



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Fernanda Cândido França

**DESENVOLVIMENTO DE UM CATALISADOR À BASE DE ÓXIDO DE COBALTO
APLICADO NO CRAQUEAMENTO DE ÓLEO DE SOJA: UMA ALTERNATIVA À
RECICLAGEM DE BATERIAS DE TELEFONIA CELULAR E À PRODUÇÃO DE
COMBUSTÍVEIS**

Belo Horizonte/MG

2016

Fernanda Cândido França

**DESENVOLVIMENTO DE UM CATALISADOR À BASE DE ÓXIDO DE COBALTO
APLICADO NO CRAQUEAMENTO DE ÓLEO DE SOJA: UMA ALTERNATIVA À
RECICLAGEM DE BATERIAS DE TELEFONIA CELULAR E À PRODUÇÃO DE
COMBUSTÍVEIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFETMG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado – CEFET-MG

Belo Horizonte/MG

2016

Aos que fazem do lixo recurso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Claudinei Calado, por acreditar no projeto e dar vazão às minhas ideias.

Aos professores Cleverson Garcia e Sidney Nicodemos pelas sugestões sempre construtivas e disponibilidade para sanar minhas dúvidas.

Aos professores do curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do CEFET-MG pela dedicação e conhecimentos transmitidos.

Aos funcionários dos laboratórios de caracterizações pelas análises realizadas.

Ao CEFET-MG por me acolher mais uma vez, me concedendo fomento e disponibilizando laboratórios e equipamentos para o andamento do projeto.

Aos amigos que fiz no curso de Mestrado e aos colegas de faculdade que se tornaram amigos nessa nova fase, pelas trocas de experiências e bons momentos.

Ao meu pai Rui, minha mãe Regina e minha irmã Renata, pelo cuidado, amor e compreensão dedicados a mim por toda uma vida e por tornarem minha imensa vontade de aprender possível.

Ao Tiago por todo carinho, companheirismo e por me fazer acreditar que posso sempre mais.

À May pela amizade, parceria e pronta ajuda sempre que requisitada.

Aos antigos amigos e demais familiares pelo apoio, torcida e por me resgatarem nos momentos de desgaste.

A todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização desse trabalho, minha enorme gratidão!

RESUMO

Desenvolveu-se neste trabalho um catalisador de óxido de cobalto recuperado de baterias íon-lítio de celulares suportado em substrato cerâmico. Tanto fase ativa como suporte foram provenientes de reciclagem de materiais. Análises por DRX e FRX mostraram aproximadamente 99% de cobalto nas fases Co_3O_4 , CoO e LiCoO_2 para a fase ativa e de fases semelhantes às da cordierita para o suporte cerâmico. Avaliações de desempenho catalítico e das condições de reação por craqueamento de óleo soja foram realizadas. Caracterizações dos produtos por FTIR, TG/DTA e CG mostraram inatividade do suporte cerâmico à reação e indicaram que qualquer alteração no aspecto visual, térmico e químico do óleo craqueado deveu-se exclusivamente a eficiência catalítica do catalisador. Apontaram também que as reações catalisadas em condições de temperatura em torno de 322°C , 332°C e 355°C e tempos de 4 e 8 horas foram capazes de converter o óleo de soja em combustível sintético gasoso e que a temperatura de 355°C e o tempo de 4 horas foi a melhor condição para tal. Concluindo-se, deste modo, que o catalisador desenvolvido se mostrou eficiente ao produzir combustíveis a partir de fonte renovável a baixas temperaturas e em um período de tempo relativamente curto, levando a uma redução energética significativa no processo, reduzindo assim os custos de processamento e produção de combustíveis alternativos.

Palavras-chave: Óxido de cobalto. Catalisador suportado. Craqueamento. Combustíveis. Baterias íon-lítio.

ABSTRACT

A cobalt oxide-based catalyst recovered from cell phone Li-ion batteries supported on a ceramic substrate was developed in this work. Both active phase and support were from material recycling. Analysis by XRD and XRF showed about 99% of cobalt in the phases Co_3O_4 , CoO and LiCoO_2 for the active phase and phases similar to those of cordierite for the ceramic support. Evaluations of catalytic performance and reaction conditions by cracking soybean oil were performed. Characterization of the products by FTIR, TG/DTA and CG showed the inactivity of the ceramic support to the reaction and indicated that any alteration in the visual, thermal and chemical aspect of the cracked oil was exclusively due to the catalytic efficiency of the catalyst. They also pointed out that catalyzed reactions under temperature conditions around 322°C , 332°C and 355°C and times of 4 and 8 hours were able to convert the soybean oil into synthetic gaseous fuel and that the temperature of 355°C and the time of 4 hours was the best condition for this. Concluding that the developed catalyst proved to be efficient in producing fuels from renewable sources at low temperatures and over a relatively short period of time, leading to a significant energy reduction in the process, reducing costs of +processing and production of alternative fuels.

Keywords: Cobalt oxide. Support catalyst. Cracking. Fuels. Li-ion batteries.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Distribuição da matriz energética brasileira no ano de 2015.....	21
Figura 2 - Reação química de fermentação de açúcares para obtenção do etanol..	26
Figura 3 - Reação química de transesterificação de triglicerídeo para obtenção de biodiesel.....	26
Figura 4 - Diagrama de energia potencial comparando uma reação catalisada (E_{ac}) e uma reação não catalisada (E_a).....	28
Figura 5 - Reações secundárias que podem ocorrer no processo de transesterificação de óleos vegetais.	30
Figura 6 - Estrutura espinélio do óxido de cobalto misto, Co_3O_4	33
Figura 7 - Estrutura química do triacilglicerol, éster de glicerol que contém três ácidos graxos.	38
Figura 8 - Craqueamento ou pirólise de triglicerídeo.....	39
Figura 9 - Fluxograma da metodologia utilizada no preparo e caracterização do catalisador.....	42
Figura 10 - Fluxograma da metodologia utilizada na avaliação do desempenho catalítico no craqueamento do óleo de soja.....	42
Figura 11 - Fluxograma da metodologia empregada na avaliação das condições experimentais de craqueamento do óleo de soja.....	43
Figura 12 - Esquematização da metodologia utilizada na avaliação de desempenho do catalisador.....	49
Figura 13 - Montagem do sistema reator/vácuo para a rota de craqueamento	51
Figura 14 - Adesivo que recobre a blindagem de aço.	55
Figura 15 - Blindagem de aço e carcaça plástica com contatos elétricos.	55
Figura 16 - Interior das baterias de celular.....	55
Figura 17 - Bobina do interior da bateria.	55
Figura 18 - Solução resultante da lixiviação do catodo da bateria.....	57
Figura 19 - Suporte cerâmico a base de alumino-silicato do tipo colmeia.....	57
Figura 20 - Caracterização do lixiviado pelo método Vogel.....	58
Figura 21 - Difratoograma dos óxidos de cobalto provenientes do (a) nitrato de cobalto comercial e (b) nitrato de cobalto recuperado de baterias.....	59
Figura 22 - Difratoograma do suporte cerâmico do tipo colmeia	61

