

**Universidade de Brasília - UnB
Curso de Química Tecnológica**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
DE CATALISADOR PRODUZIDO A PARTIR DE
RESÍDUO DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA**

**Autor: Rafael Benjamin Werneburg Evaristo
Orientadora: Prof.^a Grace Ferreira Ghesti**

**Brasília, DF
2016**

RAFAEL BENJAMIN WERNEBURG EVARISTO

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
DE CATALISADOR PRODUZIDO A PARTIR DE
RESÍDUO DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA**

Monografia submetida ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: Prof.^a Dra. Grace Ferreira Ghesti

**Brasília, DF
2016**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Evaristo, Rafael Benjamin Werneburg.

Preparação, Caracterização e Aplicação de Catalisador Produzido a partir de Resíduo da Gaseificação de Biomassa. Rafael Benjamin Werneburg Evaristo. Brasília: UnB, 2016. p.67: il.; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Instituto de Química, Brasília, 2016. Orientação: Grace Ferreira Ghesti.

1. Biomassa. 2. Gaseificação. 3. Craqueamento 4. Biodiesel
I. Ghesti, Grace. II. Preparação, Caracterização e Aplicação de Catalisador Produzido a partir de Resíduo da Gaseificação de Biomassa

CDU Classificação

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADOR
PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUO DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA**

RAFAEL BENJAMIN WERNEBURG EVARISTO

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica do Instituto de Química, da Universidade de Brasília, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dra. Grace Ferreira Ghesti
Presidente da Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Fabricio Machado Silva
Membro titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo
Membro titular (IQ/UnB)

Brasília, DF
2016

“Tudo que já passei, nunca me intimidei

Já sofri, já ganhei, aprendi, ensinei

Tentaram me sufocar, mas eu respirei”

Bate a Poeira – Karol Conká

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Cecília e Clerton, e a minha irmã, Lulu, por todo apoio durante minha formação e o suporte para que essa trajetória fosse desfrutada da melhor forma, bem como, a toda minha família que sempre me inspirou a perseguir meus sonhos.

Aos meus amigos de música, Maestro Vitor, Yara, Mateus, Fernanda e em especial a Ludmila e sua família que estiveram me ajudando por todo esse caminho.

Ao Movimento Escoteiro que ao longo de todos esses anos ao qual participei me mostrou que não estamos nesse mundo sozinhos, que a ajuda, a colaboração e o trabalho em equipe são essenciais para a construção de pessoas mais responsáveis e conscientes. Em especial, a Cris, Ana Laura, Nathália, Paula, Lívia, Marília, Yago, Fernanda, Niara e todos os chefes que me inspiraram a ser quem sou hoje.

Aos meus amigos do Muro, por me acolherem durante nosso tempo de graduação, pelas risadas e momentos de descontração preciosos e principalmente por termos construído uma amizade inigualável, bem como meus amigos da UnB, meu muito obrigado.

Aos meus colegas e companheiros de trabalho da CSTQ Jr/MEJ que me ajudaram a desenvolver habilidades que levarei para toda minha vida, que me ensinaram um senso de grupo e dedicação incansáveis, tornando-se parte fundamental no meu crescimento pessoal. Essa empresa vai longe e tenho muito orgulho de ter participado de seu desenvolvimento!

Aos amigos de laboratório, Mateus, Matheus, Rayssa, Viviane, Isabella, Elyane, Carol, Amanda, Nádia, Mariane e Lorryne. Com grande carinho e admiração em especial pela Munique que nunca desistiu da nossa amizade, meu muito obrigado.

Aos professores do Instituto de Química ao qual tive oportunidade de partilhar ensinamentos valiosos. Em especial, ao professor Julio por todos os momentos de apoio. A minha orientadora Grace Ghesti por toda a paciência, ensinamentos, conversas, conselhos e por ter me dado a oportunidade de trabalhar em sua pesquisa onde além de adquirir conhecimento pude conhecer pessoas incríveis.

A todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para meu desenvolvimento pessoal e profissional, meu muito obrigado.

RESUMO

A integração entre tecnologias sustentáveis de produção de energia tem sido fundamental para sua difusão. Além disso, à diversificação da matéria-prima, como a utilização de biomassa, vem trazendo novas perspectivas quanto à produção de energia renovável. Os biocombustíveis por sua vez fazem parte de um setor importante nesse contexto, principalmente os derivados de biomassa que apresentam efeito significativo na redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE). Os processos de conversão de biomassa compreendem três nichos, dentre eles: processos físicos, processos bioquímicos e processos termoquímicos. Assim as características da biomassa serão essenciais para definir qual a melhor rota a ser seguida. Os processos termoquímicos vêm ganhando espaço, em específico a gaseificação (produção de gás de síntese) que tem grande potencial energético e com diversas aplicações, desde energia elétrica até na síntese de compostos com maior valor agregado. Desse processo é gerado o alcatrão, subproduto constituído essencialmente por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Reduzir ou remover o alcatrão é importante para a obtenção de um processo mais eficiente e um gás mais limpo. Uma forma de gerenciar esse resíduo proporcionando sua reutilização é a aplicação em outro processo termoquímico que propicie obtenção de mais produtos de valor agregado. Dessa forma, fez-se o craqueamento térmico do alcatrão obtendo uma fase líquida (bio-óleo) e uma fase sólida (carvão). O carvão foi então sulfonado e aplicado em reações de esterificação e transesterificação para a produção de biodiesel. O processo de sulfonação foi efetivo, fato evidenciado pelas análises de IV e elementar (aumento de 0,17 para 10,28% d e enxofre) comprovando a inserção de grupos SO_3H . Quanto à aplicação, foram obtidas conversões de 100% para ambas as reações de esterificação e transesterificação para os dois álcoois testados, etanol e metanol. O catalisador proporcionou grande atividade frente aos materiais graxos testados e tem grande potencial para escalonamento e aplicação industrial.

Palavras-chave: Biomassa, Gaseificação, Alcatrão, Craqueamento Térmico, Catálise Heterogênea, Biodiesel.

ABSTRACT

The integration between sustainable technologies of energy production has been fundamental for its diffusion. In addition, the diversification of the feedstock, such as the use of biomass, has brought new perspectives on the production of renewable energy. Biofuels are part of an important sector in this context, mainly biomass derivatives that have a significant effect on the reduction of greenhouse gas (GHG) emissions. The biomass conversion processes comprise three niches, among them: physical processes, biochemical processes and thermochemical processes. Thus the biomass characteristics will be essential to define the best route to be followed. The thermochemical processes are gaining space, in particular the gasification (synthesis gas production) that has great energetic potential and several applications, from electrical energy to the synthesis of compounds with higher added value. This process generates tar, a by-product consisting essentially of polycyclic aromatic hydrocarbons. Reducing or removing tar is important for getting a more efficient process and a cleaner gas. One way to manage this waste by reusing it is to apply it in another thermo-chemical process that allows obtaining more value-added products. In this way, it was made the thermal cracking of the tar obtaining a liquid phase (bio-oil) and a solid phase (coal). The coal was then sulfonated and applied in esterification and transesterification reactions for the production of biodiesel. The sulfonation process was effective, evidenced by the FTIR and elemental analysis (increase of 0.17 to 10.28% of sulfur), confirming the insertion of SO₃H groups. As regards the application, 100% conversions were obtained for both the esterification and transesterification reactions for the two alcohols tested, ethanol and methanol. The catalyst provided great activity against the tested fatty materials and has great potential for scale up and industrial use.

Keywords: Biomass, Gasificaton, Tar, Thermal Cracking, Heterogeneous Catalysis, Biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Etapas e reações na gaseificação.	20
Figura 2: Composição típica de alcatrão produzido a partir de biomassa (adaptado).	22
Figura 3: Reação geral de transesterificação de triacilgliceróis para produção de ésteres (biodiesel).	27
Figura 4: Mecanismo de transesterificação – catálise básica.....	29
Figura 5: Mecanismo de reação para esterificação.	30
Figura 6: Mecanismo de transesterificação - catálise ácida.	31
Figura 7: Mecanismo de formação do material carbonáceo via pirólise de glicose e sacarose com posterior sulfonação (adaptado).....	33
Figura 8: Etapas simplificadas da produção de carvão sulfonado para aplicação em reação de esterificação (adaptado).	34
Figura 9: Modelo do gaseificador de leito fixo do tipo contracorrente utilizado para o experimento.....	37
Figura 10: Esquema do sistema utilizado para o craqueamento térmico. (1) Manta térmica (2) Balão de 3 vias (reacional) (3) Termômetro (4) Condensador (5) Balão coletor de produto condensado.	38
Figura 11: Esquema do sistema reacional utilizado para as reações de esterificação e transesterificação.	42
Figura 12: Espectro de infravermelho do alcatrão da gaseificação de eucalipto.....	45
Figura 13: Esquema de limpeza de alcatrão utilizando meio líquido.	48
Figura 14: Diagrama proposto para o processamento desde a gaseificação até o catalisador (carvão após sulfonação) - Diagrama foi produzido com auxílio do software Bizagi Modeler versão 3.1.0.011 2016.....	49
Figura 15: Difratoograma de raios-x para o carvão puro.....	51
Figura 16: Espectro de infravermelho para o carvão puro (a) e carvão após processo de sulfonação (b).....	52
Figura 17: Curva termogravimétrica (TG) dos carvões antes (A) e depois do processo de sulfonação (B).....	53
Figura 18: Derivada da curva termogravimétrica (DTG) dos carvões antes e depois do processo de sulfonação.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições operacionais de alguns gaseificadores.....	22
Tabela 2: Balanço de massa do processo de craqueamento do alcatrão.....	46
Tabela 3: Índice de acidez do bio-óleo produzido no craqueamento do alcatrão e outros bio-óleo de craqueamento de diferentes matérias-primas.....	46
Tabela 4: Análise elementar de CHN e EDX/FRX para o carvão antes e depois do processo de sulfonação.	52
Tabela 5: Dados do CHN para o processo de adsorção de piridina com o carvão sulfonado.....	55
Tabela 6: Densidade ácida do carvão sulfonado e de outros carvões encontrados na literatura.	56
Tabela 7: Valores de conversão (%) para a esterificação e transesterificação utilizando o carvão puro.	58
Tabela 8: Valores de conversão (%) para a esterificação com ácido oleico.	58
Tabela 9: Valores de conversão (%) para a transesterificação com óleo de soja.	59

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AGL's	Ácidos Graxos Livres
v/v	Razão volumétrica
m/m	Razão mássica
°C	Graus Celsius
h	Horas
min	Minutos
AOCS	American Oil Chemists' Society (Sociedade Americana de Oleoquímica)
mL	Microlitros
s	Segundos
g	Gramas
mol/L	Concentração molar
pH	Potencial de hidrogênio
g/Nm ³	Vazão mássica
cm ⁻¹	Número de onda
rpm	Rotações por minuto
RMN de ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H
DRX	Difração de raios-x
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
FRX/EDX	Fluorescência de raios x por energia dispersiva
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
EE	Ésteres etílicos
EM	Ésteres metílicos
TAG	Triacilglicerídeos
PCS	Poder calorífico Superior
GEE	Gases do efeito estufa
ABIOVE	Associação Brasileira da Indústrias de Óleo Vegetal
NBR	Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade

ANP	Americana para Testes e Materiais) Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
CO	Monóxido de carbono
HC	Hidrocarbonetos
MP	Materiais particulados
DTP	Dessorção térmica programada

SUMÁRIO

Lista de Ilustrações

Lista de Tabelas

Lista de Siglas e Abreviaturas

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1.	Biomassa na produção de biocombustíveis	17
2.2.	Processos termoquímicos	19
2.3.	Biodiesel	25
2.3.1.	Definições e perspectiva nacional	25
2.3.2.	Produção de biodiesel	26
2.3.3.	Catálise homogênea	28
2.3.4.	Catálise heterogênea	31
2.3.4.1.	Carvões ácidos	32
3.	OBJETIVOS	35
3.1.	Gerais	35
3.2.	Específicos	35
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1.	Materiais	36
4.2.	Gaseificação	36
4.3.	Craqueamento térmico	37
4.3.1.	Índice de acidez do bio-óleo	39
4.4.	Preparação do catalisador	40
4.5.	Caracterizações do catalisador	40
4.5.1.	Difração de raios X (DRX)	40
4.5.2.	Análise elementar (CHN e FRX/EDX)	40
4.5.3.	Análises térmicas (TG/DTG/DTA)	41
4.5.4.	Análise de Infravermelho (IV)	41
4.5.5.	Adsorção de piridina	41
4.6.	Reações de produção de biocombustíveis	41
4.6.1.	Reações de transesterificação e esterificação	41
4.6.2.	Análises por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN de ^1H)	42

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1.	Craqueamento térmico	44
5.1.1.	Escalonamento do processo	47
5.2.	Caracterização do catalisador	50
5.3.	Aplicação nas reações de esterificação e transesterificação	57
6.	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	61
7.	REFERÊNCIAS	63

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por energia desencadeou um consumo excessivo das grandes indústrias e das economias de bens de produção a aumentar o uso do petróleo e de seus derivados. Essa curva crescente de dependência por esse insumo não acompanha a necessidade do planeta em produzir menos gases do efeito estufa e processos menos poluentes. Por outro lado, a alta no preço de combustíveis não renováveis, as evidências das mudanças climáticas e a poluição do ar, que tem afetado diretamente a sociedade, são problemas mundiais que podem ser revertidos com incentivo à diversificação de tecnologias de produção de energia. (DEMIRBAS, 2009)

As tecnologias de produção de biocombustíveis são uma ótima alternativa para aos poucos resolver e substituir os problemas causados pelos combustíveis fósseis. Além de valorizar uma variedade muito grande de possibilidades de produção (sejam gasosos, líquidos ou sólidos), a aplicação de biocombustíveis já mostra efeitos significativos para a economia e o meio ambiente. A valorização de matérias-primas como a biomassa modifica esse contexto ainda mais, uma vez que sua disponibilidade é imensa. Nesse quesito, a difusão de tecnologias de conversão energética se torna cada vez mais acessível, tendo em vista a gama de lugares que podem ser atingidos valorizando biomassas e insumos locais.

Nessa perspectiva, o incentivo ao desenvolvimento de processos de produção de biocombustíveis é o ponto chave para o seu estabelecimento no mercado. Atualmente, o Brasil se destaca nesse cenário, principalmente com relação a produção de etanol que em 2015 bateu o recorde de 34 bilhões de litros produzidos, além do forte incentivo na produção de biodiesel, que tem se destacado quanto ao amparo legal na inserção progressiva no diesel comercial. (PORTAL BRASIL, 2016)

Integrar tecnologias de conversão energética se torna também um ponto importante para seu estabelecimento comercial. Nessa linha de desenvolvimento, mesmo para a produção de biocombustíveis deve-se atentar a processos mais sustentáveis, como é o caso da produção de biodiesel via catálise heterogênea. Outra perspectiva é o reaproveitamento e a diminuição de resíduos que se torna

fundamental para validar processos sustentáveis, a exemplo da remoção de subprodutos de processos termoquímicos como a gaseificação. Assim, promover processos integrados e reconhecer que unidos podem proporcionar canais de conversão ainda mais eficientes é uma das estratégias para o crescimento dessas tecnologias. Essa aproximação entre processos ainda é uma etapa em desenvolvimento, mas aos poucos esses recursos vão se integrando e tornando a cadeia de valor ainda mais favorecida.

