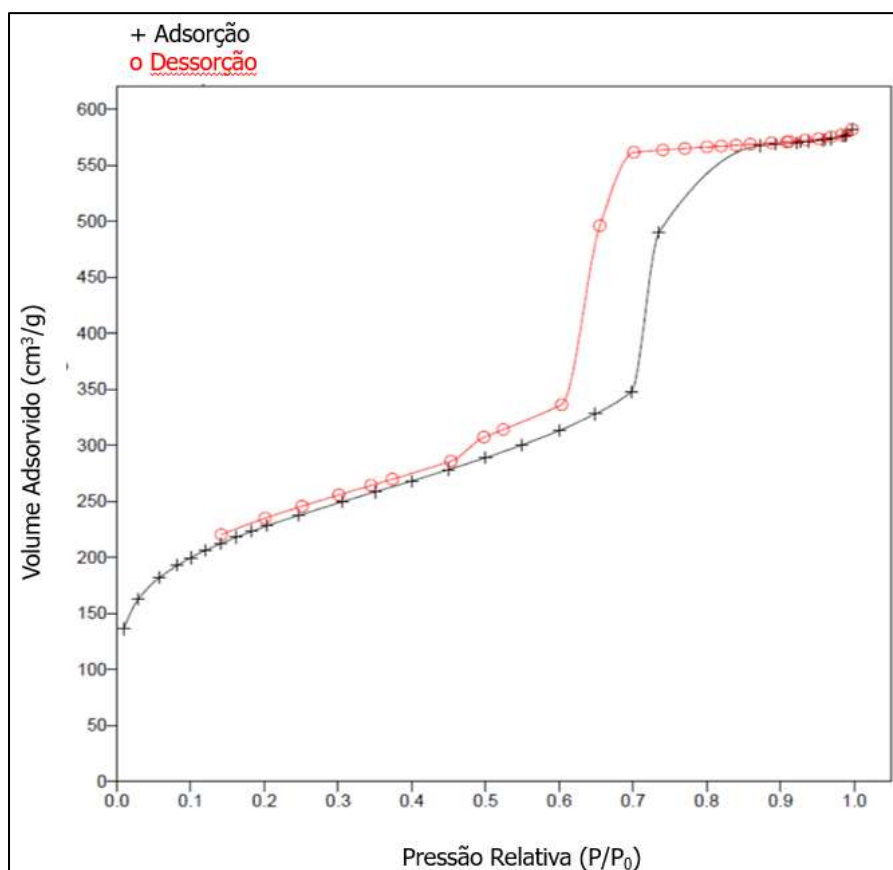


Figura 24 - Isotherma de adsorção do segundo SBA-15

Fonte: Imagem do autor.

Analisando os gráficos de adsorção/dessorção é possível dizer que as amostras apresentaram isotermas do tipo IV, o que era esperado, pois trata-se de um material mesoporoso. Os diferentes caminhos nos processos de dessorção e adsorção indicam a presença de histerese, a qual é mais acentuada quando há uma maior dispersão dos poros e é característica em materiais mesoporosos [35], o seu tipo é o H1, este tipo de histerese indica a presença de materiais com poros regulares, de formato cilíndrico ou poliédrico com as extremidades abertas [36]. Os valores para a área superficial, volume e diâmetro de poros seguem na tabela 7:

Tabela 7 - Propriedades texturais do suporte

Propriedades	Primeiro SBA-15	Segundo SBA-15
Área Superficial (m ² /g)	640	808
Volume de Mesoporosos (cm ³ /g)	0,81	0,84
Diâmetro de poro (Å)	47	51

Esses resultados foram considerados satisfatórios para os suportes, já que os materiais mesoporosos apresentam diâmetros na faixa de $20 < d < 500$ Å e uma alta área superficial de acordo com a literatura [35].

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES METÁLICOS (Mo, Ni e NiMo)

5.2.1 Análise Termogravimétrica dos Catalisadores Metálicos (ATG)

Os catalisadores também precisaram ser calcinados com o objetivo de decompor os sais metálicos usados para impregnar o molibdênio e o níquel. Os mesmos passaram pelo ATG e os resultados de cada amostra estão apresentados nas figuras 25-27.

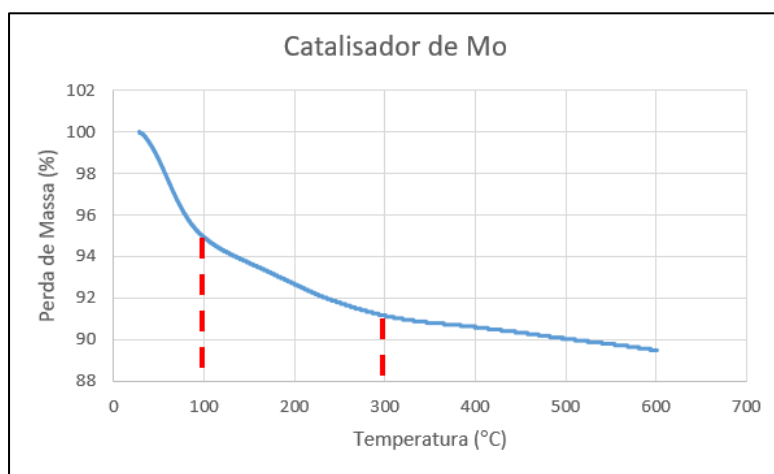


Figura 25 - Análise de ATG do Catalisador de Molibdênio

Fonte: Imagem do autor.