Figura 23 - Curva termogravimétrica para o nitrato de cobalto (II) hexahidratado....	64
Figura 24 - Catalisador suportado a base de óxido de cobalto.....	64
Figura 25 - Fotografia de MEV para o CSCR.	65
Figura 26 - Produtos obtidos após ensaios térmicos a 250°C por um período de 4 horas.	66
Figura 27 - Espectros na região do infravermelho para os produtos obtidos após ensaios térmicos realizados na avaliação do desempenho do catalisador.	68
Figura 28 - Curva termogravimétrica para o óleo de soja.....	69
Figura 29 - Curvas termogravimétricas para os produtos obtidos após ensaios de avaliação do desempenho do catalisador.	71
Figura 30 - Cromatogramas do óleo de soja comercial e dos produtos derivados de seu aquecimento/craqueamento.	77
Figura 31 - Produtos obtidos na etapa de avaliação das melhores condições de craqueamento.	78
Figura 32 - Espectros no infravermelho para craqueamento a 245°C nos tempos de 4 e 8 horas.	80
Figura 33 - Espectros no infravermelho para craqueamento a 311°C nos tempos de 4 e 8 horas.	80
Figura 34 - Espectros no infravermelho para craqueamento a 322°C nos tempos de 4 e 8 horas	81
Figura 35 - Espectros no infravermelho para craqueamento a 332°C nos tempos de 4 e 8 horas	82
Figura 36 - Espectros no infravermelho para craqueamento a 355°C nos tempos de 4 e 8 horas.	82
Figura 37 - Curvas termogravimétricas para craqueamento a 245°C nos tempos de 4 e 8 horas (ensaios 1 e 2, respectivamente).....	83
Figura 38 - Curvas termogravimétricas para craqueamento a 311°C nos tempos de 4 e 8 horas (ensaios 3 e 4, respectivamente).....	84
Figura 39 - Curvas termogravimétricas para craqueamento a 322°C nos tempos de 4 e 8 horas (ensaios 5 e 6, respectivamente).....	84
Figura 40 - Curvas termogravimétricas para craqueamento a 332°C nos tempos de 4 e 8 horas (ensaios 7 e 8, respectivamente).....	84

Figura 41 - Curvas termogravimétricas para craqueamento a 355°C nos tempos de 4 e 8 horas (ensaios 9 e 10, respectivamente).....	85
Figura 42 - Acompanhamento da perda de massa (%) do óleo de soja nas diferentes escalas de temperatura (°C) e tempo (horas).	90
Figura 43 - Efeitos principais da perda de massa de óleos vegetais.....	91
Figura 44 - Efeito de Interação para a perda de massa do óleo de soja.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição elementar de óleos crus.....	23
Tabela 2 - Frações de destilação típicas do petróleo.....	24
Tabela 3 - Relação temperatura/tempo utilizadas nos ensaios para avaliação das condições de craqueamento do óleo de soja comercial.....	51
Tabela 4 - Relação mássica dos componentes da bateria.	56
Tabela 5 - Comparação entre valores (aproximados) dos picos de difração encontrados para óxido de cobalto (Co_3O_4 e CoO) e o sal de cobalto e lítio (LiCoO_2) e aqueles reportados em literatura.....	59
Tabela 6 - Composição química da fase ativa obtida a partir do nitrato de cobalto comercial, em termos do percentual em mol de seus elementos metálicos constituintes mais abundantes.	60
Tabela 7 - Composição química da fase ativa obtida a partir do nitrato de cobalto recuperado de baterias, em termos do percentual em mol de seus elementos metálicos constituintes mais abundantes.	60
Tabela 8 - Composição química da cerâmica utilizada como suporte, em termos de seus elementos constituintes mais abundantes.	62
Tabela 9 - Densidade relativa e absoluta, porosidade e absorção de água para o suporte cerâmico.....	63
Tabela 10 - Resultados da análise termogravimétrica para o óleo de soja.....	70
Tabela 11 - Eventos térmicos identificados nas análises realizadas para avaliação do desempenho catalítico do catalisador desenvolvido no craqueamento de óleo de soja.....	72
Tabela 12 - Eventos térmicos identificados nas análises realizadas para avaliação das melhores condições de craqueamento do óleo de soja.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ = Cordierita de magnésio

%m m⁻¹ = Porcentagem em massa

% mol = Porcentagem em mol

ANEEL = Agencia Nacional de Energia Elétrica

BaO = Óxido de bário

CEFET MG = Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CeO = Óxido de cério

CG = Cromatografia Gasosa

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ = Hexaminocobalto (II)

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ = Nitrato de cobalto

$\text{CoO}[\text{OH}]$ = Óxido-hidróxido de cobalto

CoO = Óxido de cobalto

CoO_2 = Dióxido de cobalto

Co_2O_3 = Óxido cobáltico

Co_3O_4 = Tetróxido de cobalto

CO = Óxido de carbono

CO_2 = Dióxido de carbono

$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ = Tetratiocianocobalto (II)

CSCC = catalisador a base de óxido de cobalto obtido a partir de solução de nitrato de cobalto P.A

CSCR = catalisador a base de óxido de cobalto obtido de solução de nitrato de cobalto recuperada de baterias celular do tipo íon-lítio