A exemplo de processos acoplados e valorização de subprodutos estão as rotas para a conversão e reaproveitamento da glicerina coproduto da reação de produção de biodiesel. Este subproduto que pode ser ainda aplicado a cosméticos e a indústria alimentícia, pode ainda dar destino a outros insumos químicos. (JANAUN; ELLIS, 2010) Já para processos termoquímicos, a catálise é de extrema importância para diminuição e remoção de produtos de baixo valor agregado, bem como aumento das taxas de conversão e eficiência do processo. (QUITETE; SOUZA, 2014) Dessa forma, percebe-se que diversos conjuntos de processos podem estar integrados para proporcionar uma variedade ainda maior de produtos e soluções no mercado de biocombustíveis.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Biomassa na produção de biocombustíveis

A inserção de energias renováveis no cotidiano do consumidor e no setor industrial só tem aumentado nos últimos anos à medida que a preocupação com a sustentabilidade se torna um tema de grande relevância para diversos setores socioeconômicos. Neste contexto, o Brasil tem liderado a inserção de tecnologias para produção de energias mais limpas e acessíveis, como a energia solar, energia eólica e energia a partir de biomassa. (ANEEL, 2005)

Em especial, a utilização da biomassa vem trazendo novas perspectivas quanto à diversificação da matéria-prima utilizada para a produção de combustíveis, uma vez que diversos compostos estão sendo testados, como resíduos agroindustriais e resíduos sólidos urbanos. A importância de integrar este tipo de conteúdo na produção de energia está justificada na intenção de fechar ciclos de produção, consumo e descarte embasados na eficiência desses processos ancorados na questão ambiental. (KINTO et al., 2002) Para biomassas de origem vegetal, devido sua natureza renovável, este fato se torna mais notório, uma vez que capacidade de utilizar o CO₂ emitido no processo de geração de energia para o crescimento da próxima geração de biomassas através do ciclo da fotossíntese. A utilização dessa matéria-prima está em constante crescimento no mundo, sendo representativo de 13% do fornecimento de energia mundial. (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015)

Há uma grande variedade de biomassas que podem ser convertidas em energia, estando elas divididas em quatro categorias principais: culturas energéticas (culturas energéticas herbáceas, culturas energéticas lenhosas, culturas agrícolas e culturas aquáticas), resíduos agrícolas (resíduos de cultura e de origem animal), resíduos florestais (resíduos do processamento de madeira, restos do cultivo de madeira, árvores e arbustos) e resíduos industriais e urbanos (lixo urbano, lama de esgoto e resíduos industrial variado). (NI et al., 2006)

Os processos de conversão compreendem três nichos principais, dentre eles: processos físicos (técnicas incluindo britagem, calor e pressão para conversão em biocombustíveis sólidos), processos bioquímicos (utilização de enzimas e microorganismos para produção de bioetanol e biogás) e termoquímicos

(combustão, pirólise, gaseificação e liquefação). Desta forma, há uma ampliação entre todas as possibilidades de processos entre biomassa e método de conversão, proporcionando maior variabilidade e adaptabilidade para que essas tecnologias sejam mais utilizadas. (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015)

Biocombustíveis derivados de biomassa reduzem significativamente a quantidade de emissões de gases nocivos ao meio ambiente, gases do efeito estufa (GEE), como derivados de NO_x e SO_x . (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015) Seus efeitos não só ambientais, mas também econômicos e para a diversificação/segurança energética os põe em local de destaque. Efeitos como o crescimento do agronegócio e valorização do meio rural, desenvolvimento de novas tecnologias para agricultura, redução da dependência por importação de petróleo, biodegradabilidade, aperfeiçoamento no uso da água e dos sistemas de plantação, disponibilidade de matéria prima, entre vários outros aspectos, implicam em bons fatores para o estabelecimento desse recurso energético e substituição do consumo atual de combustíveis não renováveis. Os biocombustíveis mais comuns produzidos atualmente são o etanol (a partir de milho, trigo e cana de açúcar) e biodiesel (a partir de sementes oleaginosas, normalmente de produtos clássicos das plantações para sementes alimentícias). (DEMIRBAS, 2009)

Neste contexto, diversas tecnologias surgem no sentido de utilizar a biomassa para produzir combustíveis. No cenário nacional, isto já vem sendo aplicado nas últimas décadas com a inserção do etanol produzido a partir da cana de açúcar para combustível automobilístico a partir do programa do governo, Pró-álcool (Programa nacional do Álcool), instaurado em 1975 que deu margem para um grande investimento tecnológico e descentralização da matriz energética brasileira que até então importava 80% de todo o petróleo que consumia. Há também grande investimento na cadeia de produção do biodiesel que a partir de 2004, quando foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, instaurou a obrigação do biodiesel ser integrado ao diesel já comercializado (2% de biodiesel no diesel quando o programa se iniciou) e com perspectivas de aumento para os anos seguintes. (LEITE; LEAL, 2007)

Como visto, a inserção destes biocombustíveis acompanha diretamente o progresso e contexto político-econômico, mas se torna perspectiva para estímulo de

desenvolvimento de tecnologia de fácil acesso, como a inserção dos automóveis *flex* (gasolina-etanol). Além desse panorama, como forma de integração mais efetiva aos combustíveis clássicos já existentes, os biocombustíveis encontram-se em misturas como gasolina/etanol, diesel/etanol e diesel/biodiesel e, à medida que mais pesquisas são realizadas sobre a real eficiência desse novo quadro de matérias-primas, a substituição se torna mais factível e progressiva. (DEMIRBAS, 2009)

Outros processos vêm ganhando destaque para produzir não só combustíveis líquidos, mas também combustíveis gasosos e sólidos como os produzidos a partir de processos termoquímicos. (SAXENA et al., 2008)

2.2. Processos termoquímicos

Os processos termoquímicos são uma das rotas de produção de energia que mais vem crescendo nas últimas décadas, devido sua versatilidade quanto à matéria prima a ser transformada. A utilização de insumos que variam desde matéria orgânica residual até produtos de base mineral, explora uma perspectiva de utilização de fontes de energia que saem do eixo de produtos advindos do petróleo (fonte não-renovável). Entre eles, encontram-se, por exemplo, a combustão, a pirólise e a gaseificação. Todos estes processos têm como finalidade gerar energia ou produtos sólidos, líquidos e gasosos que podem ser utilizados como combustíveis ou produtos de processos químicos mais refinados. (ANEEL, 2005)

Neste contexto, destaca-se a gaseificação, processo que tem como principal objetivo produzir um gás de síntese (biocombustível gasoso) e que tem sido papel fundamental para a descentralização de energia. A gaseificação de biomassa, em específico, é uma tecnologia que existe há mais de um século, mas perdeu sua utilização à medida que o mundo foi aumentando seu consumo por combustíveis fósseis. Agora, ganha força com a valorização de biomassas com grande potencial energético e com diversas aplicações, desde energia elétrica até na síntese de compostos com maior valor agregado. (KINTO et al., 2002)

A gaseificação é essencialmente a produção de gás de síntese (H_2 e CO) por oxidação parcial a temperaturas elevadas ($900-1300^\circ C$), a partir de um combustível

sólido ou líquido. Envolve uma série de etapas e reações para transformar a matéria-prima em gás. Dependendo de condições como temperatura e pressão essas reações podem ou não ser preferenciais para a formação de um produto. Ainda mais importante é o agente oxidante utilizado que influencia de forma bem expressiva os produtos formados e assim o poder calorífico superior (PCS) do gás final. Parâmetros importantes neste processo como a razão de equivalência entre o agente de gaseificação e a biomassa são determinantes para otimizar as condições de operação e aumentar a qualidade do gás obtido (ANEEL, 2005; RENDEIRO et al., 2008)

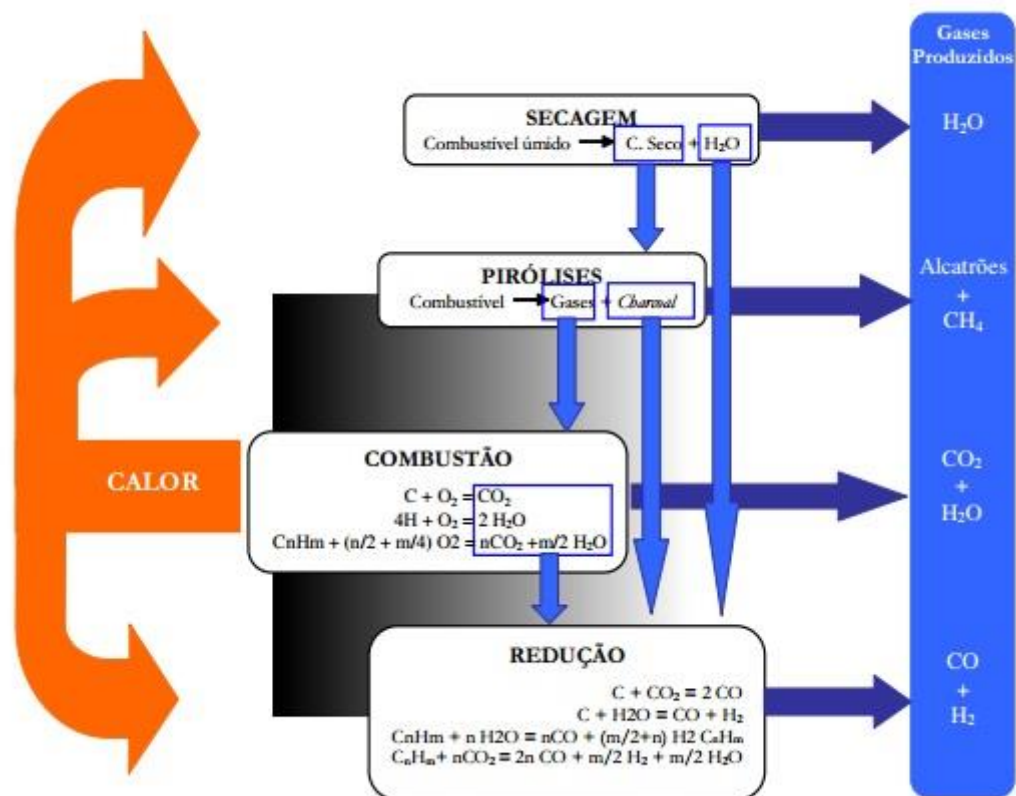
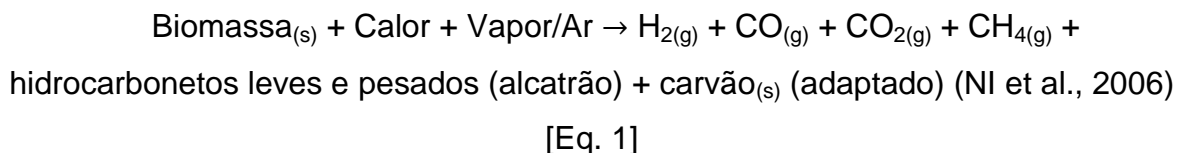


Figura 1: Etapas e reações na gaseificação (RENDEIRO et al., 2008).

Na Figura 1 é possível observar quatro zonas importantes para o processo completo da gaseificação: secagem, pirólise, combustão e redução. As reações na secagem e pirólise geram produtos como água, gases condensáveis, alcatrão, ácidos leves e carvão, sendo estes relevantes para a produção de material sólido (perda de umidade facilita processo posterior de combustão) e gases que ainda podem participar das demais etapas. Em seguida, ocorre a combustão,

predominantemente exotérmica em meio heterogêneo (reação gás-sólido), que oxida carbono sólido a CO e CO₂ entre outros constituintes como hidrocarbonetos. Na fase de redução, sendo a mais importante, devido à predominância na formação de H₂ e CO, ocorrem reações endotérmicas e podem estar em meio heterogêneo (gás-sólido) quanto homogêneo (gás-gás). (RENDEIRO et al., 2008) A Eq. 1 apresenta a reação geral para a gaseificação. (NI et al., 2006)



No processo de gaseificação os reatores comumente utilizados são os de leito fixo (contracorrente, co-corrente e fluxo cruzado) e os de leito fluidizado (borbulhante e circulante). Os gaseificadores de leito fixo representam 77,5%, em quantidade, de todos os equipamentos utilizados mundialmente e são mais recomendados para geração de energia em pequenas propriedades devido a facilidades de operação e aplicação de diversas biomassas. Já os de leito fluidizado são mais utilizados em escala industrial, como em processos de craqueamento catalítico na indústria petroquímica. Os de leito fixo, mesmo sendo os de mais utilizados, possuem certa perda de eficiência devido à alta produção de alcatrão (grande problema nesse processo). A dificuldade tecnológica desse processo está em tratar esse resíduo que é essencial para a obtenção de gás mais limpo e é um procedimento crucial para que o processo seja mais sustentável (do ponto de vista econômico e ambiental). (VIANA, 2015)

Segundo Quitete e Souza (2014), o alcatrão é constituído por hidrocarbonetos de alto peso molecular (hidrocarbonetos com mais de seis carbonos e acima da massa molecular do benzeno). Na Figura 2 é apresentada a composição típica de compostos orgânicos presentes neste subproduto. Esta composição irá depender diretamente da biomassa gaseificada, mas em geral estão presentes compostos aromáticos gerados devido à condensação dos componentes de degradação da biomassa em altas temperaturas. Estes compostos possuem alto caráter carcinogênico e corresponde ao grande desafio tecnológico, pois a produção é inerente a processos termoquímicos. Em altas concentrações, podem condensar outras substâncias nos filtros da linha do processo, causar entupimentos nas

tubulações e depósito de material particulado em setores estratégicos que dificultam a saída do gás. (SHEN; YOSHIKAWA, 2013)

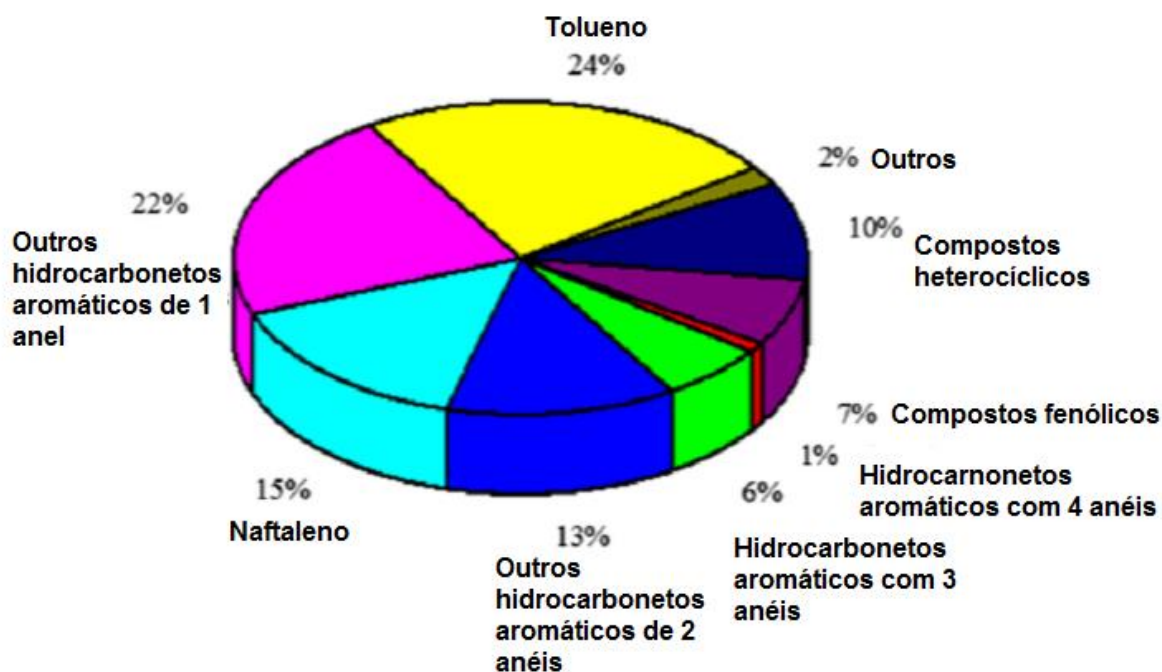


Figura 2: Composição típica de alcatrão produzido a partir de biomassa (adaptado). (SHEN; YOSHIKAWA, 2013)