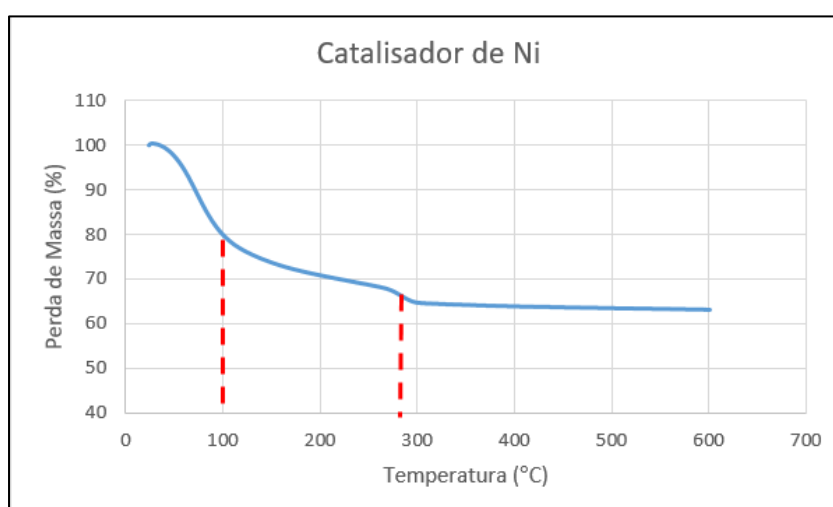


Figura 26 - Análise de ATG do Catalisador de Níquel

Fonte: Imagem do autor.

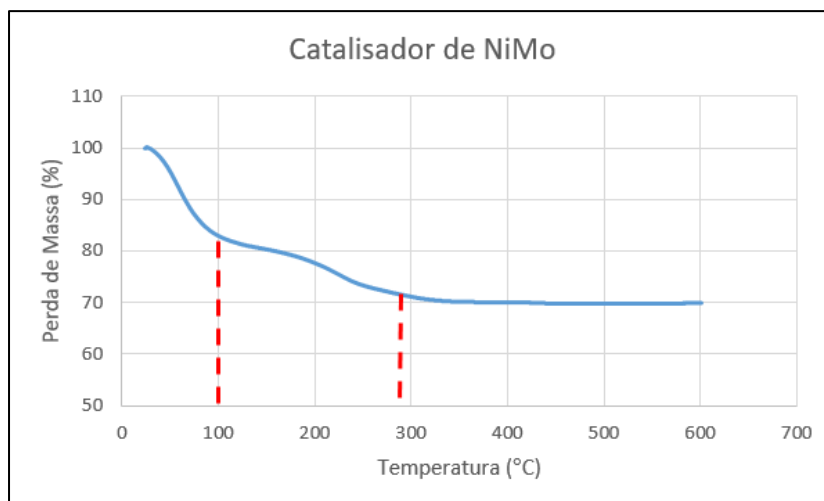


Figura 27 - Análise de ATG do Catalisador de Níquel-Molibdênio

Fonte: Imagem do autor.

As 3 curvas apresentam duas grandes perdas, a primeira a 100 °C mostrando a eliminação na água e a segunda, perto de 300 °C, a qual está relacionada a eliminação dos sais precursores de molibdênio e níquel usados na impregnação.

A partir dos resultados obtidos optou-se por utilizar a temperatura de 450°C na calcinação dos três catalisadores visto que os sais, fontes dos metais, já foram decompostos e eliminados.

5.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Com o objetivo de verificar a presença dos óxidos metálicos nos catalisadores, os mesmos passaram pela análise difração de raios-x na faixa angular de $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$, a figura 28 apresenta o difratograma do catalisador de níquel.

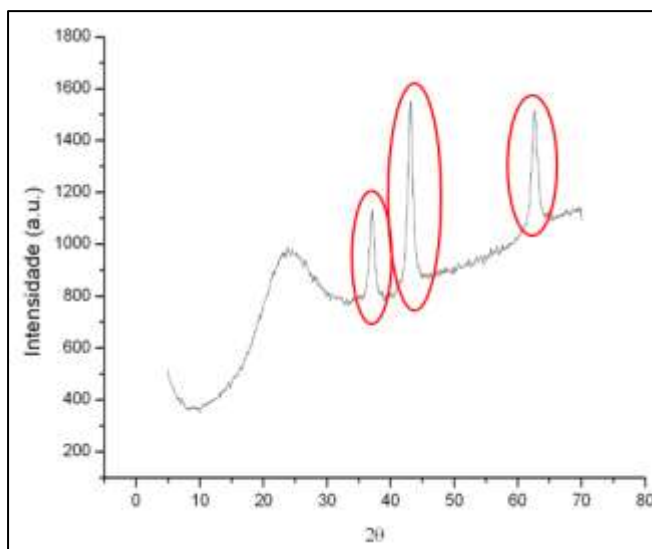


Figura 28 - Difratoograma do Catalisador de Níquel

A partir do difratograma é possível identificar os picos característicos do óxido de níquel, aproximadamente nos seguintes ângulos 38°, 45° e 64°, semelhantes ao apresentado no trabalho de Ribeiro et al [37] e assim comprovar que o metal foi impregnado no SBA-15.