DTA = Análise térmica diferencial (Differential thermal analysis)

DRX = Difração de raios-x

Ea = Energia de ativação

EIA = Energy Information Administration

EPE = Empresa de Pesquisa Energética

FRX = Fluorescência de raios-x

FTIR = Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

HNO_3 = Ácido Nítrico

IEA = International Energy Agency

LiCoO_2 = Óxido de lítio e cobalto

MEV = Microscopia por Varredura

NO_2 = Dióxido de nitrogênio

O_2 = Oxigênio

OCDE = Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico

PNPB = Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

TG = Termogravimetria

UFMG = Universidade Federal de Minas Gerais

ZnO = Óxido de zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Matriz energética mundial	19
3.2	Cenário energético brasileiro	20
3.3	Petróleo	22
3.3.1	Composição do petróleo cru	23
3.3.2	Classificação do petróleo	24
3.4	Combustíveis alternativos	25
3.5	A catálise	27
3.5.1	Os catalisadores	29
3.5.2	Catálise homogênea	29
3.5.3	Catálise heterogênea	31
3.6	Aplicações do óxido de cobalto	32
3.7	Recuperação de cobalto de bateria íon-lítio de celulares	34
3.8	Suportes catalíticos	35
3.8.1	Incorporação da fase ativa ao suporte	36
3.9	Craqueamento térmico e termocatalítico de óleos vegetais	37
4	METODOLOGIA	41
4.1	Considerações gerais	41
4.2	Etapa I - Obtenção da fase ativa e do suporte cerâmico	43
4.2.1	Obtenção da fase ativa	43
4.2.2	Obtenção do suporte cerâmico	45
4.3	Etapa II – Caracterização da fase ativa e do suporte cerâmico	45
4.3.1	Caracterização do nitrato de cobalto resultante da lixiviação ácida	45
4.3.2	Difração de raios-X (DRX)	46
4.3.3	Fluorescência de raios-X (FRX)	46
4.3.4	Densidade absoluta	46
4.3.5	Densidade aparente	46
4.3.6	Absorção de água	47

4.3.7	Porosidade aparente.....	47
4.4	Etapa III – Impregnação da fase ativa ao suporte cerâmico e avaliação morfológica do catalisador suportado	48
4.4.1	Impregnação da fase ativa ao suporte cerâmico.....	48
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura	49
4.5	Etapa IV - Avaliação do desempenho do catalisador por meio da degradação térmica do óleo de soja	49
4.6	Etapa V - Avaliação das condições de craqueamento do óleo de soja.....	51
4.7	Caracterização dos produtos de aquecimento/craqueamento do óleo de soja.....	52
4.7.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	52
4.7.2	Análise termogravimétrica (TG/DTA)	52
4.7.3	Cromatografia gasosa (CG).....	53
4.8	Avaliação da perda de massa do óleo vegetal após craqueamento catalítico.....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	Etapa 1 - Obtenção da fase ativa e do suporte cerâmico.....	54
5.1.1	Obtenção da fase ativa.....	54
5.1.2	Obtenção do suporte cerâmico	57
5.2	Caracterização da fase ativa e do suporte cerâmico.....	57
5.2.1	Caracterização da fase ativa	58
5.2.2	Caracterização do suporte cerâmico.....	61
5.3	Etapa III - Impregnação da fase ativa ao suporte cerâmico e avaliação morfológica do catalisador suportado	63
5.3.1	Impregnação da fase ativa ao suporte cerâmico.....	63
5.3.2	Avaliação da morfológica do catalisador após deposição e calcinação	65
5.4	Etapa IV - Avaliação do desempenho do catalisador na degradação térmica do óleo de soja.....	66
5.4.1	Caracterização dos produtos de aquecimento/craqueamento do óleo de soja	67
5.5	Etapa V - Avaliação das condições de craqueamento do óleo de soja.....	78
5.5.1	Caracterização dos produtos de craqueamento.....	79
5.5.2	Avaliação da perda de massa do óleo vegetal após craqueamento catalítico .	89
6	CONCLUSÃO	93
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1 INTRODUÇÃO

As políticas de eliminação da pobreza e inclusão social, bem como o crescimento econômico de alguns países acarretam no aumento do poder de compra da população, surgindo assim, em todo planeta, milhares de novos consumidores. Concomitantemente, há o aumento do desejo de consumo e para suprir tal anseio são necessários maiores investimentos, construções de novas fábricas e produção de cada vez mais energia. Porém, a geração de energia implica em impactos ambientais e danos à saúde humana e atender a essa demanda energética crescente, minimizando as consequências para o meio ambiente e população, é um grande desafio (ANDRADE *et al.*, 2013).

Apesar de toda tecnologia disponível no campo da produção energética, a sociedade ainda é completamente dependente dos combustíveis fósseis. As principais matrizes energéticas não renováveis utilizadas pela indústria no mundo são o petróleo, o carvão e o gás natural. Dentre as fontes renováveis de energia, destacam-se mundialmente, a eólica, a solar, a hídrica, a nuclear e a biomassa. As fontes não renováveis representam cerca de 82% da oferta de energia primária mundial, enquanto as renováveis compõem os 18% restantes (IEA, 2014).

Discussões sobre a matriz energética ocuparam grande espaço na mídia e nos centros de pesquisa ao longo das últimas décadas, moldando pensamentos, ideias e tornando necessária uma constante busca por novas tecnologias menos poluentes e ao mesmo tempo economicamente viáveis que possam proporcionar energia a grande variedade de setores dependentes dos combustíveis fósseis (CGEE, 2010).

O melhoramento de catalisadores e as reformas em processos químicos para produção de combustíveis vêm sendo frequentemente estudadas a fim de suprir essa busca. Considerada uma das mais importantes tecnologias do mundo, a catálise está presente em mais de 85% de todos os processos industriais de transformações químicas, contribuindo para a obtenção de novas fontes de energia renováveis e combustíveis mais limpos (DUPONT, 2002; IGLEZAKIS & POUPOULOS, 2006).