Dependendo do reator utilizado há uma quantidade maior ou menor de alcatrão formado. Em geral, essa composição pode variar de 0,5 a 100 g/Nm³ e sua quantidade estará diretamente relacionada com o tipo de biomassa, temperatura do processo, tempo de residência da biomassa no reator, pressão, tipo e razão de equivalência do agente oxidante, tamanho da biomassa, tipo de reator e sistema de purificação. (HAN; KIM, 2008)

Em suma, os gaseificadores e o gás resultante do processo possuem características específicas dependendo do reator empregado, a exemplo de sua geometria e parâmetros de operação. A aplicação do produto final, condições operacionais e qualidade requerida do gás são fatores que determinam o tipo de gaseificador que deve ser empregado. A Tabela 1 a seguir apresenta as características dos cinco principais tipos de gaseificadores e seus principais modos de operação. (LORA, 2010)

Tabela 1: Condições operacionais de alguns gaseificadores. (LORA, 2010)

Tipo de gaseificador	Leito fixo			Leito fluidizado	
	Contracorrente	Cocorrente	Fluxo cruzado	Borbulhante	Circulante
Biomassa	Madeira	Madeira	Madeira	Madeira	Madeira
Limite para <i>scale up</i> (t biomassa/dia) base seca	< 10	< 15	< 1	Na realidade não existe limitações para o <i>scale up</i> . A faixa de potência depende da viabilidade econômica do projeto	
PCI (MJ/Nm ³)	4 a 5 (ar)	5 (ar)	-	3,5 a 5 (ar), e 5-13 (O ₂ e vapor)	4 a 7 (ar)
Conteúdo de alcatrão no gás (mg/Nm ³)	35 000	500-1 000	Alto	13 500	Baixo
Agente de gaseificação	Usualmente ar	Ar, oxigênio, vapor	Usualmente ar	Ar, oxigênio, vapor de água	
Pressão, bar	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica	1 a 35	1 a 19
Temperatura, °C	300-1 000	300-1 000	300-1 000	650-950	800-1 000

Os reatores mais comuns são os de leito fixo, como já dito, e como se observa na Tabela 1 os de tipo contracorrente são os que mais produzem alcatrão. A produção de alcatrão nesse tipo de reator se encontra na faixa de 10 a 100 g/Nm³, resultando em baixos valores de poder calorífico do produto gasoso. Mesmo assim, sistemas de redução/limpeza desse subproduto são essenciais se o resultado requerido e a obtenção de um gás limpo suficiente para ser aplicado como gás combustível. Porém, são os que apresentam maior facilidade de manuseio (LORA, 2010)

Os sistemas de remoção de alcatrão incluem-se como chave no processo de gaseificação à medida que a destinação final do gás é importante, como por exemplo, em etapas que o gás necessita estar intensamente resfriado, como em máquinas térmicas (onde é necessário um gás com até 40°C) ou turbinas a gás (temperatura próxima a 100°C). Caso existam grandes quantidades de alcatrão pode ocorrer processo de condensação prejudicando o funcionamento dos equipamentos. Os sistemas de remoção podem seguir por dois caminhos: método primário onde há a otimização dos parâmetros de gaseificação e os métodos secundários onde são utilizados, por exemplo, ciclones, materiais adsorventes, filtros, leitos de adsorção, torres de lavagem, precipitador eletrostático, remoção por tratamento térmica e remoção catalítica. (QUITETE; SOUZA, 2014)

O craqueamento catalítico tem sido muito aplicado como forma de retirar o alcatrão do processo podendo aumentar as taxas de conversão para os gases de interesse, uma vez que possibilitam a quebra catalítica de hidrocarbonetos e a

utilização de meios com menor custo. Os catalisadores mais utilizados têm sido à base de metais como Níquel e produtos minerais como a dolomita e olivina. Estes catalisadores têm apresentado valores de conversão em torno de 97%. Entretanto, estão sujeitos a constante inativação por depósito de outros compostos em sua superfície, bem como envenenamento por gases derivados de compostos nitrogenados e sulfurados. O acoplamento de métodos de remoção, bem como o desenvolvimento de tecnologia que valorize o reaproveitamento das trocas térmicas e a reutilização dos subprodutos são promissores para o avanço sustentável deste tipo de processo/tecnologia. (QUITETE; SOUZA, 2014; WANG et al., 2005)

Em perspectiva mais ampla, a gaseificação de biomassa tem grandes promessas no contexto mundial tendo em vista sua aplicabilidade de acordo com o material que será utilizado para ser transformado em gás, uma vez que os reatores podem estar adaptados a esses aspectos característicos para cada matéria-prima (adaptados às condições regionais), assim como podem estar adaptados com sistemas de remoção de alcatrão para aumento da eficiência do processo. Um fator importante é a caracterização das matérias-primas, passo determinante para destiná-la para esse tipo de processo termoquímico. (RUIZ et al., 2013) Para a biomassa, caracterizações como análises imediatas (determinadas pelas normas NBR 8112/86), umidade, extratíveis, composição de carboidratos estruturais e análises elementares (ASTM E777 e E778) devem ser feitas para predizer quais são os principais insumos para a produção de cada transformação. (VIANA, 2015)

A gaseificação de biomassa se torna atrativa à medida que outros sistemas de produção de biocombustíveis podem estar integrados nesse nicho tecnológico. O gás de síntese pode não estar associado diretamente à produção de energia elétrica, mas pode estar destinado para reações de *fisher-tropsch*, que pode dar origem a gasolina, produção de metanol, entre outros. (LORA, 2010) Esse sistema acoplado a produção de biocombustíveis como o biodiesel valorizam toda a cadeia de produção de energias renováveis, uma vez que se procura ao máximo a utilização de resíduos como matéria-prima para seus processos.

2.3. Biodiesel

2.3.1. Definições e perspectiva nacional

O Biodiesel é um combustível líquido composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzidos a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos advindos gorduras de origem vegetal e animal. Esta definição está contida na Resolução da ANP n°45 de 2014 que dispõe sobre as especificações a respeito do biodiesel contidas no Regulamento Técnico ANP n°3/2014, bem como sobre as obrigações gerais sobre o controle de qualidade e comercialização de biodiesel. Essas especificações são de extrema importância para que um produto certificado chegue ao mercado e tenha correto função dentro do que foi estabelecido como propósito, além de garantir segurança e legitimidade para os produtores regulamentados. (ANP, 2016)

Alvo do desenvolvimento sustentável, o biodiesel se difere do diesel principalmente em sua estrutura e forma de obtenção. O diesel comercial é obtido através do fracionamento do petróleo sendo composto essencialmente por hidrocarbonetos, já o biodiesel são ésteres metílicos ou etílicos (em grande maioria) obtidos por transesterificação. Com viscosidade similar e ponto de fusão um pouco elevado em comparação ao diesel, o biodiesel não atrapalha a ignição do motor ao qual for injetado e ainda é mais seguro devido à baixa volatilidade, auxiliando na forma de transporte. (GHESTI, 2006) Normalmente, comercializado em blends, diesel/biodiesel, a perspectiva é que a porcentagem de biodiesel aumente, tendo em vista que suas propriedades físico-químicas estejam similares ao combustível comercial e os aspectos ambientais serem de grande relevância. (DEMIRBAS, 2009)

Em relatório realizado pela Câmara Setorial da Cadeia Produtiva de Oleaginosas e Biodiesel vinculado ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento foi divulgado as perspectivas do uso do biodiesel em âmbito nacional e mundial, apontando os reais efeitos do aumento da proporção de biodiesel no combustível de origem fóssil, diesel. Como forma de reafirmar a utilização da fração obrigatória de biodiesel, 7%, no diesel comercializado aponta fatores relevantes do uso em maiores proporções abrindo seu aumento facultativo em automóveis e outros meios de transporte em circulação nacional. (MAPA, 2015; UBRABIO, 2015)

O relatório do MAPA compilou 57 trabalhos do Brasil e de outros países seguindo alguns parâmetros para avaliação da utilização e eficiência do biodiesel como combustível em blends com diesel comercial (10% até 100% de biodiesel) sendo estes: consumo de combustível, durabilidade e desgastes de componentes, emissões, partida a frio e potência e desempenho. Os períodos de análise de cada parâmetro foram de extrema importância para associar este estudo com fatores econômicos, tipos de veículos, condições experimentais onde foram realizados os testes e tipo de produção do combustível. Os resultados para emissões são expressivos tendo em vista que em média observaram-se 20% de redução em monóxido de carbono (CO), 28% de redução em hidrocarbonetos (HC), 23% de redução em materiais particulados (MP) e um aumento de 3% em emissões de NO_x quando houve a utilização de biodiesel. Vale ressaltar que estes estudos foram realizados desde testes em bancada até em meios de transporte em circulação como ônibus, tratores e trens, desta forma, há variações desde 60% de redução em alguns componentes até 4% de redução. Os resultados para potência, desempenho, durabilidade e desgaste de componentes mostram em maioria que não há impacto com a utilização do biodiesel. (MAPA, 2015)

Com aumento do uso obrigatório de biodiesel no diesel comercial de 2% para 7% de 2008 até 2014, respectivamente, o Brasil se mostra aberto a investir e dar força para expansão e utilização de biodiesel em sua matriz energética. Segundo a lei nº13.263/2016 que altera a lei nº13.033/2014 há a determinação de um cronograma para o aumento do teor de biodiesel a partir de 2017, sendo 8% até março de 2017, 9% até março de 2018 e 10% até março de 2019. (ANP, 2016) Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (Abiove), com base nos dados da ANP, foram produzidos cerca de 3,94 bilhões de litros de biodiesel em 2015, sendo um aumento de 15% em relação a 2014, colocando o Brasil como um dos maiores produtores do mundo deste combustível. (ABIOVE, 2016)

2.3.2. Produção de biodiesel

Os métodos convencionais da indústria levam em consideração aspectos como a eficiência energética do processo, o custo e transporte da matéria prima. Estes processos podem ser otimizados levando em conta a recuperação de energia em

algumas etapas, assim como a recuperação e reutilização de certos insumos (água e álcool, por exemplo). (GUIMARÃES, 2015) Os custos de produção são relativamente altos, principalmente do ponto de vista da matéria-prima, em que na rota convencional é necessária a utilização de óleos refinados, representando 70% do custo total de produção do biodiesel. Este alto custo está relacionado a etapas de extração e refino os quais demandam tempo, solventes, energia e pessoal especializado. (GAMA; GIL; LACHTER, 2010)

O que se deseja para o processo são matérias-primas com boa qualidade (material graxo rico em triacilgliceróis e livre de impurezas), otimizar as conversões (catalisadores mais ativos) e menores tempos de reação. Tendo em vista que a matéria-prima oleosa é fundamental, as condições geográficas de cultivo e disponibilidade são essenciais para a sustentabilidade econômica de produção deste biocombustível. Dentre as principais matérias-primas, destacam-se óleos de soja, palma, milho, algodão, amendoim e canola e gordura animal (sebo bovino). (GAIO, 2014; TRZECIAK et al., 2008)

A Figura 3 a seguir apresenta a reação geral de transesterificação. Percebe-se que é uma reação de equilíbrio e que pode sofrer efeitos significativos de acordo com a quantidade de catalisador, razão molar álcool:material graxo e temperatura reacional. Estes fatores podem ser preponderantes para a formação do produto, uma vez que à medida que é criado coproduto (glicerol) este pode interferir na atividade catalítica. (MA; HANNA, 1999)

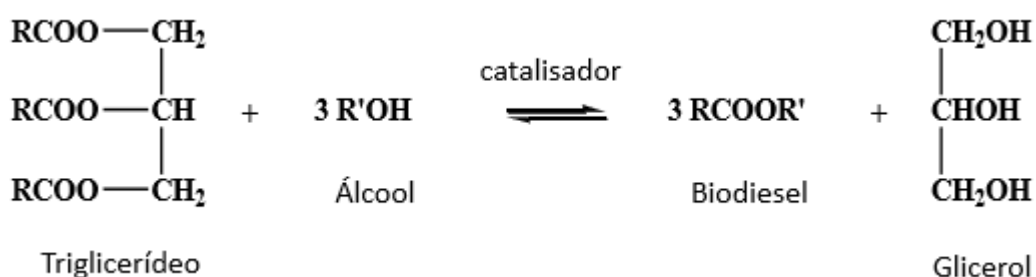


Figura 3: Reação geral de transesterificação de triacilgliceróis para produção de ésteres (biodiesel). (GAIO, 2014)

Em relação ao álcool, o mais comum e utilizado em maior escala é o metanol (origem do petróleo) devido sua facilidade de homogeneização com os catalisadores

básicos convencionais, facilidade de separação dos produtos de reação e maior reatividade com os triacilgliceróis, resultando em tempos de reação menores em menor temperatura. Utiliza-se também etanol que possui vantagens como a baixa toxicidade e em especial no Brasil a grande disponibilidade, por ser produzido também como biocombustível. (GAIO, 2014) Do ponto de vista ambiental a utilização de etanol é mais recomendada em relação ao metanol justamente por sua origem, entretanto também possui desvantagens como a dispersão do subproduto da transesterificação (glicerol) dificultando sua separação. Etapas adicionais podem resolver este empecilho. (SITOE, 2016; TRZECIAK et al., 2008)

De acordo com o Regulamento técnico da ANP nº3/2014 a quantidade mínima de ésteres para que o biodiesel esteja dentro da regulamentação (seja definido como tal) é de 96,5%, padrão este que deve ser avaliado para propor novas rotas de conversão com materiais graxos diversos e outros tipos de catalisadores que resultem em alta eficiência.