A figura 29 apresenta o difratograma do catalisador de molibdênio, onde é possível identificar alguns picos característicos do óxido de molibdênio (MoO_3). De acordo com o trabalho Silva et al [38], o gráfico ilustra a formação da fase h- MoO_3 (hexagonal) e a fase α - MoO_3 (ortorrômbica) devido aos picos obtidos. O primeiro pico antes de 10 graus pode ser atribuído a fase h- MoO_3 e os demais picos, em aproximadamente 24, 25, 26, 33, 39, 45 e 49 graus estão relacionados a fase α - MoO_3 . [38]

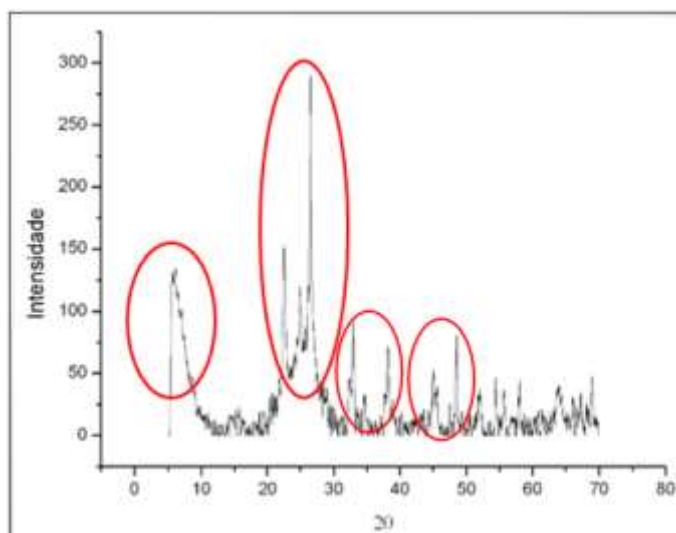


Figura 29 - Difratograma do Catalisador de Molibdênio

O último difratograma é o do catalisador bimetálico, nele pode-se observar mais picos devido à presença de dois metais, além disso, é possível verificar os picos característicos do níquel e do molibdênio, porém em alguns casos os mesmos se misturam.

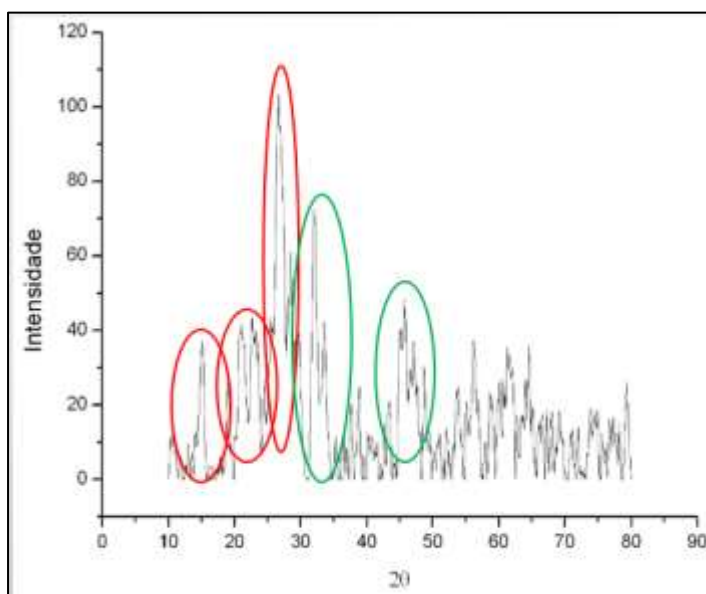


Figura 30 - Difratograma do Catalisador de Níquel-Molibdênio

Após a análise do DRX pode-se confirmar a presença dos metais após as impregnações, mostrando que de fato elas ocorreram.

5.2.3 Análise Textural (BET)

Após a impregnação dos metais no SBA-15, era esperado que algumas propriedades como, área superficial, volume e diâmetro dos poros diminuíssem,

mas se a estrutura mesoporosa não for afetada a sua isoterma deve ser semelhante, ou seja, do tipo IV. Nas figuras 31 a 33 estão as isotermas dos três catalisadores metálicos e as propriedades dos mesmos são mostradas na tabela 8.

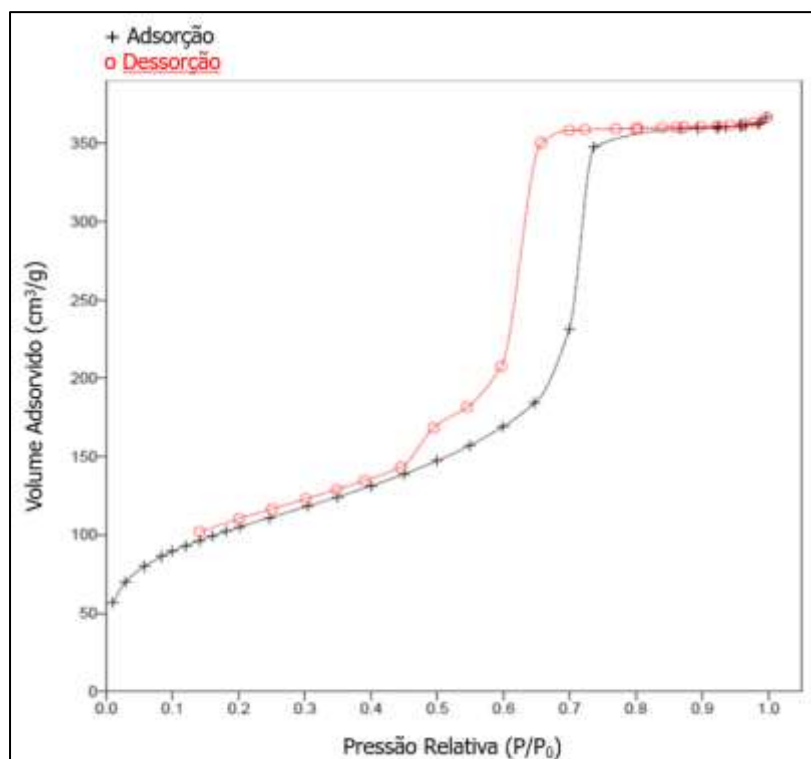


Figura 31 - Isotherma do Catalisador de Molibdênio

Fonte: Imagem do autor.