Nessa vertente, o craqueamento de óleos vegetais se torna um método interessante, proporcionando a obtenção de biocombustíveis com propriedades semelhantes aos combustíveis derivados do petróleo. Tal processo mostra-se mais simples que os demais processos utilizados para o mesmo fim, como a transesterificação e a fermentação. O craqueamento proporciona a produção de frações líquidas semelhantes à gasolina, querosene e ao diesel e de uma fração gasosa, isenta de nitrogênio, enxofre e metais pesados (QUIRINO, 2006; IDEM *et al.*, 1997). A reação catalisada produz também coque, que se deposita no catalisador e que pode ser queimado durante o processo de regeneração do mesmo, gerando gás de combustão comumente usado na geração de vapor d'água de alta pressão, devido seu elevado conteúdo energético (ABADIE, 2002).

Estudos relacionados ao desenvolvimento de catalisadores empregados em craqueamento mostram que sólidos com sítios ácidos e estrutura ordenada de poros são mais seletivos para as frações líquidas e que o aumento do diâmetro desses poros aumenta a seletividade da fração semelhante ao diesel (TWAIQ *et al.*, 2003).

Assim como o uso de combustíveis fósseis, o descarte inadequado de baterias de celular, também causam danos ambientais e à saúde humana. Embora as baterias atualmente produzidas não contenham cádmio, mercúrio ou chumbo, apresentam outros metais que podem ser prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, como cobre, manganês, ferro, alumínio, cobalto e níquel, além de conterem solventes orgânicos tóxicos e inflamáveis (DA COSTA, 2010). Dessa forma, a reciclagem dessas baterias se torna importante e necessária uma vez que são fontes riquíssimas de metais com elevado valor comercial (alumínio, cobre, cobalto e lítio), sendo o cobalto (cerca de 5 a 20% das baterias íon-lítio) o mais valioso (LEE; RHEE, 2003).

Isto posto, o foco central desta pesquisa foi a síntese e caracterização de um catalisador heterogêneo a base de óxido de cobalto e sua avaliação quanto a eficácia catalítica no processo de craqueamento de óleo de soja comercial. Condições de temperatura e tempo para que o craqueamento ocorra também foram avaliadas. O suporte utilizado neste projeto foi um sólido celular de alta área

superficial e estabilidade térmica do tipo colmeia cerâmica. O material ativo, óxido de cobalto, foi obtido a partir da calcinação de material extraído por lixiviação ácida de baterias de celular descarregadas do tipo íon-lítio.

Deste modo, a partir da síntese, caracterização e posterior avaliação da eficiência e condições catalíticas para o catalisador desenvolvido, foi possível averiguar se o mesmo seria viável à produção de combustíveis a partir do craqueamento do óleo de soja.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar um catalisador heterogêneo a base de óxido de cobalto recuperado de baterias de celulares exauridas, suportado em material cerâmico para craqueamento de óleo de soja comercial e posterior produção de combustível sintético.

2.2 Objetivos específicos

Para o alcance do objetivo principal, é necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Definir a fase ativa, o suporte e o método de impregnação do catalisador heterogêneo;
- Extrair íons cobalto de descarte de baterias de telefonia celular.
- Caracterizar o suporte e o material ativo do catalisador suportado empregando as técnicas: difração de raios-X e fluorescência de raios-X para ambos e densidade aparente, densidade absoluta, porosidade e absorção de água para apenas o suporte.
- Desenvolver o catalisador a base de óxido de cobalto
- Realizar ensaios para a avaliação da atividade do catalisador através do craqueamento do óleo de soja comercial empregando um reator do tipo batelada e analisar os parâmetros de temperatura e tempo desse processo.
- Caracterizar os produtos obtidos empregando as técnicas: espectroscopia na região do infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TG) e cromatografia gasosa (CG).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Matriz energética mundial

A matriz energética de um determinado país, estado ou qualquer contexto local é importante para o planejamento e estabelecimento de estratégias mais adequadas a cenários energéticos futuros. Ela representa de forma ampla as diversas relações entre fontes de energia e sua cadeia de produção e consumo (REIS *et al.*, 2012).

A qualidade de vida de uma sociedade está diretamente ligada ao seu consumo energético. A forte dependência mundial das fontes energéticas as tornam essenciais à sobrevivência diária e ao desenvolvimento econômico de uma nação. O aumento da demanda desse bem pode acarretar diversos custos ambientais, como desmatamentos, derramamento de óleos em oceanos, acúmulo de gases na atmosfera, chuvas ácidas, dentre outros (GOLDEMBERG & LUCON, 2008).

Inúmeras são as fontes disponíveis no planeta, sendo elas divididas em dois grupos principais: as fontes renováveis e as fontes não renováveis. Denominada fonte de energia convencional, a energia não renovável, em especial as derivadas dos combustíveis fósseis (petróleo, gás natural, carvão mineral), é a mais utilizada, representando cerca de 82% da oferta de energia primária mundial. Já as fontes renováveis de energia ou fontes alternativas, divididas em biomassa, hidráulica, geotérmica, eólica, solar e térmica, correspondem a 18% da oferta (IEA, 2014).

Um levantamento realizado no *International Energy Outlook* (IEA, 2013) mostra que as energias renováveis, bem como a energia nuclear são as de crescimento mais rápido no mundo, com aumento de 2,5% ao ano. Entretanto, os combustíveis fósseis continuarão representando cerca de 80% do consumo mundial de energia até 2040. O gás natural é tido como o combustível de mais rápido crescimento, com um aumento do consumo global de 1,7% ao ano. Até 2030, o uso do carvão mineral cresce mais que o uso do petróleo e outros combustíveis líquidos, principalmente devido ao aumento de seu uso pela China, o crescimento rápido da demanda dos combustíveis líquidos nas regiões da Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico (OCDE) e os altos preços sustentados pelo petróleo. O

setor industrial continuará representando a maior parcela de consumo de energia fornecida, mais da metade da energia global fornecida em 2040. Já as emissões de dióxido de carbono (CO₂), relacionadas ao uso de energia, dadas as políticas e regulamentos atuais que limitam o uso de combustíveis fósseis, aumentará de 31 bilhões de toneladas métricas em 2010 para 36 bilhões em 2020 e 45 bilhões em 2040 (cerca de 46%) (EIA, 2013).