2.3.3. Catálise homogênea

A catálise é essencial para a eficiência do processo de transesterificação. Os catalisadores podem ser de origem alcalina, ácida ou enzimática. A catálise alcalina homogênea é a mais utilizada sendo o hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e metóxido de sódio (NaOCH₃) os mais comuns, tendo em vista os altos teores de conversão, baixos tempos reacionais e condições reacionais moderadas. A catálise homogênea acontece quando catalisador e reagentes estão na mesma fase, no caso das reações com catalisadores básicos para a produção de biodiesel há gastos com etapas lavagem e neutralização do subproduto formado, o que podem dificultar sua separação e elevar os custos. (GAIO, 2014; VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004)

Para estes processos a grande preocupação está no teor de ácidos graxos livres (AGL's – ácidos carboxílicos de cadeia longa) e de água. Caso haja alto teor de AGL's podem acontecer reações paralelas formando sais de ácidos carboxílicos ou como é conhecido o sabão (via reação de saponificação). Para a produção

adequada de biodiesel esperam-se teores de AGL's de até 0,5%, caso contrário são necessárias etapas de purificação ou pré-tratamento, além disso, a glicerina formada também pode conter impurezas que dificultam sua separação de possível aplicação. (BORGES et al., 2013) Por ser uma reação de equilíbrio, a água também prejudica o andamento da reação tendo em vista poder preferenciar a reação de saponificação para formação de sabão e assim prejudicando a atividade do catalisador e posterior separação do produto. (MA; HANNA, 1999)

A seguir, na Figura 4, é apresentado o mecanismo de transesterificação com catalisador básico. Primeiramente, o álcool reage com a base formando um alcóxido (1). Então, a carbonila do triglicerídeo sofrerá um ataque nucleofílico do alcóxido (2). Isto resultará na formação de um éster com cadeia lateral do álcool utilizado e da cadeia carbônica longa do ácido graxo ligado ao triglicerol (3), sendo a base regenerada para a formação da primeira hidroxila do glicerol (4). Este processo ocorrerá outras duas vezes, formando diglicerídeo e monoglicerídeo, até a formação do glicerol e dos ésteres. (GHESTI, 2006; SITOIE, 2016)

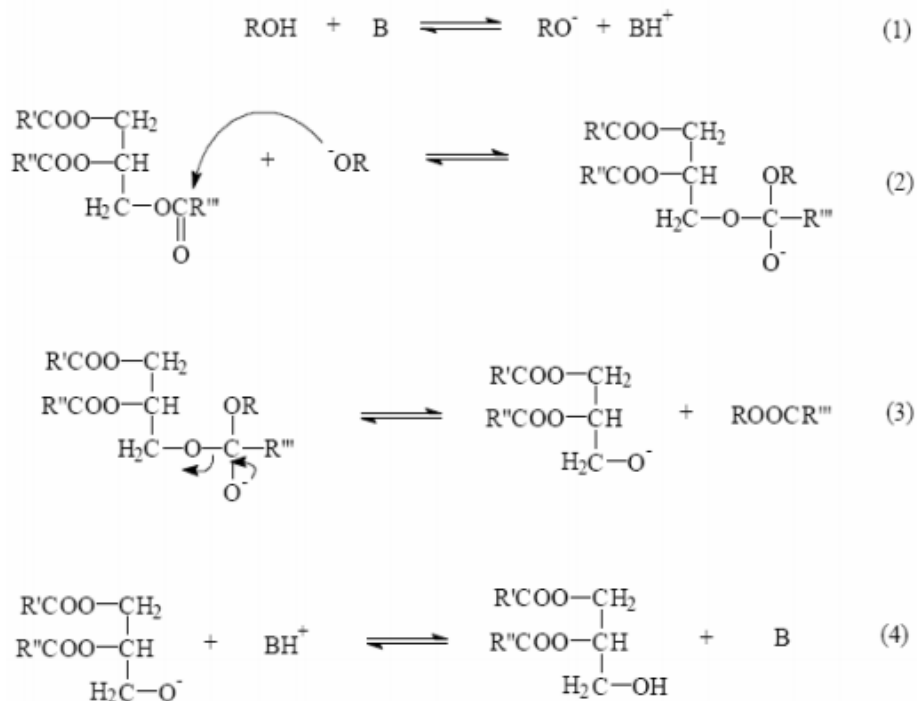


Figura 4: Mecanismo de transesterificação – catálise básica. (GHESTI, 2006)

Na catálise ácida homogênea utiliza-se comumente o H_2SO_4 . Este reagente é extremamente agressivo, pois após processo de transesterificação é necessário etapa de neutralização rigorosa, além de reatores específicos para o contato com meio altamente ácido. Este processo é até 4000 vezes mais lento que a catálise básica sendo fator determinante para sua utilização em larga escala, além disso, são necessárias temperaturas elevadas e maiores razões molares álcool:material graxo para atingir conversões equiparadas as da catálise básica. Entretanto, possui vantagens, tendo em vista que é bastante recomendado para óleos vegetais com altos teores de AGL's, uma vez que estes poderão primeiramente sofrer etapa de esterificação, formando ésteres, e em seguida conversão dos triglicerídeos ao produto final. (DAWODU et al., 2014)

Alguns trabalhos relatam a utilização de fontes de materiais graxos com altos teores de AGL's onde é realizada uma etapa de pré-tratamento via catálise ácida e em seguida catálise homogênea básica convencional. Isto diminui operações unitárias relacionadas à lavagem para retirada de subprodutos não desejados como sabão. (SITOE, 2016) Na Figura 5 é apresentado o mecanismo geral de esterificação de ácidos carboxílicos, onde neste caso a cadeia carbônica R corresponde ao ácido graxo.

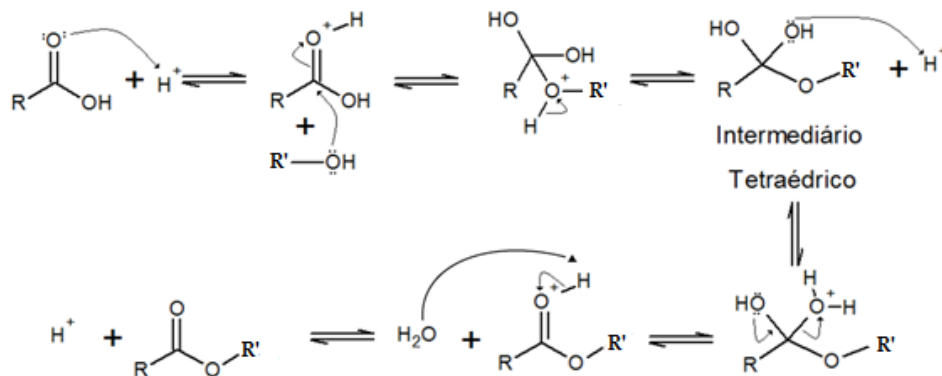


Figura 5: Mecanismo de reação para esterificação. (GUIMARÃES, 2015)

A Figura 6 apresenta o mecanismo de transesterificação via catálise ácida. Diferentemente da catálise básica, a carbonila será protonada e em seguida através mecanismo de ressonância será formado um carbocátion que será atacado pelo

álcool. Em seguida, será formado o monoéster (componente do biodiesel) e a glicerina (também possui aplicações industriais farmacêuticas, cosméticos e alimentos). (GHESTI, 2006; VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004)

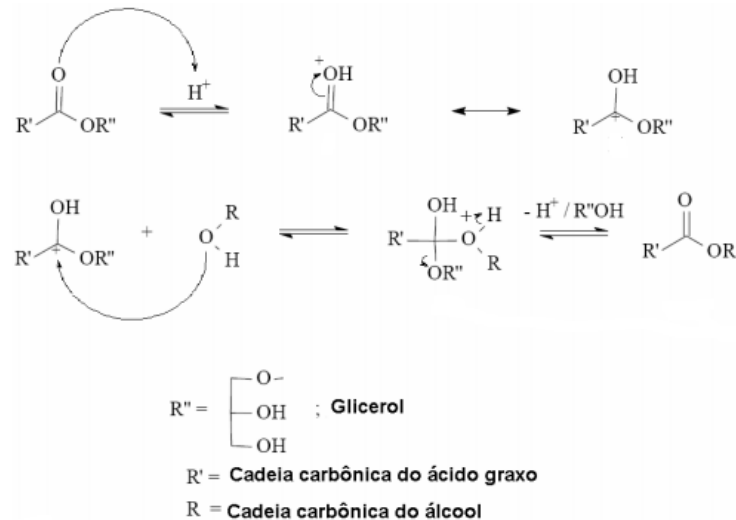


Figura 6: Mecanismo de transesterificação - catálise ácida. (GHESTI, 2006)

2.3.4. Catálise heterogênea

Tendo em vista os principais problemas da catálise convencional, homogênea, no que tange a separação e neutralização dos catalisadores, a catálise heterogênea surge com o intuito de proporcionar conversões equivalentes, mas com a possibilidade de reutilização e reciclagem do catalisador. Isto gera um contexto mais sustentável e economicamente viável, pois minimiza a geração de efluentes, otimiza operações unitárias e ainda possibilita melhor separação da glicerina e sua consequente purificação. (CORDEIRO et al., 2011)

Catalisadores heterogêneos agem em fase diferente do meio reacional, comumente como sólidos. Catalisadores ácidos, básicos e bifuncionais (características ácidas e básicas) vêm sendo estudados como meios de produzir biodiesel de forma menos dispendiosa que a catálise homogênea. Como na catálise homogênea, os catalisadores heterogêneos mais utilizados são os básicos (CaO, KF/CaO, Li/MgO, dolomitas, hidrotalcitas Mg-A, zeólitas básicas), sendo relatadas altas conversões para alquilésteres, mas enfrentam os mesmos desafios quanto à

qualidade da matéria prima que deve ter baixas concentrações de AGL's e umidade. Já a catálise heterogênea ácida, embora requeira condições mais extremas e maiores razões molares do álcool em relação ao material graxo, não lida com as barreiras do conteúdo ácido de alguns óleos, uma vez que podem promover a esterificação primeiramente. (BORGES; DÍAZ, 2012; CORDEIRO et al., 2011)

A grande questão é que óleos de origem mais diversificada integrem a cadeia de produção de biodiesel, ou seja, resíduos de óleos vegetais, óleos usados, gorduras animais e óleos não comestíveis, proporcionando uma qualidade menor para essa matéria-prima. Os catalisadores heterogêneos também podem estar adequados a essa realidade, uma vez que mais catalisadores com atividade de esterificação dos AGL's e transesterificação dos triglicerídeos podem ser usados, como resinas de troca iônica, materiais suportados (WO_3/ZrO_2 , SO_4^{2-}/ZrO_2 , KNO_3/Al_2O_3), zeólitas (NaX, ETS-10, HUSY, Ce/HUSY), surfactantes ($Ce[DS]_3$), entre outros materiais. (BORGES et al., 2013; CORDEIRO et al., 2011; GHESTI et al., 2009)

Um ponto importante é que alguns catalisadores ácidos metálicos apresentam altas conversões para óleos com alto teor de AGL's, entretanto possui alto custo por ser um metal pouco comum, como é o caso do óxido de zircônia. Outros tipos de suportes ácidos para as reações vêm sendo estudados com custos mais acessíveis, ou catalisadores metálicos que possam ser utilizados em vários ciclos. (BORGES; DÍAZ, 2012) Catalisadores orgânicos a base de matérias primas baratas estão em experimentação e tem apresentado bons resultados. Sólidos carbonáceos a partir de tratamento térmico da celulose, amido, glicose e sacarose, e posterior sulfonação, têm apresentado altas taxas de conversão e reutilização, representando ótima perspectiva para diminuir os custos da catálise heterogênea, tornando factível seu uso em larga escala. (CORDEIRO et al., 2011)

2.3.4.1. Carvões ácidos

Na perspectiva de utilizar um catalisador ácido, de baixo custo e que obtenha altos valores de conversão para biodiesel, diversas matrizes orgânicas estão sendo desenvolvidas para obtenção de materiais que possam agir como catalisadores heterogêneos. Dessa classe, os materiais carbonáceos apresentam características morfológicas e em sua composição favoráveis a inserção de grupos polares capazes

de catalisar as reações de esterificação e transesterificação. (CHEN; FANG, 2011)

O interesse por esses materiais está em crescimento uma vez que a matriz orgânica pode ser obtida por resíduos como a biomassa. Dawodu e colaboradores (2013) relataram a produção de um óleo a partir da biomassa das sementes de *Calophyllum inophyllum* (conhecido como óleo de tamanu) e com os resíduos da extração (bagaço) foi realizada uma carbonização incompleta para obtenção de um carvão que em seguida foi sulfonado. Este catalisador sulfonado foi aplicado para a esterificação/transesterificação do óleo que foi extraído para a produção de biodiesel, vale ressaltar que o óleo obtido contém altos teores de AGL's, alcançando conversões de 96,6% (razão 1:30 (óleo:metanol), 7,5%(%massa) de catalisador, 180°C e 5 horas de reação).

Toda e colaboradores (2005) estudaram a produção de um catalisador a partir do produto da pirólise de glicose e posterior sulfonação com o intuito de aplicar em reações de esterificação de ácido oleico e esteárico com etanol como modelo para a produção de biodiesel. É relatado que sua atividade catalítica foi mais da metade em comparação com o ácido sulfúrico líquido (normalmente utilizado na catálise homogênea ácida convencional).

Na Figura 7 é apresentado o processo de pirólise dos açúcares utilizados no experimento de Toda (2005). A grande questão é que a partir do processo termoquímico supracitado há a formação de pequenos anéis de policíclicos aromáticos formando uma rede de carbono amorfa e que em seguida foi sulfonada.

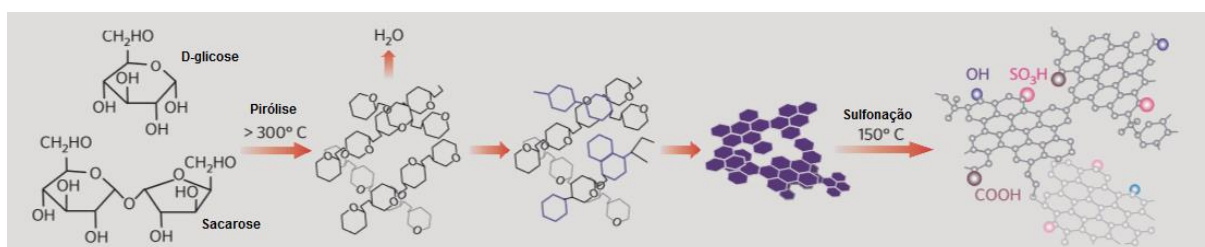


Figura 7: Mecanismo de formação do material carbonáceo via pirólise de glicose e sacarose com posterior sulfonação (adaptado). (TODA et al., 2005)

Zong e colaboradores (2007) relatam a utilização de um catalisador ácido derivado de açúcar aplicado em reações de transesterificação de óleos residuais

com altos teores de AGL's. Este trabalho aponta a conversão em metil éteres acima de 90%. A estabilidade de materiais carbonáceos derivados de açúcares é o ponto chave, uma vez que se observam grandes quantidades de ciclos de reuso sem perda de atividade.