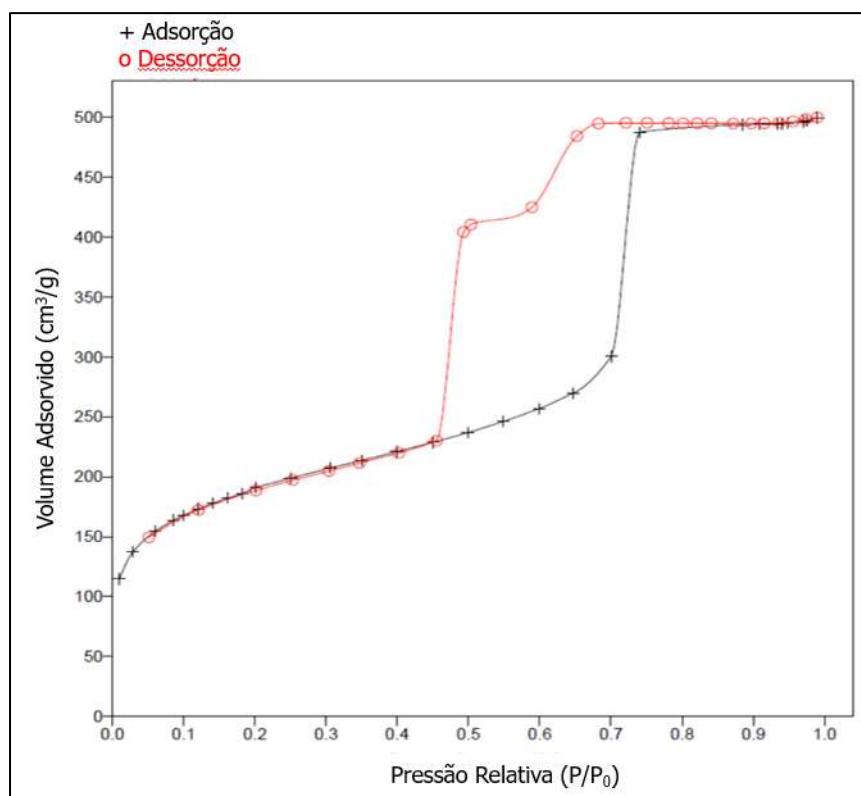


Figura 32 - Isoterma do Catalisador de Níquel

Fonte: Imagem do autor.

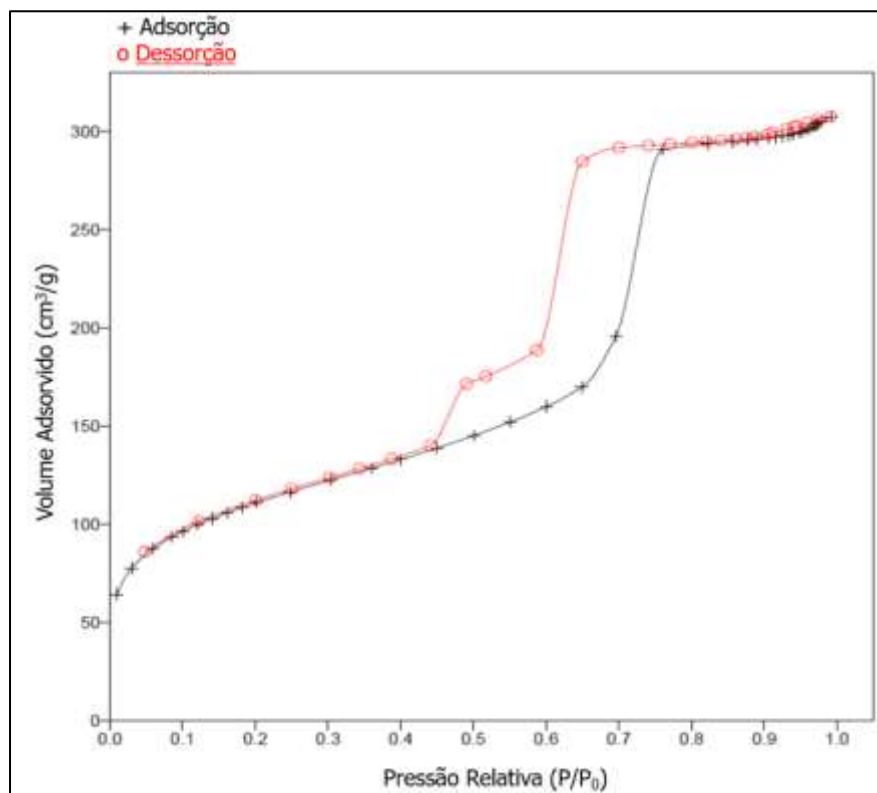


Figura 33 - Isoterma do Catalisador de Níquel-Molibdênio

Fonte: Imagem do autor.