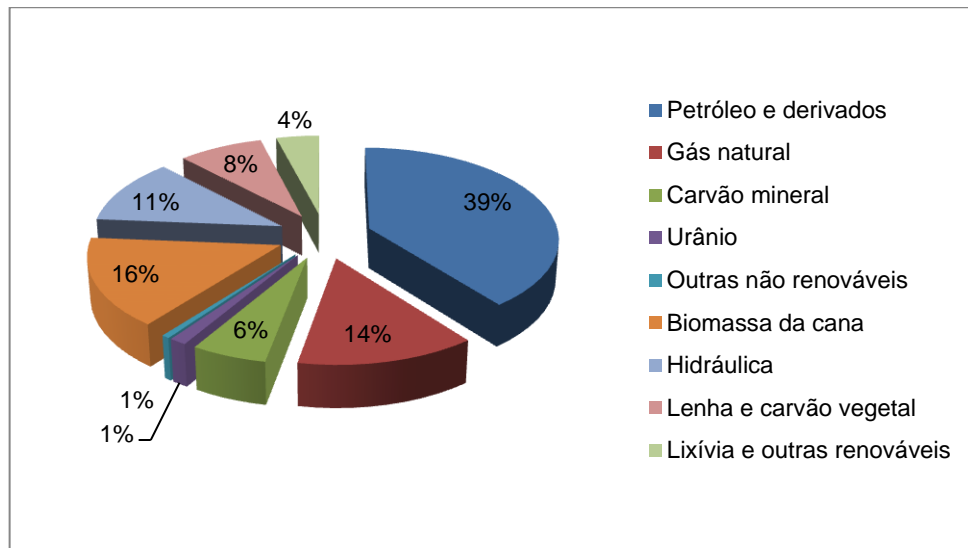
De acordo com a Agência Internacional de Energia (2014) estima-se que para satisfazer as demandas energéticas mundiais, serão necessários aproximadamente US\$1,6 trilhão ao ano até 2035. Cerca de metade desse investimento está relacionada às necessidades correspondentes ao petróleo e gás natural e aproximadamente 45% está ligada às exigências previstas para a geração de energia.

3.2 Cenário energético brasileiro

A matriz energética brasileira é considerada uma das mais limpas do planeta. O Brasil, apesar de dependente do petróleo como fonte de energia, apresenta condição bastante favorável em relação ao resto do mundo no que diz respeito a fontes de energia renováveis (GOLDEMBERG; LUCON, 2008).

A distribuição da oferta interna de energia brasileira é apresentada na Figura 1.

Figura 1 -Distribuição da matriz energética brasileira no ano de 2015.



Fonte: EPE (2015).

Segundo o Balanço Energético Nacional de 2015, no Brasil, cerca de 39,4% de toda produção energética é proveniente de fontes como etanol, biomassa e recursos hídricos, além da utilização de energia solar e eólica. No restante do mundo, a parcela de energia proveniente das fontes renováveis gira em torno dos 13,2%.

O Brasil possui uma forte base hidráulica em sua matriz energética. As usinas hidrelétricas são responsáveis por cerca de 65,2% da oferta interna, sendo a principal fonte de geração de energia elétrica, embora tenha apresentado uma redução de 4,5% em 2014 em comparação com o ano anterior (GOLDEMBERG; LUCON, 2008; EPE, 2014).

Ainda no âmbito de geração de energia elétrica, a fonte eólica apresentou em 2014 um aumento de 85,6% na produção em relação a 2013. O gás natural destinado a esse setor teve um acréscimo de 20,9% em comparação ao mesmo ano (EPE, 2015).

O Balanço Nacional Energético de 2015 também mostra que a produção nacional de petróleo teve um crescimento de 11% em 2014, grande parte devido à entrada em operação de plataformas na Bacia de Campos, no pós-sal e no pré-sal, além da estabilização na produção em unidades de operação localizada na Bacia de Campos, Norte e Nordeste do Brasil e o aumento do número de poços produtores e

injetores interligados no país. Os derivados nas refinarias nacionais tiveram um aumento de 2,4% na produção em relação a 2013, sendo o óleo diesel e a gasolina os de maior destaque na produção total, representando cerca de 39% e 20% respectivamente. O balanço registrou também um acréscimo no consumo de 3,5% de óleo diesel e de 5,3% de gasolina automotiva. O setor de transporte foi o responsável por 77% do consumo de óleo diesel no país.

No ano de 2014 a produção de etanol teve um acréscimo de 4,4% se comparado a 2013. Já o biodiesel B100 disponibilizado no mercado interno apresentou aumento de 7,2% e seu percentual adicionado compulsivamente ao diesel mineral passou de 6% em julho a 7% em novembro de 2014. A principal matéria-prima utilizada no processo foi o óleo de soja (69,2%) (EPE, 2015).

3.3 Petróleo

O petróleo é uma das principais fontes de energia do planeta, sendo de origem natural, não renovável e de ocorrência limitada, movimenta bilhões de dólares diariamente e emprega milhares de trabalhadores, técnicos e cientistas. Além de gerar, frequentemente, novas tecnologias e equipamentos sofisticados para a descoberta de novas jazidas, novas técnicas de extração, novos meios de transporte e novas estratégias de refino (THOMAS, 2001).

Apresenta pouquíssimas aplicações quando em seu estado natural, ou seja, quando extraído do solo. Para aproveitamento pleno de seu potencial energético e sua possível utilização como fonte de matéria-prima é importante que haja separação de suas frações e posterior tratamento das mesmas (ABADIE, 2002).

O óleo cru se origina de diversas partes do mundo. Deste modo, não existem dois petróleos idênticos. As diferenças nas características físicas e químicas de cada petróleo tem ponderável influência sobre a técnica adotada para seu refino, bem como sobre o rendimento e a qualidade das frações obtidas (ABADIE, 2002; FAHIM *et al.*, 2010).

Os produtos do refino devem cumprir as exigências do mercado e estar de acordo com as especificações determinadas (FAHIM *et al.*, 2012).