A Figura 8 apresenta o esquema de produção do catalisador a partir de açúcares e em seguida sulfonação. No processo de sulfonação, além dos grupos SO_3H inseridos há oxidação de alguns grupos da superfície do material e formação de compostos carboxílicos e hidroxilados. Na segunda etapa, de aplicação deste material na esterificação, os outros grupos são importantes para a forma como o catalisador vai agir, mas principalmente pelo fato de que a estrutura de carbono se mantém insolúvel com o meio reacional proporcionando uma boa condução da atividade catalítica de forma heterogênea. (TODA et al., 2005)

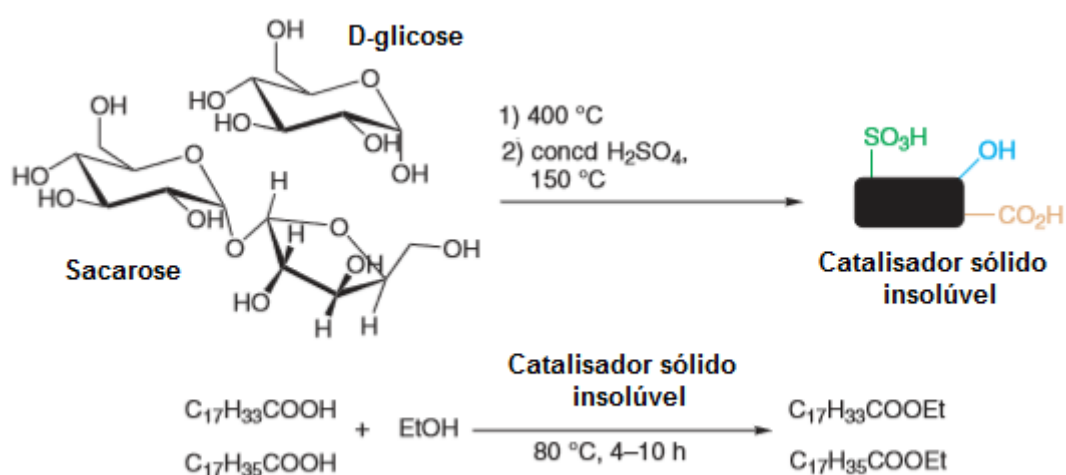


Figura 8: Etapas simplificadas da produção de carvão sulfonado para aplicação em reação de esterificação (adaptado). (TODA et al., 2005)

Tendo em vista a utilização de materiais orgânicos residuais e de baixo custo, propor novas fontes para a obtenção de materiais sólidos carbonáceos é um excelente caminho para a produção de biocombustíveis de forma ainda mais sustentável.

3. OBJETIVOS

3.1. Gerais

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um catalisador a partir do resíduo da gaseificação de biomassa (alcatrão) aplicando-o em reações de esterificação e transesterificação para a produção de biodiesel. Além disso, visa a integração de tecnologias de produção de energia, pensando no reaproveitamento de resíduos, otimizando processos que facilitem o escalonamento e difusão da produção de biocombustíveis.

3.2. Específicos

- Tratamento do alcatrão oriundo do processo de gaseificação via craqueamento térmico;
- Sulfonação do resíduo sólido do craqueamento (carvão) para a obtenção de um material ácido;
- Aplicação do carvão ácido como catalisador para reações de esterificação e transesterificação com etanol e metanol, observando os melhores valores de conversão para tempos diferentes de reação.
- Estudo de viabilidade do aumento de escala do processo de craqueamento térmico do alcatrão para otimizar sua produção e difusão como catalisador heterogêneo para a produção de outros biocombustíveis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

- Ácido sulfúrico (Vetec 95-99%)
- Ácido Oleico (Vetec)
- Ar sintético analítico 5.0 (99,999%), White Martins
- Cloreto de Sódio
- Etanol P.A (Dinâmica 99,5%)
- Hidróxido de potássio
- Isopropanol (Vetec)
- Metanol P.A (Cinética 99,8%)
- Nitrogênio analítico 5.0 (99,999%), White Martins
- Óleo de Soja (LIZA)
- Tolueno (Vetec)
- Solução de fenolftaleína 1% alcóolica
- Sulfato de magnésio heptahidratado $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (98% Vetec)

4.2. Gaseificação

O sistema de gaseificação utilizado foi realizado seguindo metodologia proposta por Viana (2015) onde foi gaseificado resíduo de madeira de eucalipto (*Eucalyptus spp.*) em um reator de leito fixo do tipo contracorrente. Na Figura 9 é possível observar o modelo do equipamento utilizado.



Figura 9: Modelo do gaseificador de leito fixo do tipo contracorrente utilizado para o experimento. (NAKAI, 2014; VIANA, 2015)

No sistema de saída do gás estavam acoplados dois kitassatos de 1 L cada com isopropanol para condensação dos subprodutos do processo (alcatrão) e assim limpeza do gás obtido. O processo e matéria-prima utilizada estão detalhadamente reportado no trabalho de Nakai (2014). Assim, esta solução de isopropanol com os resíduos foi submetida ao procedimento de evaporação para retirada do solvente, água e ácidos leves dissolvidos para obtenção apenas do alcatrão e aplicação na próxima etapa experimental (craqueamento térmico). O alcatrão obtido foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho como descrito no tópico 4.4.4.

4.3. Craqueamento térmico

Foram utilizados 100 g de alcatrão para o processo de craqueamento térmico em que a temperatura de reação variou de 260 a 450 °C. A Figura 10 apresenta o esquema utilizado, no qual foi introduzido o alcatrão no balão de reação (2) onde, após o processo, foi possível coletar um produto líquido (5 – coleta do bio-óleo) e um subproduto sólido no próprio balão de reação (2 – coleta do carvão).

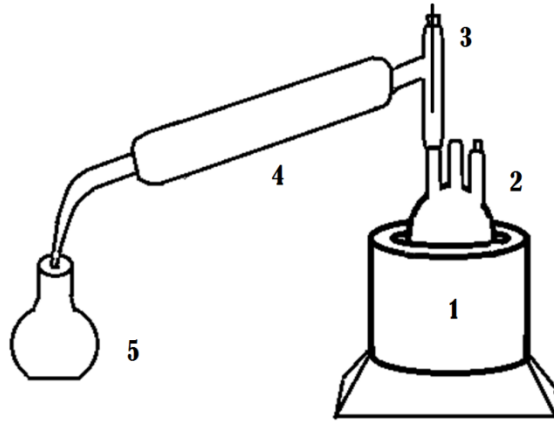


Figura 10: Esquema do sistema utilizado para o craqueamento térmico. (1) Manta térmica (2) Balão de 3 vias (reacional) (3) Termômetro (4) Condensador (5) Balão coletor de produto condensado.

Após o procedimento, o carvão produzido foi retirado do balão, triturado e armazenado em dessecadores para evitar sua hidratação. Esse produto foi macerado para obtenção de um pó para sua aplicação.

O balanço de massa foi calculado com o objetivo de observar a porcentagem de conversão em produtos líquidos (bio-óleo), gasosos e biocombustíveis (líquidos e gasosos), desta forma, seguiu-se a Eq. 2 e 3 a seguir (PRADO, 2009):

$$X(\%m/m) = \left(\frac{A(g) - C_v(g)}{A(g)} \right) \times 100 \quad [\text{Eq. 2}]$$

$$Y(\%m/m) = \left(\frac{A(g) - C_v(g) - H(g)}{A(g)} \right) \times 100 \quad [\text{Eq. 3}]$$

Onde:

X = porcentagem de conversão em produtos líquidos e gasosos

A = quantidade de alcatrão adicionada no reator

C_v = quantidade de carvão retida no balão reacional

Y = porcentagem de conversão em biocombustíveis líquidos e gasosos

H = quantidade de água presente no alcatrão

As equações utilizadas de acordo com o trabalho de Prado (2009) destacam que se deve levar em conta a quantidade de água presente na amostra antes do craqueamento para obter a real quantidade de produtos líquidos e gasosos aqui colocados como biocombustíveis. Assim, os dados obtidos do processo foram trabalhados juntamente com os dados da análise termogravimétrica tendo a necessidade da porcentagem de água (perda mássica da amostra até 100 °C).

4.3.1. Índice de acidez do bio-óleo

O índice de acidez se define como a quantidade, em massa, de hidróxido de sódio ou potássio, necessário para neutralizar um grama do material amostrado. O experimento foi realizado de acordo com o método AOCS Cd3d63 onde se utilizou 25 mL de solução de isopropanol:tolueno (1:1; v/v) como solvente, 0,1 mol/L de solução metanólica KOH como titulante, fenolftaleína e 1 g de amostra (bio-óleo do craqueamento). (MARTINS, 2016) Para os cálculos do índice de acidez, expresso em mg KOH g⁻¹, aplicou-se a Eq. 4 :

$$IA = \frac{V \times C \times 56,1}{P} \quad [\text{Eq. 4}]$$

Onde:

IA = Índice de acidez

V = nº de mL de solução de hidróxido de potássio gasto na titulação

C = Concentração da solução de hidróxido de potássio (padronizada encontrando valor de 0,088 mol/L)

P = nº de g da amostra

56,1 = Massa molar do hidróxido de potássio.

4.4. Preparação do catalisador

Para a produção do catalisador, o carvão obtido do processo de craqueamento foi submetido à reação com ácido sulfúrico à 80 °C e sobre agitação constante durante 1 h. O sistema utilizado foi em reator de aço inox com recipiente de teflon e aquecimento controlado por resistência elétrica.

Depois do procedimento, o catalisador (carvão sulfonado) foi então filtrado e lavado com água destilada para retirada de todo o excesso de ácido sulfúrico (foram realizadas medidas de pH do filtrado para atestar a efetividade da lavagem). Em seguida, o catalisador foi seco a 200 °C para retirada da umidade e armazenado em dessecador.

4.5. Caracterizações do catalisador

4.5.1. Difração de raios X (DRX)

As amostras foram submetidas à técnica de difração de raios X (DRX) obtida a 1° min^{-1} com ângulo 2θ variando de 5 a 90° . Foi utilizado um difratômetro da Rigaku, modelo D/MAX-2A/C com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 20 mA.

4.5.2. Análise elementar (CHN e FRX/EDX)

Foram feitas análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) realizada no equipamento da Perkin Elmer 2400 Series II CHN/S (o Oxigênio foi obtido por diferença juntamente com o resíduo das análises de TG, bem como a porcentagem de hidrogênio onde se levou em consideração a quantidade de água) e fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX) utilizando um espectrômetro da Shimadzu, modelo EDX-720, com tubos de raios X com alvo de ródio (Rh).

A partir dos dados de análise elementar também foi possível calcular a densidade ácida do carvão sulfonado, tendo em vista o percentual de enxofre representante da inserção de grupos SO_3H após o processo de sulfonação.

4.5.3. Análises térmicas (TG/DTG/DTA)

As curvas de TG/DTG foram obtidas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) usando ar sintético (99,999%) como gás de purga (100 mL min^{-1}). As análises foram feitas da temperatura ambiente ($\sim 26 \text{ }^\circ\text{C}$) até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Foram utilizadas panelinhas de platina com massa entre 15 e 20 mg para cada análise.

4.5.4. Análise de Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro VARIAN 640-IR. As medidas foram realizadas usando-se pastilhas de KBr e leituras de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

4.5.5. Adsorção de piridina

Foi realizada técnica de caracterização ácida do catalisador, antes e depois de submetido à sulfonação, através da adsorção gasosa de piridina. O sistema para tal procedimento foi produzido no Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília. Os catalisadores foram colocados no reator e desidratados à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h sob fluxo de N_2 . Em seguida, o sistema foi resfriado até $100 \text{ }^\circ\text{C}$, também sob fluxo de N_2 , e uma das conexões foi aberta para a passagem pelo reservatório de piridina. Por fim, o sistema retorna a passagem somente de N_2 por mais 2 h. O produto adsorvido foi caracterizado por análise elementar de CHN e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. (BORGES, 2011)

4.6. Reações de produção de biocombustíveis

4.6.1. Reações de transesterificação e esterificação

O catalisador produzido (carvão sulfonado) foi aplicado em reações de esterificação e transesterificação, sendo utilizados 10% (em massa com relação à quantidade de material graxo – óleo ou ácido graxo) em todas as reações. O sistema de reação utilizado foi desenvolvido no Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília em mini-reatores de 5 mL representado no esquema da Figura 11.

As reações de esterificação e transesterificação foram feitas com ácido oleico e óleo de soja comercial como materiais graxos, respectivamente. Foram utilizados metanol e etanol para as reações, sendo testados em 1, 2, 3 e 4 h. Para todas as reações foi utilizada a razão molar 1:6 (material graxo:álcool). Antes da aplicação do catalisador este foi submetido à ativação com tratamento térmico à 200 °C por 1 h.

Todas as reações foram feitas à 100 °C com agitação média de 400 rpm. Depois de retirado do sistema de reação, o produto foi centrifugado para a remoção do catalisador e em seguida lavado com água para os produtos de esterificação e com solução de NaCl (10% m/m) para os produtos da transesterificação. Depois de lavado foi adicionado MgSO₄ (deixado por 24 h) para retirar resíduos de solução aquosa. Foi realizada uma nova centrifugação e separado o produto final para análise da conversão.

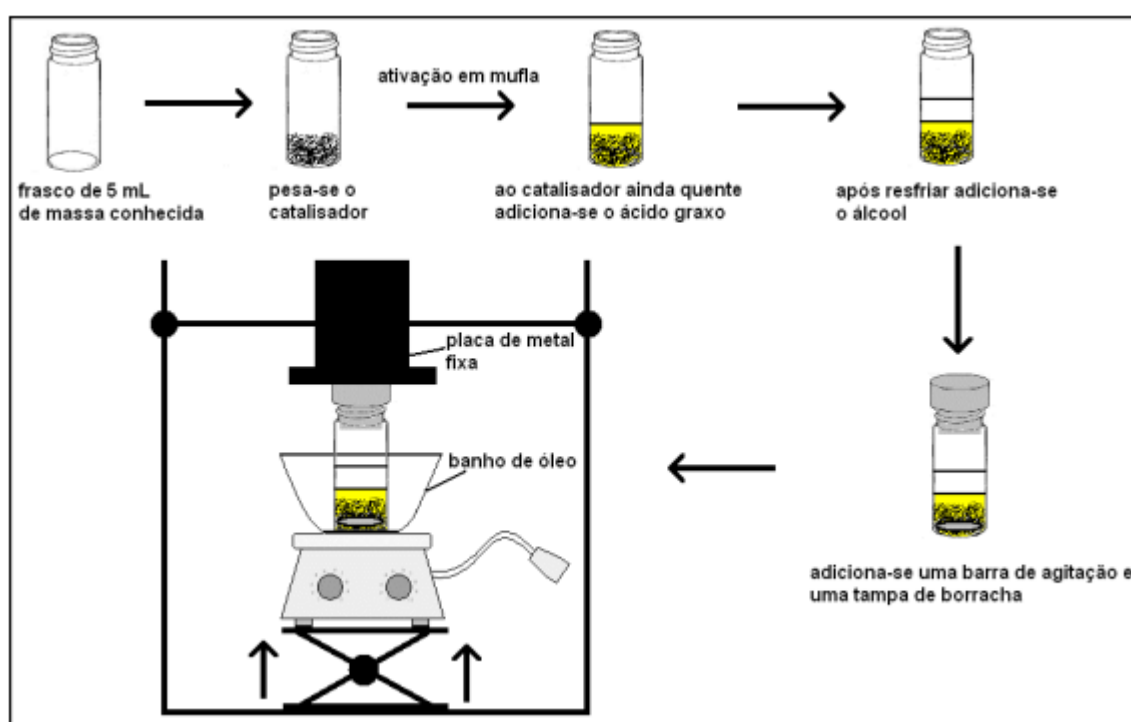


Figura 11: Esquema do sistema reacional utilizado para as reações de esterificação e transesterificação. (MACEDO, 2007)

4.6.2. Análises por Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN de 1H)

Os produtos das reações de esterificação e transesterificação foram analisadas em um espectrômetro Avance III HD 600 da Brüker, utilizando clorofórmio deuterado

como solvente e nas seguintes condições de trabalho: duração de pulso de 4,9 μ s, intervalo entre pulsos de 5 s e 16 varreduras. Os espectros foram referenciados ao TMS ($\delta = 0,0$ ppm). As análises foram realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Após a aquisição dos espectros, os sinais referentes aos ésteres etílicos (EE), ésteres metílicos (EM) e ao triacilglicerídeo (TAG) foram integrados com auxílio do software OPUS e as equações 5 e 6 foram utilizadas para a quantificação da conversão. (GHESTI et al., 2007, adaptado)

$$\% \text{ Conversão EE} = 100 \times \left(\frac{\textit{intensidade de etil ester}}{\textit{intensidade de CH}_2} \right) \text{ para etanol [Eq. 5]}$$

$$\% \text{ Conversão EM} = 100 \times \left(\frac{2 \times \textit{intensidade de metil ester}}{3 \times \textit{intensidade de CH}_2} \right) \text{ para metanol [Eq. 6]}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Craqueamento térmico

Primeiramente, o alcatrão obtido do processo de gaseificação da madeira de eucalipto foi caracterizado por infravermelho como é apresentado na Figura 12. Como descrito, este subproduto possui uma composição bem heterogênea entre espécies de hidrocarbonetos de cadeia longa e policíclicos aromáticos, assim, esta análise foi conduzida com o intuito de elucidar algumas das funções orgânicas predominantes.