Tabela 8 - Propriedades texturais dos catalisadores

Propriedades	Área Superficial (m ² /g)	Volume de Mesoporos (cm ³ /g)	Diâmetro de poro (Å)
SBA-15 (1)	640	0,81	47
SBA-15 (2)	808	0,84	51
Catalisador de Mo (1)	380	0,58	51
Catalisador de Ni (2)	676	0,78	40
Catalisador de NiMo (2)	397	0,47	47

Como esperado a estrutura mesoporosa não foi afetada, visto que o tipo da isoterma dos catalisadores ainda é do tipo IV, com presença de histerese H1. Além disso, devido a impregnação dos metais no suporte era esperado que a área superficial, o volume e o diâmetro dos poros diminuíssem, pois o SBA-15 não estaria mais puro e sim com molibdênio, níquel ou com os dois metais em sua estrutura. A partir da tabela 8, observou-se que houve uma diminuição nas propriedades, com exceção do diâmetro do catalisador de molibdênio, o que mostrou que a impregnação aconteceu. Mas para esse último caso provavelmente ocorreu alguma quebra de parede dos poros, levando ao aumento do diâmetro dos mesoporos.

O catalisador de níquel teve uma menor diminuição visto que a sua porcentagem de massa é a menor, já o catalisador contendo os dois metais teve a maior diminuição da área superficial e do volume de mesoporos.

5.2.4 Análise da Composição Química dos Catalisadores

Os catalisadores metálicos passaram pela análise da composição química, com o objetivo de verificar a eficiência da impregnação. O método utilizado foi um semi-quantitativo, onde não se pode afirmar o percentual dos metais com exata precisão, mas é possível afirmar a presença ou não dos compostos. As análises apresentam os resultados semi-quantitativos na tabela 9.

Tabela 9 - Resultados da composição química dos catalisadores por FRX

Compostos	Catalisador de Mo	Catalisador de Ni	Catalisador de NiMo
SiO₂	78,9	86,6	68,1
MoO₃	20,6	-	17,8
NiO	-	12,5	13,8
Impurezas	0,5	0,9	0,3

Fonte: Imagem do autor.

De acordo com a tabela 9, foi possível verificar a presença dos metais em todos os catalisadores, e concluir que a impregnação foi satisfatória. Para se obter resultados mais exatos, ou seja, identificar o percentual de cada metal, seria necessário utilizar um método mais preciso como a análise de ICP-OES (espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente). A tabela 10 apresenta os percentuais dos metais nos catalisadores após análise de ICP-OES.

Tabela 10 - Resultados da composição química dos catalisadores por ICP-OES

Metais (%m/m)	Catalisador Ni	Catalisador Mo	Catalisador NiMo
NiO	6,9	-	5,1
MoO₃	-	14,3	12,9

A partir da tabela 10 pôde-se observar que os percentuais ficaram próximos do esperado e a proporção foi respeitada, visto que a concentração de molibdênio é maior do que a de níquel e além disto, os percentuais entre os catalisadores não são muito diferentes, mostrando que é possível fazer uma comparação da qualidade do produto final gerado por eles.

5.3 BIO-ÓLEO

5.3.1 Curvas de Destilação

Após a reação, o bio-óleo foi destilado com o objetivo de obter o produto líquido na faixa do diesel, isto é, de 150°C – 400°C [39], além disso o óleo de coco bruto foi também destilado, para verificar onde se encontrava o maior volume da matéria-prima utilizada e comparar com as curvas do bio-óleo obtido. As curvas de destilação seguem nas figuras 34-37.

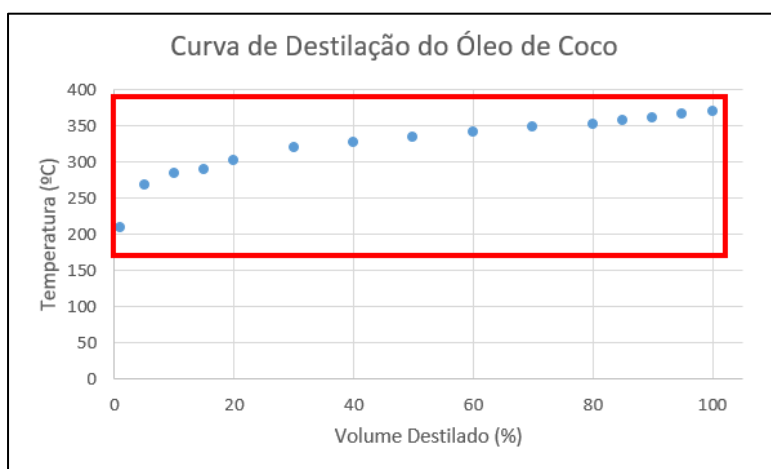


Figura 34 - Curva de Destilação do Óleo de Coco

Fonte: Imagem do autor

De acordo com a curva de destilação do óleo de coco bruto, pode-se afirmar que o mesmo está todo compreendido na faixa do diesel, o que mostra que é uma excelente matéria-prima para a produção de biocombustíveis, além disso somente 20% do mesmo está abaixo de 300°C, mostrando que não é um óleo leve.