3.3.1 Composição do petróleo cru

Como dito anteriormente, a composição química do petróleo é muito dependente de sua fonte de origem. Deste modo, óleos obtidos em diferentes reservatórios apresentarão diferentes composições e características. Porém, todos eles produzem análises elementares semelhantes e que podem ser observadas na Tabela 1 (FAHIM *et al.*, 2010; THOMAS, 2001).

Tabela 1 - Composição elementar de óleos crus.

Elemento	Composição (% mm ⁻¹)
Hidrogênio	11,0-14,0
Carbono	83,0-87,0
Enxofre	0,06-8,0
Nitrogênio	0,11-1,7
Oxigênio	0,1-2,0
Metais	Até 0,3

Fonte: THOMAS (2001), p. 5.

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio mostra que o petróleo é uma mistura complexa formada basicamente por compostos denominados hidrocarbonetos. Pequenas quantidades de compostos orgânicos contendo enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais (como o níquel, ferro, cobre e vanádio), considerados impurezas, também estão presentes. Estas impurezas, apesar de estarem em baixa concentração, causam preocupações na processabilidade da matéria-prima e afetam a qualidade do produto final. Como exemplo, podemos citar a visível corrosão e envenenamento de catalisadores empregados durante o processo de refino (FAHIM *et al.*, 2010).

O petróleo é formado por centenas de compostos químicos e torna-se praticamente impossível purificá-lo em componentes puros ou em misturas de composição conhecida. O óleo cru é usualmente separado em frações, de acordo com a faixa de ebulição dos seus compostos. Os principais grupos de componentes do petróleo são

os hidrocarbonetos saturados (presentes em maior número), os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos (THOMAS, 2001).

A Tabela 2 apresenta as frações típicas do petróleo, suas respectivas temperatura de ebulição, composição aproximada e seu principal uso.

Tabela 2 - Frações de destilação típicas do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	-	C ₁ -C ₂	Gás combustível
Gás liquefeito de petróleo – GLP	Até 40	C ₃ -C ₄	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40-115	C ₅ -C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente
Nafta	115-175	C ₈ -C ₁₀	Solvente
Querosene	175-235	C ₁₁ -C ₁₂	Iluminação, combustível de aviões a jato
Gasóleo leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305-400	C ₁₈ -C ₂₅	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400-510	C ₃₈₊	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510		Asfalto, piche, impermeabilizantes

Fonte: THOMAS (2001), p. 5.

3.3.2 Classificação do petróleo

Existe certa dificuldade na classificação do óleo cru, devido a sua procedência ser diversas e assim possuir propriedades consideravelmente variáveis. De acordo com Kalichevsky e Stagner (1942) apud Monte (2001) há três divisões geralmente aceitas na classificação de petróleos crus, baseadas primeiramente na quantidade relativa de graxas parafínicas e asfalto: base asfáltica, base mista e base parafínica.

Os petróleos de base asfáltica possuem em maior quantidade compostos que entram na composição do asfalto e quase nenhuma parafina; o petróleo de base mista contém tanto graxas de asfalto quanto de parafina; já o petróleo parafínico possuem, em sua maior parte, graxas parafínicas e praticamente nenhum asfalto. Tal classificação é deficiente, pois leva em consideração apenas algumas

substâncias presentes e estas não indicam necessariamente a natureza de outros constituintes importantes (MONTE, 2001 apud KALICHEVSKY; STAGNER, 1942).

Thomas (2001) já faz outro tipo de classificação, dividindo os óleos crus em óleos parafínicos, parafínicos-naftênicos, naftênicos, aromáticos intermediários, aromáticos-naftênicos e aromáticos-asfálticos. Os óleos parafínicos compreendem os óleos leves, fluidos, de densidade inferior a $0,85 \text{ g cm}^{-3}$, teor de resinas e asfaltenos menor que 10% e viscosidade baixa na maioria dos casos. Os óleos parafínicos-naftênicos apresentam teor de resinas e asfaltenos entre 5 a 15%, baixo teor de enxofre e teor de naftênicos entre 25 e 40%. A densidade e viscosidade apresentam valores maiores que os parafínicos. Os óleos naftênicos apresentam baixo teor de enxofre e se originam a partir da alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafínicos-naftênicos. Os aromáticos intermediários são óleos pesados, contém de 10 a 30% de asfaltenos e resinas e teor de enxofre menor que 1%. Os aromáticos-naftênicos são derivados dos óleos parafínicos e parafínicos-naftênicos, podem conter teor de resinas e asfaltenos superior a 25% e de enxofre entre 0,4 e 1%. E, por fim, os óleos aromáticos-asfálticos que são pesados, viscosos e resultantes das alterações dos óleos aromáticos intermediários. Seu teor de asfaleno e resinas é elevado e o teor de enxofre varia entre 1 e 9%.

3.4 Combustíveis alternativos

Com a possível escassez das reservas e o aumento da emissão de gases poluentes produzidos pela queima do petróleo, os combustíveis alternativos passam a ganhar maior importância no cenário mundial (ANEEL, 2008).

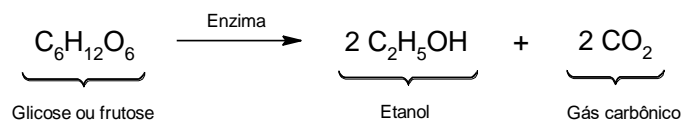
Neste sentido, a biomassa entra como uma alternativa viável a substituição dos derivados de petróleo. Diversas técnicas são empregadas na transformação da biomassa em material combustível e cada uma dá origem a um determinado derivado. Exemplos dessas técnicas são a combustão direta para geração de calor; a pirólise ou craqueamento, mais simples e antigo processo de conversão de um combustível em outro de melhor conteúdo energético; a gaseificação, onde há a transformação de combustível sólido ou líquido em gás; a digestão anaeróbica, processo de decomposição do material pela ação de bactérias; a fermentação, onde

açúcares de vegetais são convertidos em álcool e por fim, a transesterificação, reação entre óleos vegetais e derivados de álcoois que apresentam como produto final um éster (ANEEL, 2008).