As principais bandas observadas no espectro foram: estiramento O-H em 3400 cm^{-1} , estiramento C-H de 2963 a 2845 cm^{-1} , estiramento C=O em 1700 cm^{-1} , banda em 1612 cm^{-1} associada à deformação angular da água adsorvida, banda em 1451 cm^{-1} associada às deformações angulares de grupos CH_2 e CH_3 , e entre 750 e 900 cm^{-1} , (respectivo a deformação de anel aromático). Além disso, estiramento C-O em 1257 cm^{-1} e deformação C-O-C em 1103 cm^{-1} (pode estar associado á éteres e ésteres). Desta forma, pode-se evidenciar no espectro a presença de espécies aromáticas característico deste subproduto da gaseificação com a presença de estiramentos do tipo C=C (na região de 1450 a 1600 cm^{-1} , podendo estar sobrepostas por outras bandas) e de compostos oxigenados que podem ser formados (fenóis, ésteres e éteres de cadeia longa, entre outros).

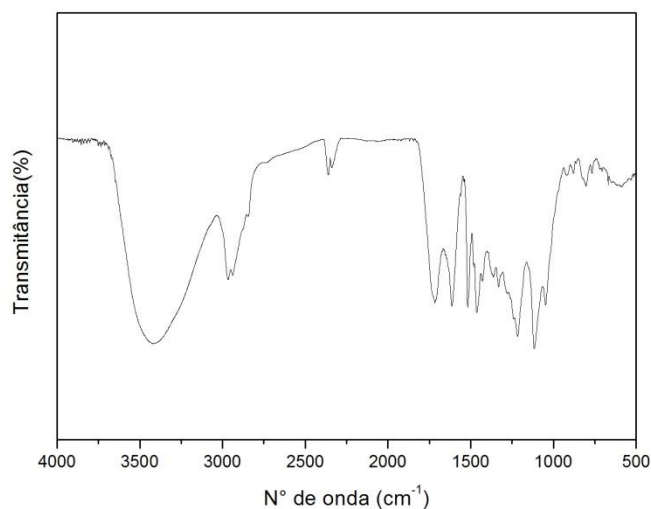


Figura 12: Espectro de infravermelho do alcatrão da gaseificação de eucalipto.

Blanco e colaboradores (2012) em seu trabalho abordaram a caracterização de alcatrão produzido a partir de sistema pirólise/gaseificação de combustível produzido de resíduo sólido urbano (conhecido como RDF – *Refuse Derived Fuel*). No estudo de caracterização por infravermelho desse alcatrão (com e sem a utilização de catalisadores, o perfil do espectro era o mesmo) foi observada a presença de bandas de 3000 a 2850 cm^{-1} respectivas a estiramento C-H, em 1700 cm^{-1} respectiva a compostos oxigenados, 1625 até 1575 e de 950 até 800 cm^{-1} indicando presença de compostos mono e poliaromáticos e entre 1675 e 1325 cm^{-1} respectiva a compostos com dupla ligação como alcenos. Esses dados corroboram com os apresentados para o alcatrão produzido pela gaseificação do eucalipto (Figura 12), uma vez que mesmo com matéria-prima distinta o subproduto segue seu perfil de presença de compostos aromáticos e hidrocarbonetos mais pesados.

O alcatrão foi então submetido ao processo de craqueamento térmico obtendo duas fases, uma sólida e uma líquida (bio-óleo). Utilizando as equações 2 e 3 propostas na metodologia e os produtos da reação foi possível realizar o balanço de massa do processo sendo apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Balanço de massa do processo de craqueamento do alcatrão.

Craqueamento térmico do alcatrão	Resultados (%m/m)
X - Conversão em produtos líquidos e gasosos	78,8
Y - Conversão em biocombustíveis líquidos e gasosos	74,9
Carvão	21,17
Bio-óleo	57,01
Gás (não condensável)	12,84
Perda mássica	5,00

A conversão em X é representativo da porcentagem de alcatrão que foi transformando/searado em produto sólido ou gasoso. Já em Y isso é modificado para considerar a fração de água que foi obtida no processos (3,98% de acordo com os dados do TG) e as frações orgânicas que seriam o biocombustível líquido (bio-óleo) e o gasoso. A conversão foi alta do ponto de vista de formação de produtos gasoso e líquido, valendo destacar que foram produzidos resíduos sólidos com cerca de 21% sendo uma quantidade considerável no processo.

Foi considerada uma perda mássica de 5% de forma experimental tendo em vista que uma pequena fração de subproduto ficou aderida ao balão de reação, ao condensador e as juntas de vedação do sistema. Fazendo esta aproximação é possível obter um resultado para a fração gasosa (produto não condensável) mais verídica, tendo como base que não foi possível coletar os produtos gasosos, sendo apenas as frações sólidas e líquidas medidas.

Com o bio-óleo foi realizado o índice de acidez para verificar qual o percentual de compostos ácidos presentes nesse produto. O resultado é apresentado na Tabela 3 juntamente com dado para comparação com a literatura.

Tabela 3: Índice de acidez do bio-óleo produzido no craqueamento do alcatrão e outros bio-óleos de craqueamento de diferentes matérias-primas.

Bio-óleo de craqueamento	Índice de Acidez (mg KOH g⁻¹ de óleo)
Alcatrão	82,83
Óleo de soja (PRADO, 2009)	138,5

No trabalho de Prado (2009) o óleo de soja foi submetido ao processo de craqueamento térmico em diferentes esquemas de reação e utilizando catalisador a base de bauxita. No trabalho, o sistema de reação que mais se assemelha ao utilizado neste trabalho foi o sistema de craqueamento simples. Os valores de índice de acidez são discrepantes tendo em vista que ao final do processo da autora o bio-óleo ainda contém ácidos graxos pertencentes ao óleo de soja. Já no alcatrão a acidez se deve a compostos aromáticos de menor peso molecular e compostos oxigenados de cadeia menor do que os compostos presentes no alcatrão.

5.1.1. Escalonamento do processo

Os sistemas de limpeza do gás da gaseificação são sempre uma preocupação, uma vez que devem aliar custo, eficiência, consumo de energia e forma de acoplamento. Entretanto, é uma realidade de que se preze sempre por sistemas que propiciem a melhor limpeza do gás com o menor custo. Independente, a aplicação do gás de saída é um ponto a ser levado em consideração. Caso o produto gasoso venha a ser aplicado em processos mais refinados (como de síntese de novos compostos), o gás deve ter um alto grau de pureza. (DEVI; PTASINSKI; JANSSEN, 2002)

Assim, vários sistemas de limpeza foram desenvolvidos para a gaseificação. Um sistema que integra mais de uma etapa de limpeza garante em grande parte a retirada de alcatrão. Os sistemas de limpeza podem ser divididos em sistemas primários (remoção dentro do reator de gaseificação) e sistema secundário (remoção com etapas externas ao reator de gaseificação). (DEVI; PTASINSKI; JANSSEN, 2002) Os processos de remoção com a utilização de catalisadores, tanto no método primário quanto secundário, são amplamente pesquisados pela sua grande eficiência, entretanto requerem diversos parâmetros operacionais a serem trabalhados, principalmente do ponto de vista da atividade desses catalisadores. (QUITETE; SOUZA, 2014)

Um processo secundário muito aplicado é a utilização de um sistema de

lavagem com solvente, mais conhecido como *wet scrubber* (purificador úmido), onde é possível condensar as frações pesadas dos subprodutos, bem como retirar frações de particulados ainda dispersos nos gases. Nesse método pode-se utilizar um solvente ou água, podendo diminuir a quantidade de alcatrão até 20-40 mg Mm⁻³. (HAN; KIM, 2008)

A Figura 13 apresenta um sistema de limpeza (coleta de alcatrão) via absorção dos subprodutos da gaseificação em isopropanol. Se assemelha ao método de purificação úmida, uma vez que os particulados e impurezas ficam retidos no líquido. Este sistema consiste em retirar umidade e alcatrão passando o gás proveniente do gaseificador em 6 recipientes (5 com isopropanol e o último vazio). Com a troca de calor dos banhos dos recipientes diversos compostos podem ser absorvidos e condensados, proporcionando maior limpeza do sistema.

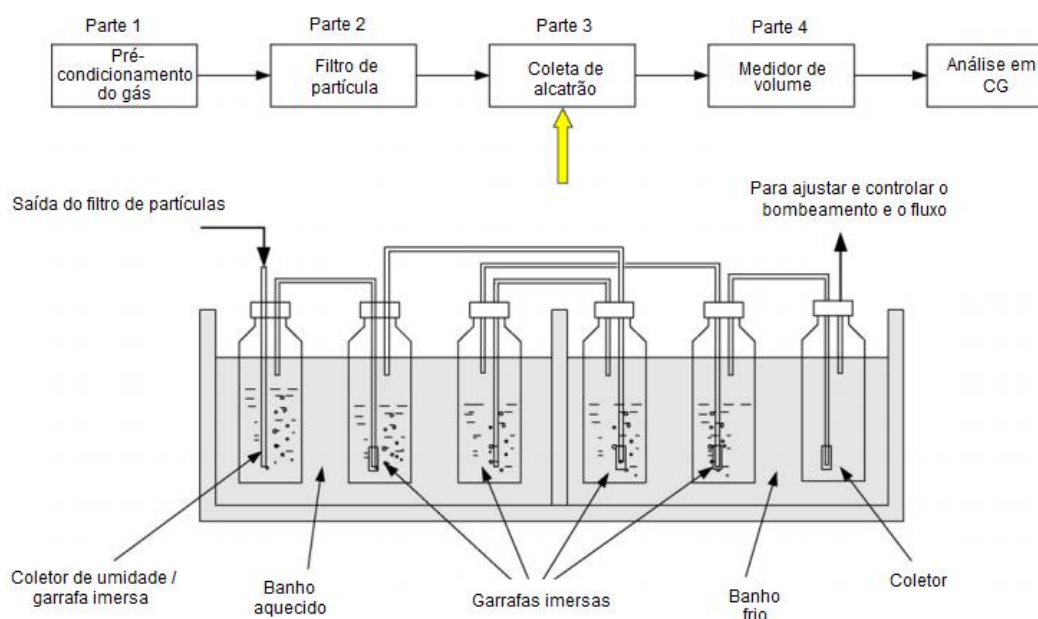


Figura 13: Esquema de limpeza de alcatrão utilizando meio líquido. (LI; SUZUKI, 2009)

Um método alternativo também pode ser utilizado, onde se faz o uso de 2 recipientes com isopropanol utilizando um líquido de arrefecimento para controlar a temperatura. (LI; SUZUKI, 2009) O sistema utilizado para obter o alcatrão para este trabalho era semelhante, uma vez que foi utilizado isopropanol em 2 frascos em série para condensação do subproduto. Em especial, este tipo de sistema gera um

resíduo que é justamente o isopropanol com os compostos presentes no alcatrão. Dessa forma, foi proposto um sistema de recuperação e que conseqüentemente gerou a produção do catalisador sólido.

Um processo foi desenvolvido tendo em vista o acoplamento de tecnologias de remoção de alcatrão favorecendo o reaproveitamento da grande parte das correntes do processo. Assim, foi proposto um esquema em série de etapas que levem ao reuso do alcatrão para a obtenção do catalisador desenvolvido nesse trabalho na Figura 14.

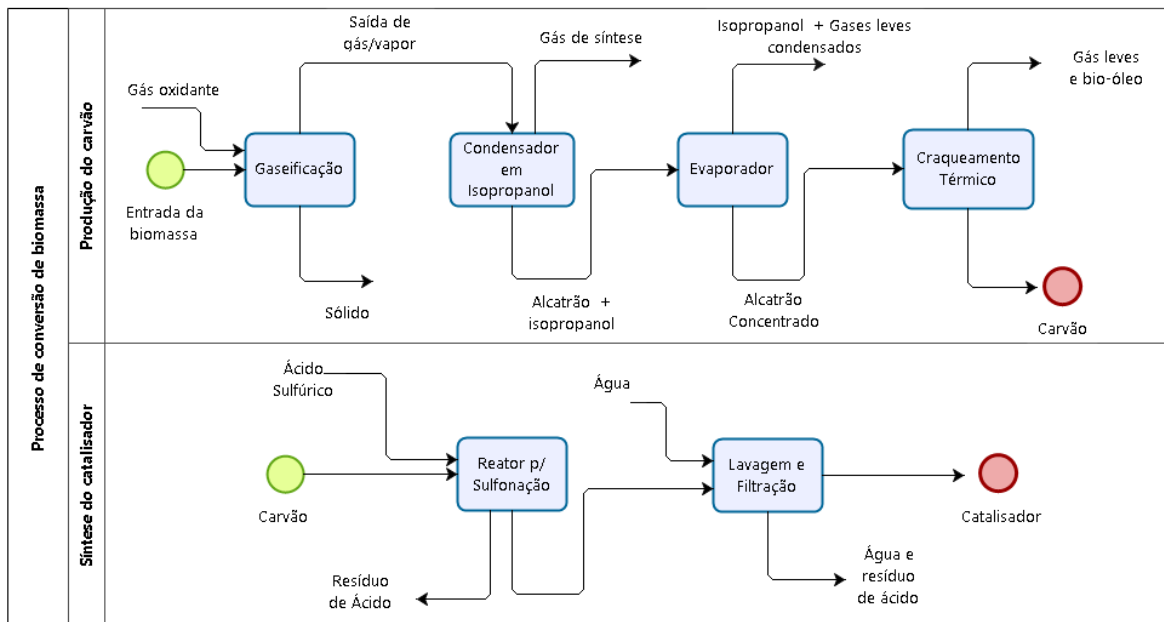


Figura 14: Diagrama proposto para o processamento desde a gaseificação até o catalisador (carvão após sulfonação) - Diagrama foi produzido com auxílio do software Bizagi Modeler versão 3.1.0.011 2016.

O esquema da Figura 14 foi desenvolvido a fim de encadear os processos e observar os pontos de tratamento principais. Depois da gaseificação, os produtos gasosos passam por um condensador, como apresentado anteriormente, sendo essa fase rica em isopropanol. Para a retirada desse solvente o sistema passa por um evaporador, onde há a possibilidade de recuperação e sua reutilização no sistema de condensação (não com a mesma pureza, mas ainda com grande capacidade de reuso). Vale ressaltar que o ponto de ebulição do isopropanol é 82,3 °C, bem distante dos compostos de alto peso molecular do alcatrão que assim se

concentram nessa corrente.