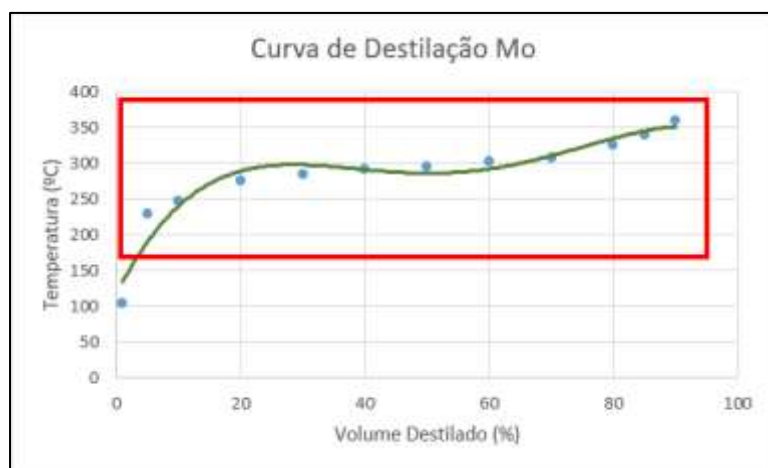


Figura 35 - Curva de Destilação do Bio-óleo (catalisador de molibdênio)

Fonte: Imagem do autor

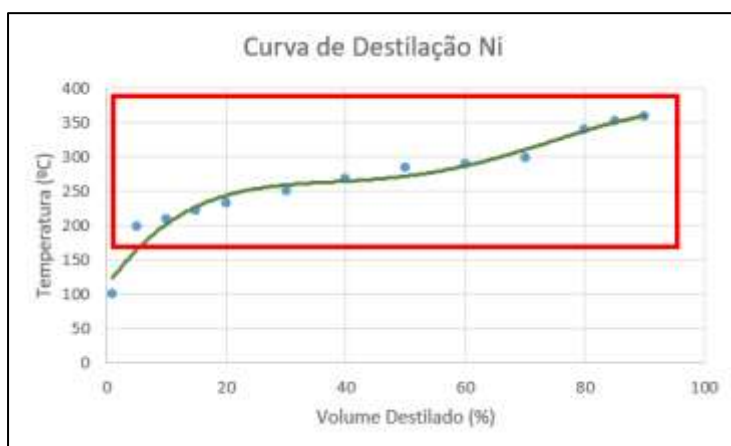


Figura 36 - Curva de Destilação do Bio-óleo (catalisador de níquel)

Fonte: Imagem do autor



Figura 37 - Curva de Destilação do Bio-óleo (catalisador de níquel-molibdênio)

Fonte: Imagem do autor

De acordo com as curvas obtidas, o processo de hidrotratamento foi considerado bom para produzir um bio-óleo que possui em sua maioria a faixa de temperatura do diesel derivado do petróleo.

A partir das curvas de destilação dos bio-óleos, pode-se observar que a maior parte do volume destilado se encontra na faixa do diesel, e considerando que aproximadamente 85% do diesel é recuperado na temperatura de 360°C, é possível afirmar que o bio-óleo derivado do catalisador de níquel-molibdênio é um óleo mais leve, onde 50-60% destila abaixo de 300 °C, enquanto que no óleo de coco somente 20% encontra-se nessa condição.

O volume de água retirado no início das destilações foi medido, como apresenta a tabela 11, trata-se de uma informação importante visto que quanto maior for esse valor, melhor será a desoxigenação.

Tabela 11 - Volume de água retirado no início da destilação

Bio-óleos	Volume de água retirado (mL)
Bio-óleo a partir do Mo	0,9
Bio-óleo a partir do Ni	3,1
Bio-óleo a partir do NiMo	0,5

Fonte: Autor

Assim acredita-se que as reações de desoxigenação ocorreram já que os hidrocarbonetos (C₈-C₁₈) correspondentes aos ácidos graxos presentes no óleo de coco destilam até 300°C. E os resultados das curvas de destilação indicam que a conversão dos ácidos graxos em hidrocarbonetos foi parcial, sendo que o bio-óleo derivado do catalisador de níquel teve uma eliminação maior de oxigênio, pois teve um volume maior água retirado.

5.3.2 Características do Bio-Óleo

O bio-óleo obtido teve um rendimento de aproximadamente 50% em relação ao óleo de coco alimentado, além disso, o mesmo passou por uma filtração a vácuo para retirar resquícios do catalisador, o óleo produzido possui um forte odor e uma coloração bem escura, como mostra a figura 38.



Figura 38 - Filtração do Bio-óleo

Fonte: Imagem do autor.

A determinação do ponto de fulgor foi realizada no laboratório de caracterização de combustíveis da PUC-Rio, o índice de cetano foi calculado como já apresentado e a obtenção da massa específica das amostras foi feita no laboratório da escola de química da UFRJ, os resultados seguem na tabela 12.

Tabela 12 - Propriedades físico-químicas dos bio-óleos

Propriedades	Bio-óleo Mo	Bio-óleo Ni	Bio-óleo NiMo
Ponto de Fulgor (°C)	58	41	32
Massa Específica (g/cm³)	0,8728	0,8408	0,8373
Índice de Cetano (mín 48)	46	52	54

De acordo com as propriedades apresentadas na fundamentação teórica em relação ao ponto de fulgor, o bio-óleo obtido a partir do catalisador de NiMo teve uma temperatura abaixo do considerado ideal para o diesel, a qual é 38°C [40], o motivo desta temperatura ter sido baixa é que neste caso trata-se de um bio-óleo considerado mais leve como mostrado na curva de destilação deste catalisador, diminuindo assim o seu ponto de fulgor.

Já os resultados para massa específica dos bio-óleos foram considerados satisfatórios, visto que a faixa para essa propriedade é de 0,815 a 0,865 g/cm³ [40], somente o bio-óleo derivado do catalisador de molibdênio teve uma densidade um

pouco fora da faixa, mas o resultado pode ser atribuído aos erros manuais ou operacionais durante a reação realizada, e a obtenção desta característica.