Dentre os combustíveis que podem ser gerados a partir da biomassa incluem-se os biocombustíveis e os combustíveis sintéticos (FARIAS, 2010).

Os biocombustíveis podem ser definidos como qualquer substância de origem vegetal ou animal capaz de sofrer combustão com liberação de energia. Além de serem uma fonte renovável de energia, apresentam redução da emissão de poluentes para a atmosfera colaborando com ao combate ao efeito estufa. (PNPB, 2011). Os principais biocombustíveis são o etanol e o biodiesel. O etanol é produzido a partir da fermentação dos açúcares dos vegetais (cana-de-açúcar, beterraba, milho, entre outros) pela ação de microrganismos (ANEEL, 2008), como pode ser observado na Figura 2.

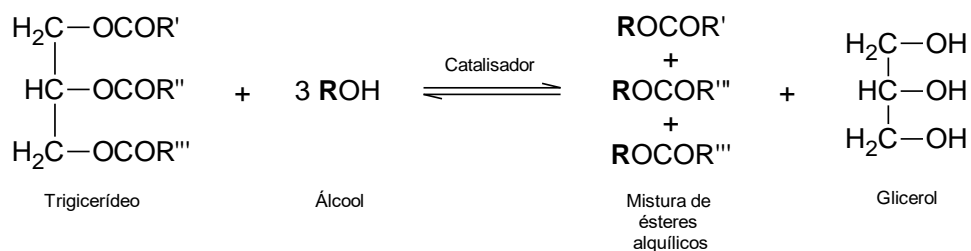
Figura 2 - Reação química de fermentação de açúcares para obtenção do etanol.



Fonte: FELTRE (2005).

O biodiesel é obtido através do processo de transesterificação (Figura 3), utilizando-se diferentes espécies de óleos vegetais ou gordura animal (RICACZESKI *et al.*, 2006).

Figura 3 - Reação química de transesterificação de triglicerídeo para obtenção de biodiesel.



Fonte: RICACZESKI *et al.* (2006).

Cada espécie de óleo dará origem a um combustível que deverá atender às especificações estabelecidas pela Resolução ANP n° 7/2008. O uso de mais de uma espécie para a produção do biodiesel também é possível, agregando propriedades positivas ao produto final (ANP, 2011).

O óleo diesel comercializado no Brasil, desde janeiro de 2010, contém 5% de biodiesel, percentual obrigatório e de contínua elevação. Tal regra foi estabelecida com o intuito de fomentar e aumentar a produção deste insumo, diminuindo assim a utilização do derivado fóssil (FARIAS, 2010). Além da diminuição da dependência do óleo diesel e conseqüente redução da importação desse combustível, a ampliação da produção e do mercado do biodiesel beneficia milhares de famílias, incrementando economias locais e regionais e acarretando um efeito positivo ao meio ambiente ao reduzir as principais emissões veiculares (PNPB, 2011).

Dentre os diversos significados dados aos combustíveis sintéticos, a Administração de Informação de Energia (EIA) classifica-os como combustíveis produzidos a partir de carvão, gás natural ou biomassa por meio da conversão química da matéria-prima em produtos sintéticos brutos ou líquidos. Já para a Agência Internacional de Energia (IEA), o combustível sintético é classificado como qualquer combustível líquido produzido a partir de carvão ou gás natural. Para Speight (2008), os combustíveis sintéticos incluem também os combustíveis derivados de plantas, plásticos, madeira e dejetos de aterro. Atualmente os biocombustíveis também entram nessa classificação. Os combustíveis sintéticos são produzidos através de diversos processos, geralmente envolvendo conversão térmica tais como: decomposição térmica, gaseificação e o processo Fisher-Tropsch. Um exemplo de processo de obtenção de combustíveis sintéticos por decomposição térmica é a pirólise (ou craqueamento) que será abordado no item 3.9 desta dissertação.

3.5 A catálise

O conceito de catálise química foi introduzido pelo pesquisador sueco Jöns Jacob Berzelius que, unindo observações de químicos anteriores, sugeriu que pequenas quantidades de uma fonte externa, denominada catalítico, poderia afetar

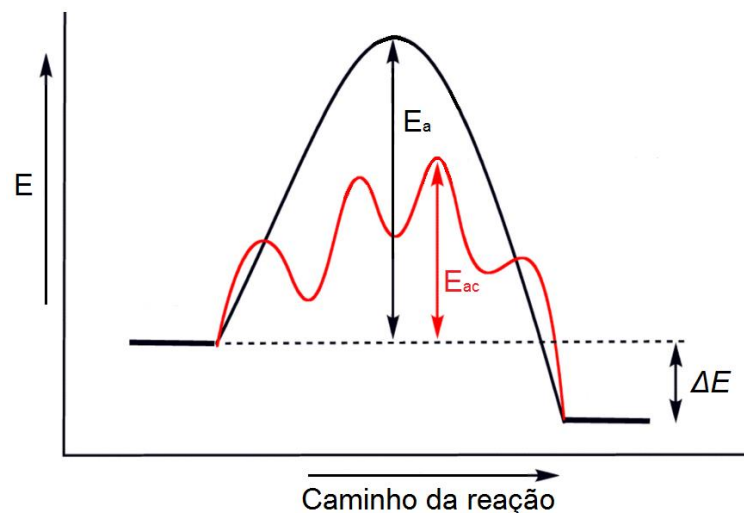
significativamente o curso de uma reação química. Pesquisas posteriores realizadas por Wilhelm Ostwald ampliaram a definição dada por Berzelius, propondo que o catalítico, chamado agora de catalisador, seria uma substância que acelerava a velocidade das reações químicas sem ser consumida (FOGLER, 2004).

Atualmente, a catálise é denominada como a ocorrência, estudo e utilização de catalisadores e processos catalíticos. E já se sabe também que um catalisador pode acelerar ou retardar a formação de um determinado produto sem que o equilíbrio da reação seja afetado (ATKINS & PAULA, 2006; FOGLER, 2004).

Uma reação catalisada geralmente envolve mais processos e é mais complexa que uma reação não catalisada. Entretanto, independentemente do número de etapas, as reações catalisadas se processam com menor energia de ativação, sendo mais estáveis e ocorrendo mais facilmente (VOLLHARDT & SCHORE, 2009).