O alcatrão passa então para um processo de craqueamento térmico com temperaturas em torno de 300 a 400 °C possibilitando a produção de um carvão e um produto gasoso que uma fração pode ser condensada na forma de um bio-óleo. A corrente gasosa produzida nesta última etapa pode retornar para o sistema de lavagem do gás e ainda ser utilizado como gás combustível para aquecimento de outras etapas do próprio processo. Já existem estudos que acoplam reatores de craqueamento térmico de alcatrão, imediatamente após processo de gaseificação. Estes processos acontecem em temperaturas muito altas (900-1150 °C) capazes de quebrar os compostos e aumentar a quantidade de gás. Entretanto, por causa das altas temperaturas podem encarecer o processo e ainda a não obtenção de produtos líquidos como no procedimento deste trabalho. (HAN; KIM, 2008)

5.2. Caracterização do catalisador

O carvão obtido do craqueamento foi caracterizado inicialmente por difração de raios X (DRX). Como é possível observar na Figura 15, o material obtido não possui fases cristalinas significativas, sendo considerado predominantemente como amorfo, em vista que esse material é composto por uma rede carbonácea sólida sem uma organização espacial específica.

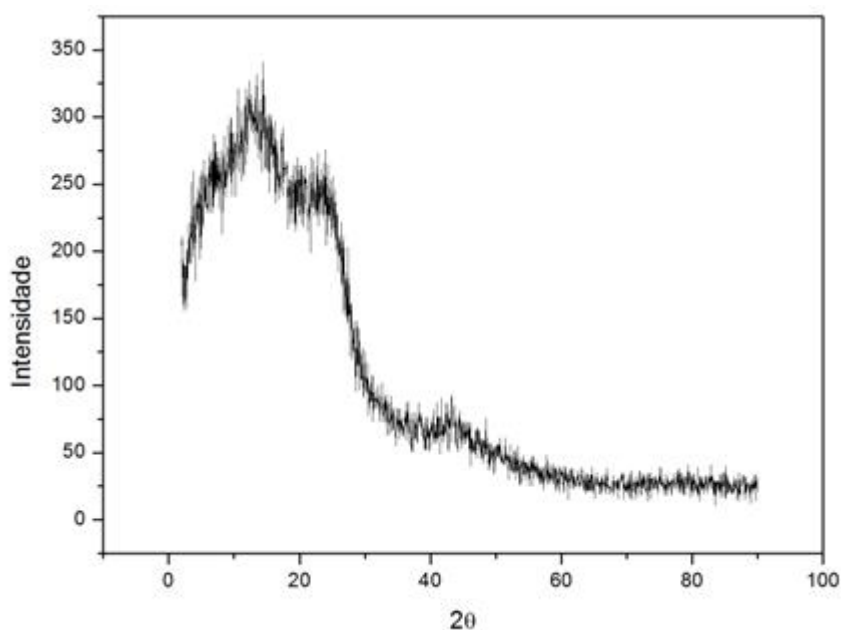


Figura 15: Difratoograma de raios X para o carvão puro.

As análises de infravermelho (IV) foram realizadas a fim de estudar a efetividade da reação de sulfonação. Comparando os dois espectros, na Figura 16, observa-se que o processo de sulfonação influenciou tanto o aparecimento da banda em 1040 cm^{-1} como o aumento da intensidade relativa da deformação em 450 cm^{-1} . Há também o aparecimento de um estiramento mais intenso em 1740 cm^{-1} . O aparecimento de bandas na região de 1700 cm^{-1} indicam a presença de carbonilas (estiramento C=O) que pode ser em decorrência do aparecimento de compostos carboxílicos na superfície do material. (TODA et al., 2005; ZONG et al., 2007)

Na Figura 16, foi possível observar também um aumento relativo significativo na banda entre 1040 e 1100 cm^{-1} característica de estiramento de SO_3H confirmando a inserção no carvão sulfonado. Wembabazi e colaboradores (2015) observaram em suas análises de infravermelho para o produto da carbonização de sacarose sulfonado a presença de bandas em 1376 cm^{-1} e 1057 cm^{-1} respectivos a estiramento $\text{O}=\text{S}=\text{O}$. Dawodu e colaboradores (2014) em seu material carbonizado e sulfonado a partir de biomassa vegetal observaram bandas em 1026 cm^{-1} (SO_3^-) e 1178 cm^{-1} ($\text{S}=\text{O}$). Chen e Fang (2011) trabalharam com o produto da carbonização de uma mistura de glicose e amido com posterior sulfonação observando o aparecimento de bandas em 1035 cm^{-1} (estiramento simétrico de $-\text{SO}_2$) e 1154 cm^{-1} (estiramento assimétrico de $-\text{SO}_2$). Todos esses dados confirmaram a inserção de

grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ decorrentes do processo de sulfonação. Além disso, todos os autores relatam bandas entre 1600 e 1400 cm^{-1} respectivas a estiramentos de $\text{C}=\text{C}$ de anéis aromáticos, corroborando também o processo de carbonização, análogo ao feito nesse trabalho que foi o craqueamento térmico.

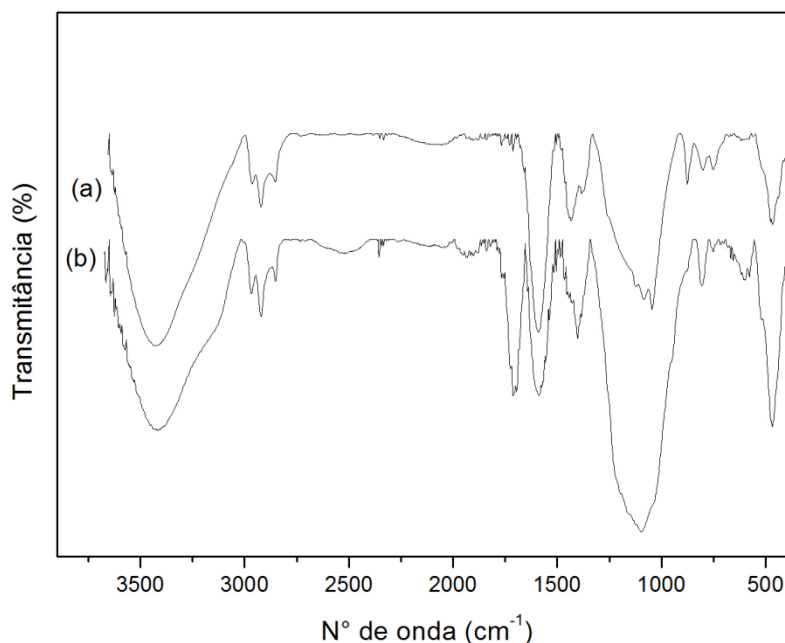


Figura 16: Espectro de infravermelho para o carvão puro (a) e carvão após processo de sulfonação (b).

As análises elementares de CHN e FRX/EDX, apresentadas na Tabela 4, corroboram a presença de grupos SO_3H , uma vez que há um aumento significativo da porcentagem de enxofre, de 0,17 para 10,28%. Esta é uma informação importante que pode ser cruzada com os dados de avaliação de acidez do material e assim determinar a real atividade dos centros polares.

Tabela 4: Análise elementar de CHN e FRX/EDX para o carvão antes e depois do processo de sulfonação.

Elementos (%m/m)	Coque Não Sulfonado	Coque Sulfonado
C	81,48	59,08
H*	3,46	1,13
N	0,27	0,19
O	0,26	15,39
S	0,17	10,28
Outros	14,36	13,93

*A quantidade de H foi corrigida levando em conta a quantidade de água no material (retirada da análise termogravimétrica).

Na Figura 17, são apresentadas as curvas da análise termogravimétrica para os carvões antes e depois da sulfonação.

É possível observar que ambas as curvas apresentam perfil semelhante de perda de massa, mas a temperatura de degradação total do carvão puro é maior do que a do carvão sulfonado. Isto indica que não há só uma mudança morfológica do material como também perdas de espécies diferentes durante a decomposição térmica.

No início da análise térmica é possível ver uma perda até 150 °C mais acentuada para o carvão sulfonado, indicando que as espécies polares sobre a superfície adsorveram água, enquanto que no carvão puro (predominantemente apolar por ser constituído essencialmente de carbono) essa perda é quase não expressiva.

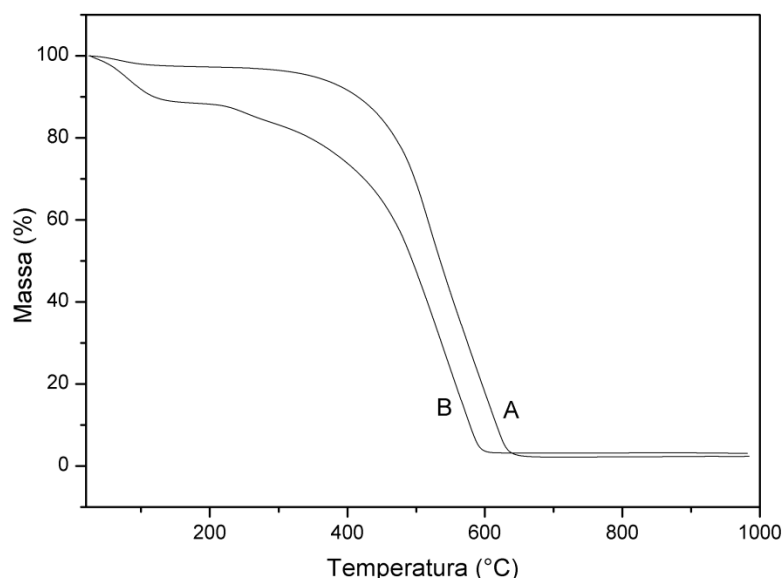


Figura 17: Curva termogravimétrica (TG) dos carvões antes (A) e depois do processo de sulfonação (B).

Zong e colaboradores (2007) realizaram uma conexão entre a perda de massa do catalisador sulfonado com a quantidade de enxofre identificada na análise elementar. Os autores relatam a perda de massa de 15% do material até 325°C, sendo desses cerca de 3% de água e 11,9% de SO_3H (igual a quantidade observada

para a relação com a análise elementar). Dawodu e colaboradores (2014) consideraram a quantidade de enxofre como sendo toda respectiva a presença de grupos SO_3H e ainda em suas análises térmicas também observaram uma modificação no perfil de temperatura até $150\text{ }^\circ\text{C}$ devido a presença de água.

Nessa perspectiva, fazendo uma adaptação para este trabalho foi observado uma perda de massa notória para o carvão sulfonado até $100\text{ }^\circ\text{C}$, respectivo a adsorção de água (8,12%). De $100\text{ }^\circ\text{C}$ até $325\text{ }^\circ\text{C}$ há uma perda de massa que corresponde a 10,28% em massa do material de partida. Comparando com os dados da análise elementar presentes na Tabela 4, a porcentagem de enxofre do carvão sulfonado é exatamente 10,28%. Esta comparação, mesmo que caráter inicial é de extrema importância para obter a eficiência do processo de sulfonação, dando mais sustentabilidade aos dados.

Isto pode ser mais bem evidenciado a partir da curva de DTG (derivada da perda de massa) na Figura 18. Neste gráfico pode-se analisar com mais clareza o comportamento das principais perdas de massa com a temperatura.

A faixa de temperatura de degradação principal para o carvão puro ocorre de $519,11\text{ }^\circ\text{C}$ até $612,49\text{ }^\circ\text{C}$. Já para o carvão sulfonado essa faixa é muito menor indo de $521,69\text{ }^\circ\text{C}$ até $575,16\text{ }^\circ\text{C}$. A inserção dos grupos SO_3H na superfície do carvão modificaram as interações intramoleculares facilitando a perda de derivados dos grupos polares e espécies de carbono com o aumento da temperatura. Pode-se observar a saída de grupos de enxofre pelo pico, entre 200 e $300\text{ }^\circ\text{C}$, no DTG do carvão sulfonado. Há a possibilidade de que também reações de oxidação das espécies aromáticos e hidrocarbonetos do carvão tenham influenciado na diminuição da temperatura de degradação.

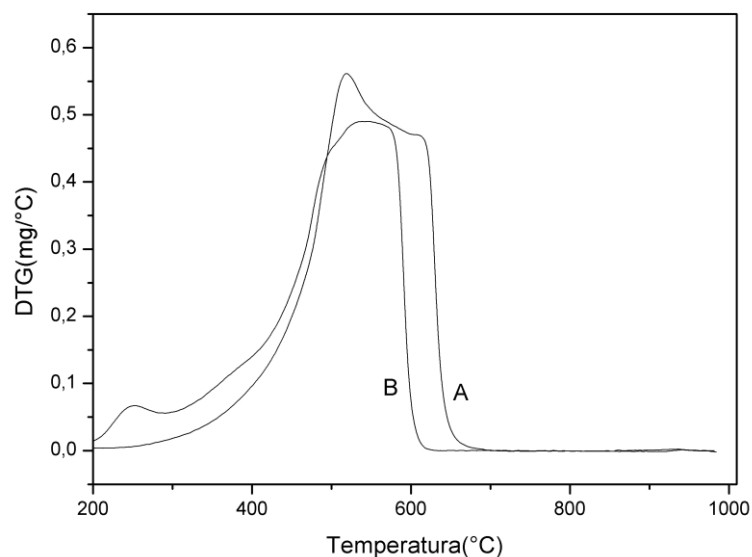


Figura 18: Derivada da curva termogravimétrica (DTG) dos carvões antes (A) e depois do processo de sulfonação (B).

A presença dos grupos SO_3H condicionam acidez ao material. Para medir o efeito da acidificação do material foi feita a adsorção gasosa de piridina e em seguida foi realizada a análise elementar de CHN para medir através da variação na quantidade de nitrogênio quanto foi realmente adsorvido. A Tabela 5 apresenta os dados obtidos com a antes e após a adsorção.

Tabela 5: Dados do CHN para o processo de adsorção de piridina com o carvão sulfonado.

Elementos	Carvão Sulfonado	Coque Sulfonado + piridina
%C	59,08	71,35
%H	1,13	1,89
%N	0,19	0,78

A piridina é considerada uma espécie básica, uma vez que possui pares de elétrons não ligantes sobre o nitrogênio aromático e que podem ser compartilhados. Quando reage com os sítios ácidos do material analisado, pode-se verificar a quantidade de base (piridina) adsorvida por grama de material analisado.

Observa-se um aumento significativo quanto à acidez do carvão submetido ao processo de sulfonação, com aumento de 0,19 para 0,78% na quantidade de nitrogênio. Para o cálculo da quantidade de piridina por massa de material, a porcentagem de nitrogênio é convertida para mols de piridina e relacionada com a quantidade de material. Para o carvão sulfonado a quantidade de piridina adsorvida chegou a 0,436 mmol g⁻¹.

Foi realizada outra estimativa quanto a acidez do catalisador, muito empregadas nos estudos com esse tipo de material, sendo essa a densidade ácida descrita na Tabela 6. Vale ressaltar que este parâmetro foi conduzido de acordo com a quantidade de enxofre obtida da análise elementar.

Tabela 6: Densidade ácida do carvão sulfonado e de outros carvões encontrados na literatura.