A composição final do biocombustível obtido é de grande importância para avaliar sua qualidade além de verificar a eficiência do processo e dos catalisadores utilizados. Deste modo, os bio-óleos passaram pela análise de determinação de CHNS, onde as composições de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram determinadas pelo equipamento e a porcentagem de oxigênio foi encontrada por diferença, na tabela 13 estão os resultados obtidos pelo Laboratório de Espectroanalítica e Eletroanalítica Aplicada da PUC-Rio.

Tabela 13 - Resultados da composição elementar dos Bio-óleos

Amostras	Porcentagem dos elementos (%m/m)				
	Nitrogênio	Carbono	Hidrogênio	Enxofre	Oxigênio*
Óleo de Coco	-	72	9,8	-	18,2
Bio-óleo Mo	Não houve alteração				
Bio-óleo Ni	< 0,3	78,6	11,4	< 0,3	10,0
Bio-óleo NiMo	< 0,3	77,4	11,0	< 0,3	11,6

Fonte: Laboratório de Espectroanalítica e Eletroanalítica Aplicada da PUC-Rio.

*Concentração obtida por diferença

Observando a tabela 13 é possível verificar a redução da porcentagem de oxigênio presente no bio-óleo, o que indica que houve uma reação de desoxigenação durante o hidroprocessamento. Além disso, pôde-se calcular eficiência da redução, como mostra a tabela 14. Houve também um aumento na concentração de carbono e hidrogênio no óleo produzido, o que é esperado, visto que a sua composição passa a ser principalmente de hidrocarbonetos, semelhante ao diesel derivado do petróleo.

Tabela 14 - Eficiência na redução de oxigênio

Amostras	Redução de Oxigênio (%)
Bio-óleo Ni	45%
Bio-óleo NiMo	36 %

Fonte: Autor.

Estes resultados concordam com o fato verificado nas curvas de destilação, que indicavam uma formação inferior a 50% de hidrocarbonetos.

Resumindo, em relação as propriedades analisadas (massa específica, ponto de fulgor, índice de cetano e redução de oxigênio), o catalisador que apresentou o melhor desempenho foi o catalisador de níquel, o qual apresentou todas as características dentro do estabelecido para um combustível derivado do petróleo, demonstrando assim a sua capacidade de substituição.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos é possível afirmar que a síntese do suporte mesoporoso, SBA-15, foi realizada corretamente visto que suas propriedades se apresentaram de forma esperada, mostrando ser um material mesoporoso com estrutura hexagonal bem ordenada.

Os catalisadores tiveram uma impregnação considerada satisfatória, onde foi possível verificar a presença de todos os metais, a além disso, a mesma não afetou muito a estrutura mesoporosa do suporte, apenas danificando as paredes dos poros, como também foi mostrado.

Com relação ao bio-óleo produzido, visualmente o mesmo apresentou uma coloração bem escura e um forte odor, para todos os catalisadores. Já em relação as propriedades físico-químicas o catalisador de níquel apresentou os melhores resultados, estando dentro da faixa para todas as características.

Para o catalisador de molibdênio, o qual somente teve um bom resultado para o ponto de fulgor, seria preciso um novo procedimento para melhorar as demais características do bio-óleo, reduzindo assim a concentração de oxigênio e melhorando sua massa específica.

Já para o bio-óleo derivado do catalisador de níquel-molibdênio, o qual foi considerado mais leve de acordo com sua curva de destilação, seria ideal modificar as condições da reação, visto que o mesmo teve apenas o ponto de fulgor fora do esperado, mas com relação a sua eficiência na redução de oxigênio ele se mostrou satisfatório, e sua massa específica também estava dentro da faixa do diesel.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar as condições do processo da obtenção do bio-óleo
- Analisar com mais precisão a composição dos catalisadores
- Avaliar o tamanho das partículas por microscopia eletrônica de transmissão
- Analisar com mais detalhes a composição do bio-óleo e do óleo de coco

8. REFERÊNCIAS

- [1] ANTUNES, P. B. **Direito Ambiental**, 7 ed. Rio de Janeiro: Lúmen Juris, p. 31, 2004.
- [2] PIVA B. Rodrigo. **Economia Ambiental Sustentável: Os Combustíveis Fósseis e as Alternativas Energéticas**. 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2010.
- [3] Combustíveis: **A química que move o mundo**. Disponível em <http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_combustiveis.pdf> Acesso em 07/05/2018.
- [4] DE CARVALHO F. J. **Combustíveis Fósseis e Insustentabilidade. Energia, Meio Ambiente e Sociedade**/Artigos.
- [5] Disponível em <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Carvao-Mineral-2558.html>> Acesso em 10/05/2018.
- [6] Disponível em <<https://brasilescola.uol.com.br/quimica/oleo-diesel.htm>> Acesso em 10/05/2018.
- [7] Fontes renováveis de energia e tecnologias de geração. Universidade Federal do Paraná. Disponível <http://www.palotina.ufpr.br/portal/bioenergia/wp-content/uploads/sites/5/2017/05/2017_Aula_Renovaveis.pdf> Acesso em 10/05/2019.
- [8] O que é energia hidrelétrica? Disponível em <<https://www.ecycle.com.br/2906-energia-hidreletrica>> Acesso em 07/06/2018.
- [9] Energia Hidráulica. Disponível em <[http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/04-Energia_Hidraulica\(2\).pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/04-Energia_Hidraulica(2).pdf)> Acesso em 07/06/2018.
- [10] Biomassa. Disponível em <<https://www.infoescola.com/combustiveis/biomassa/>> Acesso em 07/06/2018.
- [11] ARAÚJO, G. S., CARVALHO, R. H. R., de SOUZA E. M. B. D. **Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (Cocos nucifera L.) Bruto**. Second International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, Brazil. Maio, 2009.
- [12] BALACHANDRAN, F. M.; ARUMUGHAN, C.; MATHEW, A. G. **Distribution of major chemical constituents and fatty acids in different regions of coconut endosperm**. J. Am. Oil Chem. Soc., 62(11): 1583-6, 1985.
- [13] Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Pesquisa Mensal de Previsão e Acompanhamento das Safras Agrícolas no Ano Civil. IBGE –

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Rio de Janeiro. Dezembro, 2017.