Catalisador	Densidade ácida (mmol g ⁻¹)
Carvão sulfonado	3,15
Catalisador derivado de glicose (ZONG et al., 2007)	1,50
Catalisador derivado de biomassa (DAWODU et al., 2014)	1,10

Comparando os dados obtidos para o carvão sulfonado com os citados pela literatura, percebe-se uma grande discrepância de valores quando comparado com o catalisador desenvolvido por Zong (2007). A grande diferença está justamente na matriz carbonácea aonde foram introduzidos os grupos SO₃H. Vale destacar que nas matrizes dos catalisadores dos autores citados na Tabela 6 são matrizes orgânicas, ou de carboidratos e ou de biomassa, que através do processo de pirólise/carbonização produz uma rede de carbono (são formados anéis aromáticos). Já a matriz do material para produzir o carvão, alcatrão, já possui uma série de compostos de alto peso molecular e compostos aromáticos. Desta forma, o processo de condensação e formação de uma rede carbonácea se torna mais facilitada e consequentemente mais inserções de grupos SO₃H podem ser feitas.

Estes resultados que indicam o quão ácido é o carvão sulfonado podem não representar a acidez total do material, tendo em vista alguns fatores da análise e da própria estrutura do material. A exemplo da adsorção de piridina, os sítios ácidos podem não ter sido totalmente acessados no momento da adsorção, tanto por

impedimento estérico entre as moléculas de piridina, quanto a acessibilidade aos poros do material (centros ácidos podem estar contidos nesses poros). Já com relação a densidade ácida, a abordagem é de que todos os enxofres da análise elementar estejam disponíveis como centros ácidos, entretanto isto não é uma realidade, justamente pela presença de sítios que não são acessados pelo próprio meio reacional.

Shu e colaboradores (2010) descrevem a síntese de um material carbonáceo sulfonado a partir de resíduo de asfalto de óleo vegetal. Dentre as análises de acidez foi realizada por dessorção térmica programada (TPD) com NH_3 . Esta análise é capaz de caracterizar o tipo de sítio ácido e a quantidade destes sítios. Tendo em vista o tamanho da molécula de NH_3 , este método poderia ser aplicado para a caracterização do carvão sulfonado estudado (molécula mais acessível aos sítios ácidos) e assim elucidar de forma mais completa as características ácidas desse catalisador.

5.3. Aplicação nas reações de esterificação e transesterificação

As reações foram conduzidas a fim de observar o efeito da sulfonação do catalisador em uma reação modelo de produção de ésteres graxos e de produção biodiesel.

Foram realizadas primeiramente as reações com o carvão puro no tempo máximo de 4 h para observar a capacidade máxima de conversão da reação sem a utilização da sulfonação. Em seguida, o catalisador sulfonado foi aplicado às reações com o ácido oleico e com o óleo de soja.

Na Tabela 7, a seguir, estão os valores de conversão para a esterificação e transesterificação utilizando o carvão puro (4 h de reação).

Tabela 7: Valores de conversão (%) para a esterificação e transesterificação utilizando o carvão puro.

Tipo de reação	Conversão (%)	
	Etanol	Metanol
Esterificação	27	23,75
Transesterificação	1,7	2,5

Os valores de conversão para os dois tipos de reação utilizando o carvão puro mostram uma baixíssima conversão. Na catálise heterogênea ácida quanto maior o número de sítios ativos ácido melhor será a taxa de conversão em ésteres.

Na Tabela 8 são apresentados os valores de conversão para as reações com ácido oleico, reações de esterificação, com o catalisador sulfonado.

Tabela 8: Valores de conversão (%) para a esterificação com ácido oleico.

Tempo de reação (h)	Conversão (%)	
	Etanol	Metanol
1	46,6	75,8
2	79,2	100
3	96,2	100
4	100	100

Observa-se que a reação com metanol atingiu 100% de conversão com apenas 2 h de reação, mostrando um ótimo desempenho desse catalisador. Para o etanol, a conversão seguiu um perfil crescente com o aumento do tempo de reação, atingindo 100% com 4 h de reação. Ambos os resultados são satisfatórios uma vez que utilizando as reações com ácido oleico como modelo pode-se ter uma boa perspectiva na aplicação com outros ácidos graxos. Diversos óleos vegetais provenientes de oleaginosas possuem quantidades consideráveis de ácido oleico, entre outros ácidos graxos e triacilglicerídeos. Desta forma, pode-se concluir que este catalisador possui grande potencial para a produção de biodiesel por transesterificação de matérias graxos de diversos óleos de matéria prima vegetal entre outras reações para conversão de metil e etil ésteres.

Sendo assim, o carvão sulfonado foi aplicado em reações com óleo de soja para comprovar sua eficiência frente à produção de biodiesel por transesterificação. Na

Tabela 9 são apresentados esses valores de conversão utilizando o carvão sulfonado.

Tabela 9: Valores de conversão (%) para a transesterificação com óleo de soja.

Tempo de reação (h)	Conversão (%)	
	Etanol	Metanol
1	82,9	97,9
2	98,6	100
3	100	97,6
4	100	92,4

Os resultados obtidos com o metanol são promissores tendo em vista que com 2 h de reação a conversão atinge 100%. Há uma queda com a progressão do tempo, podendo ser causada por fatores como aumento excessivo da quantidade de glicerol e desativação do catalisador (causada por subprodutos da reação). Os dados obtidos com etanol mostram-se superiores, uma vez que apresentam conversão de 100% com 3 h de reação.

Fazendo uma comparação entre os dados da esterificação e da transesterificação apresentados observa-se uma maior atividade para as reações de transesterificação. Isto pode ser causado devido a desativação do catalisador ácido pelo subproduto da esterificação, água, que atuam como venenos para esses catalisadores impedindo sua ação mais eficiente.

De acordo com a resolução da ANP o teor de ésteres deve ser igual ou superior a 96,5% para ser considerado biodiesel. A reação com etanol atende esse requisito com 2 h de reação e com metanol com apenas 1 h de reação, assim, comprovando a alta eficiência do catalisador para a produção de biodiesel. (ANP, 2016)

Um fator importante a ser considerado e reforçado é a alta conversão em biodiesel utilizando etanol. O etanol é uma matéria prima muito abundante no cenário nacional e provem em sua grande maioria de fontes renováveis de energia (cana-de-açúcar). Já o metanol, é derivado do petróleo (fonte não renovável) e é bastante utilizado para a produção de biodiesel por obter alta conversão e facilitar a separação do produto final do glicerol. (GAIO, 2014)

Incentivar a utilização de materiais e reagentes que estejam alinhados com a questão ambiental é de extrema importância para implementação de políticas de

produção de energia mais conscientes e limpas. Isso pode desencadear o barateamento de tecnologias de geração de produtos de valor agregado mais limpos. Obter altas conversões com etanol utilizando catálise heterogênea neste processo é cruciais para atestar a produção de biocombustíveis no meio industrial.

De toda forma, os resultados com 1 h de reação utilizando etanol já são excelentes. Pode-se submeter esse éster a um segundo reator e adicionar mais álcool e catalisador a fim de aumentar a conversão desejada pelas normas da ANP. Em plantas industriais de biodiesel, essa prática é bastante utilizada a fim de garantir a qualidade e exigências necessárias para que a empresa possa participar do leilão governamental.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Os processos de conversão de biomassa tornam-se cada vez mais importantes para a produção de biocombustíveis. Processos já difundidos comercialmente, como a produção de etanol através da cana de açúcar e o processo de produção de biodiesel por catálise homogênea básica, dividem um novo espaço com tecnologias de conversão que se destacam pela versatilidade com relação ao tipo de matéria-prima.

A busca por processos mais eficientes e com menores custos é também o grande incentivo para a rentabilidade dos processos de produção desses produtos, aliando aspectos ambientais, energéticos e regionais para a instalação de diversas tecnologias. Nesse sentido processos como a gaseificação e a produção de biodiesel via catálise heterogênea são alguns exemplos de alicerces para a sustentabilidade de técnicas mais viáveis.

A utilização de resíduos orgânicos naturais para a produção de compostos com maior valor agregado é também um bom método para a diversificação da matéria-prima e assim obtenção de mais fontes energéticas (biocombustíveis). Neste contexto, os processos termoquímicos tornam-se uma rota acessível para conversão de produtos antes sem utilidade e agora podendo produzir uma variedade de materiais líquidos, sólidos e gasosos.

A utilização de um resíduo (carvão) produzido a partir do beneficiamento de outro resíduo (alcatrão) gera uma cadeia de valor que utiliza ao máximo a matéria-prima, preocupando-se com os impactos ambientais e a diversificação da produção de biocombustíveis. Este trabalho proporcionou como resultado final a utilização de um resíduo para o desenvolvimento de um material que possibilitou a produção via catálise heterogênea ácida de biodiesel, combustível que vem sendo integrado cada vez mais comercialmente.

Os resultados obtidos com o catalisador sulfonado apontam grande potencial, uma vez que em tempos de reação tão pequenos conseguiram-se bons resultados de conversão (100%). Várias são as evidências que corroboram a efetividade do processo de sulfonação e dão margem para seu aprimoramento e mais aplicabilidades.

As perspectivas desse trabalho são a aplicação do catalisador produzido em outros materiais graxos (diferentes óleos) para avaliar sua conversão em diferentes condições, principalmente óleos de baixa qualidade. Além disso, espera-se estudar mais profundamente a morfologia do catalisador, via análises texturais e de estabilidade, para alcançar melhores taxas de sulfonação e de reação. Outra proposta é avaliar a estabilidade do catalisador nas reações, realizando testes de lixiviação. Cabe ressaltar que algumas variáveis do processo tanto de craqueamento térmico quanto da produção de biodiesel ainda podem ser otimizadas buscando os melhores parâmetros reacionais.

Atualmente, esse trabalho está em processo de proteção junto ao Núcleo de Inovação Tecnológica da Universidade de Brasília e apresenta grande potencial de transferência de tecnologia para o mercado.

7. REFERÊNCIAS

ABIOVE. **Produção de biodiesel cresce 15% no Brasil em 2015, aponta Abiove.**

Disponível em:

<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=&area=MS05OTktMw==&namidia=1266-Producao_de_biodiesel_cresce_15%25_no_Brasil_em_2015,_aponta_Abiove>.

ANEEL. Biomassa. In: **Atlas de energia elétrica no Brasil.** [s.l: s.n.]. v. 2020p. 77–92.

ANP. **Biodiesel.** Disponível em:

<<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>.

BORGES, L. D. **PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE ZEÓLITAS Y DESALUMINIZADAS: INVESTIGAÇÃO DAS INTERAÇÕES FLUIDO-SÓLIDO.** Universidade de Brasília, 2011.

BORGES, L. D. et al. Investigation of biodiesel production by HUSY and Ce/HUSY zeolites: Influence of structural and acidity parameters. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 114–119, 2013.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839–2849, 2012.

CHEN, G.; FANG, B. Preparation of solid acid catalyst from glucose-starch mixture for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2635–2640, 2011.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

DAWODU, F. A. et al. Application of solid acid catalyst derived from low value biomass for a cheaper biodiesel production. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 12, p. 1898–1909, dez. 2014.

DEMIRBAS, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. **Applied Energy**, v. 86, n. SUPPL. 1, 2009.

DEVI, L.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, n. 2, p. 125–140, 2002.

GAIO, L. M. **Preparação, Caracterização e Uso de Dolomita Mineral como Catalisador Heterogêneo na Produção de Biodiesel via Reação de Transesterificação de Óleo de Fritura**. Universidade de Brasília, 2014.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. DA S. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1859–1862, 2010.

GHESTI, G. F. **Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman**. Universidade de Brasília, 2006.

GHESTI, G. F. et al. FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and its correlation with ¹H NMR spectroscopy methods. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 5, p. 2475–2480, 2007.

GHESTI, G. F. et al. Synthesis, characterization and reactivity of Lewis acid/surfactant cerium trisdodecylsulfate catalyst for transesterification and esterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, n. 1–2, p. 139–147, 2009.

GUIMARÃES, M. G. **PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL LÍQUIDO A PARTIR DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL: CAROÇO DE PEQUI**. Universidade de Brasília, 2015.

HAN, J.; KIM, H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 397–416, 2008.

JANAUN, J.; ELLIS, N. Glycerol Etherification by tert-Butanol catalyzed by sulfonated carbon catalyst. **Journal of Applied Sciences**, v. 10, n. 21, p. 2633–2637, 2010.

KINTO, O. T. et al. Energia da Gaseificação de Biomassa como Opção Energética

de Desenvolvimento Limpo. **IV Encontro de Energia no Meio Rural - AGRENER**, n. 11, p. 1–9, 2002.

LEITE, R. C. DE C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **Novos Estudos - CEBRAP**, n. 78, jul. 2007.

LI, C.; SUZUKI, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 3, p. 594–604, 2009.

LORA, E. E. S. Capítulo 6 - Gaseificação e Pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. In: **Biocombustíveis**. 1. ed. Interciência, 2010. p. 411–493.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: A review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MACEDO, J. L. DE. **Preparação e Caracterização de Materiais com Base Zeolítica para Aplicação em Catálise**. Universidade de Brasília, 2007.

MAPA. **Usos de biodiesel no Brasil e no mundo**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2015.

MARTINS, G. B. C. **Desenvolvimento e Caracterização de Produtos e Processos Catalíticos a partir de Biomassa**. Universidade de Brasília, 2016.

NAKAI, D. K. **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DE Eucalyptus spp. EM GASEIFICADOR DO TIPO CONTRACORRENTE**. Universidade de Brasília, 2014.

NI, M. et al. An overview of hydrogen production from biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 461–472, 2006.

PORTAL BRASIL. **Etanol atingiu produção recorde de 30 bilhões de litros em 2015**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2016/05/etanol-atingiu-producao-recorde-de-30-bilhoes-de-litros-em-2015>>.

PRADO, C. M. R. DO. **Produção e Caracterização de Biocombustíveis por**

Craqueamento de Óleos Vegetais via Catálise com Bauxita. Universidade Federal de Goiás, 2009.

QUITETE, C. P. B.; SOUZA, M. M. V. M. Remoção do alcatrão de correntes de gaseificação de biomassa: processos e catalisadores. **Química Nova**, v. 37, n. 4, 2014.

RENDEIRO, G. et al. **Combustão e gasificação de biomassa sólida.** 1. ed. Ministério de Minas e Energia, 2008.

RUIZ, J. A. et al. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 174–183, 2013.

SAXENA, R. C. et al. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 7, p. 1909–1927, 2008.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096, 2015.

SHEN, Y.; YOSHIKAWA, K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 371–392, 2013.

SITOE, B. V. **Controle de qualidade de biodieseis de pinhão manso e crambe usando espectrometria no infravermelho médio e cartas de controle multivariada.** [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

TODA, M. et al. Green chemistry: Biodiesel made with sugar catalyst. **Nature (London, U. K.)**, v. 438, n. Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 178, 2005.

TRZECIAK, M. B. et al. Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel. **Informativo Abrates**, v. 18, n. 1, p. 30–38, 2008.

UBRABIO. **Relatório atesta benefícios do aumento do uso de biodiesel.**

Disponível em:

<http://www.ubr.bio.com.br/1891/Noticias/RelatorioAtestaBeneficiosDoAumentoDoUsoDeBiodiesel_255106/>. Acesso em: 15 nov. 2016.

VIANA, N. A. **Aproveitamento Energético de Biomassas Residuais Florestais do Cerrado para Produção de Gás de Síntese por Meio de Processo de Gaseificação**. Universidade de Brasília, 2015.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 3, p. 297–305, maio 2004.

WANG, T. et al. Novel catalyst for cracking of biomass tar. **Energy and Fuels**, v. 19, n. 1, p. 22–27, 2005.

ZONG, M.-H. et al. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. **Green Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 434, 2007.