[14] Catalisadores e Suportes Catalíticos. Disponível em <<http://abcatalise.blogspot.com/2009/09/catalisadores-e-suportes-cataliticos.html>> Acesso em 15/06/2018.

[15] PRABHU, A. et al. **Synthesis and characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol.** Applied Catalysis A: General, v. 360, p. 59-65, 2009.

[16] KO, Y. G.; SHIN, S. S.; CHOI, U. S. **Primary, secondary, and tertiary amines for CO₂ capture: Designing for mesoporous CO₂ adsorbents.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 361 p. 594–602, 2011.

[17] BOULAOUED, A. et al. **Mo/KIT-6, Fe/KIT-6 and Mo–Fe/KIT-6 as new types of heterogeneous catalysts for the conversion of MCP.** Microporous and Mesoporous Materials. v. 155, p. 131–142, 2012.

[18] SONI, K. et al. **3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental, v.90, p.55–63, 2009.

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

[20] USSAIN, M. et al. **Novel Ti-KIT-6 material for the photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane.** Catalysis Communications, v.36, p.58–62, 2013.

[21] NAKAZAWA, J. et al. **Discrete Complexes Immobilized onto Click-SBA-15 Silica: Controllable Loadings and the Impact of Surface Coverage on Catalysis.** J. Am. Chem. Soc., v.134 (5), p.2750–2759, 2012.

[22] ZHAO, D. et al. **Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores.** Science. v, 279, p. 548-552, 1998b.

[23] DAO, L.; GUOPING, C.; XINGYI, W. **Incorporation of lanthanum into SBA-15 and its catalytic activity in trichloroethylene combustion.** Journal of Rare Earth, v. 26, p. 717-721, 2008.

[24] HIYOSHI et al., **Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15.** Microporous and Mesoporous Materials. September, 2005.

[25] PATEL M., KUMAR A. **Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews.

[26] Petrobrás. Processo de refino. Disponível em:<http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/petrobras/processos_de_refino.pdf>. Acesso em 01/08/2018.

- [27] FAHIM, M. A.; AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S. **Introdução ao refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.
- [28] PANORAMA DOS ÓLEOS BÁSICOS NO BRASIL. Disponível em <<http://www.simepetro.com.br/wp-content/uploads/ANP-RELATORIO-TECNICO-2-2016-SBQ-CPT-DF-PANORAMA-DOS-OLEOS-BASICOS-NO-BRASIL.pdf>> Acesso em 05/08/2019.
- [29] YOTSOMNUK P., SKOLPAP W. **Biofuel production from waste virgin coconut oil by hydrocracking over HZSM-5S zeolite**. Proceedings of Academics World International Conference. Taipei, Taiwan. March, 2017.
- [30] ROSSI L. M., SUAREZ P. A. Z., DE OLIVEIRA H. L., JACINTO M. J., RODRIGUES J. **Hidrocraqueamento de óleo de soja utilizando catalisadores magnéticos de Rh e Ru**. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- [31] SOTELO-BOYÁS R., LIU Y., MINOWA T. **Production of green diesel by hydrocracking of canola oil on NiMo/g-Al₂O₃ and Pt-Zeolitic based catalysts**.
- [32] MERAZ et al. **Catalytic hydrocracking of vegetable oil for agrofuels production using Ni-Mo, Ni-W, Pt and TFA catalysts supported on SBA-15**. Catalysis Today. 2011.
- [33] CHOW S. P. **Petroleo y Sociedad**, FCE, Mexico, 1989.
- [34] XIAO L., LI J., JIN H., XU R. **Removal of organic templates from mesoporous SBA-15 at room temperatures using UV/dilute H₂O₂**. Microporous and Mesoporous Materials. 2006.
- [35] COUTINHO M. B., GOMES S. A., TEIXEIRA G.V. **Principais Métodos De Caracterização Da Porosidade De Resinas À Base De Divinilbenzeno**. Química Nova. Volume 24. Número 06. São Paulo, 2001.
- [36] Catalisadores: Caracterização e Avaliação. Disponível em <<https://slideplayer.com.br/slide/342800/>> Acessado em 21/09/2019.
- [37] RIBEIRO et al. **Sínteses do óxido de níquel e da alumina por precipitação em meio alcalino**. 8º Fórum de Ensino, Pesquisa, Extensão e Gestão. Montes Claros, Minas Gerais.
- [38] SILVA et al. **Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético**.
- [39] BARQUETTE, A. V. **Avaliação da melhor localização do sistema de mistura em linha de diesel da REDUC**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial. Rio de Janeiro-RJ, 2008.
- [40] Resolução ANP nº 50 de 23/12/2003. Disponível em <<https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=263587>> Acessado em 02/07/18.