A Figura 4 representa um diagrama de energia potencial comparando uma reação não catalisada com uma reação catalisada:

Figura 4 - Diagrama de energia potencial comparando uma reação catalisada (E_{ac}) e uma reação não catalisada (E_a).



Fonte: VOLLHARDT & SCHORE (2009).

Considerada uma das mais importantes tecnologias do mundo, a catálise está presente em mais de 85% de todos os processos industriais de transformações

químicas, além de contribuir para os novos desafios do mundo moderno, como a obtenção de novas fontes de energia renováveis e combustíveis mais limpos, a síntese de produtos naturais e a obtenção de novos fármacos e defensivos agrícolas (IGLEZAKIS & POUPOULOS, 2006; DUPONT, 2002; SANTOS & LAGO, 2007).

3.5.1 Os catalisadores

O desenvolvimento e utilização de catalisadores são peças fundamentais na busca constante de novas formas de aumento do rendimento e da seletividade de produtos a partir de reações químicas (FOGLER, 2004).

Embora um catalisador não seja consumido durante a reação, participa ativamente da mesma através da formação de espécies reativas intermediárias, a partir das quais é regenerado. Deste modo, apenas uma pequena porção de um catalisador é necessária para que haja a conversão de uma grande quantidade de reagente. (VOLLHARDT & SCHORE, 2009).

Os catalisadores modificam a cinética de uma reação e não sua reação global. Todos eles sofrem alterações na atividade catalítica ao longo de sua vida útil, perdendo atividade química com o tempo, fenômeno conhecido como desativação (FOGLER, 2004).

Existem duas classificações principais para os catalisadores: eles podem ser ácidos ou básicos de acordo com seu mecanismo de atuação; ou homogêneos e heterogêneos de acordo com a fase em que se apresentam (VOLLHARDT & SCHORE, 2009).

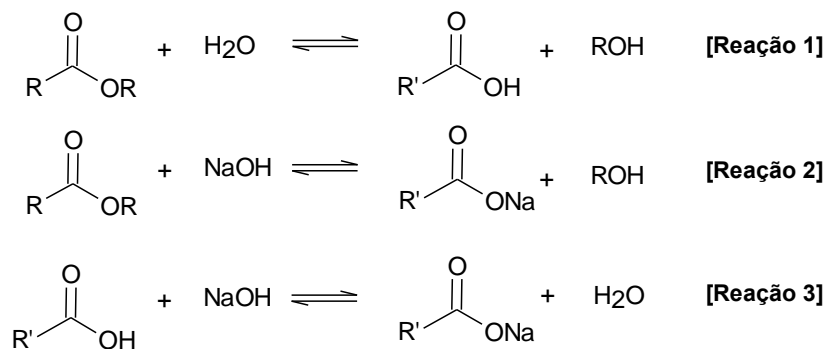
3.5.2 Catálise homogênea

Define-se catálise homogênea como sendo aquela que ocorre quando reagentes e catalisador se encontram em uma mesma fase do sistema reacional, podendo ser ela gasosa ou líquida. Já os produtos podem se encontrar em fases diferentes. Nessa catálise quase todas as moléculas do catalisador são utilizadas no processo;

ela pode apresentar alta seletividade e os parâmetros reacionais como temperatura e pressão podem ser facilmente controlados. Porém há uma certa dificuldade no processo de separação e recuperação do catalisador, sendo que este pode contaminar o produto final, juntamente com alguns resíduos gerados na reação, o que pode elevar os custos do processo (RUSSEL, 1994).

Na produção de biodiesel, a transesterificação promovida pela catálise homogênea é a mais difundida, pois ocorre em condições mais amenas de temperatura, em tempo reacional menor e com alto rendimento. No entanto, a necessidade de etapas adicionais para purificação do catalisador é um inconveniente. Além disso, óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos tendem a formar sabão no processo de transesterificação por catálise homogênea em meio básico, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação de glicerídeos e/ou de ésteres monoalquílicos formados (Figura 5). Tais reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador, dificultando o processo de separação do glicerol e purificação do biodiesel e diminuindo o rendimento da transesterificação (MEHER *et al.*, 2006; SCHUCHARDT *et al.*, 1998; FREEDMAN *et al.*, 1984).

Figura 5 - Reações secundárias que podem ocorrer no processo de transesterificação de óleos vegetais.



Legenda: (1) Hidrólise; (2) Saponificação; (3) Neutralização de ácidos graxos livres.
 Fonte: SCHUCHARDT *et al.* (1998).

Os catalisadores homogêneos mais frequentemente usados são os alcóxidos e hidróxidos alcalinos. Estes catalisadores promovem a catálise ácida e costumam ser mais baratos que outros tipos de catalisadores, como as zeólitas, mas possuem uma vida útil menor e tendem a formar emulsões (PINTO *et al.*, 2005).

3.5.3 Catálise heterogênea

Nas reações que ocorrem via catálise heterogêneas, o catalisador, os reagentes e os produtos da reação se encontram em fases diferentes. Neste tipo de catálise, a reação ocorre na interface formada entre as fases e a velocidade do processo está relacionada à superfície de contato (FOGLER, 2004).

A interação entre os reagentes e o catalisador é denominada adsorção e esse fenômeno pode ser classificado como: adsorção física, quando as moléculas não são modificadas quimicamente e as forças de atração predominantes são fracas; e adsorção química, quando ocorre modificação química nos compostos envolvidos devido o rompimento e/ou formação de ligações. A adsorção química é a condição necessária para que ocorra a catálise heterogênea (ATKINS & PAULA, 2006).

A catálise heterogênea ganhou destaque entre os pesquisadores quando tornou possível solucionar, em partes, os problemas encontrados na catálise homogênea, como a maior facilidade de separação do catalisador do meio reacional, reduzindo os custos e os processos de corrosão. Porém há uma certa dificuldade no controle da temperatura de reações muito exotérmicas e limitações na transferência de massa dos reagentes e produtos, tanto na interface das partículas como dentro dos poros do catalisador (DELANNAY, 1984).

Os catalisadores heterogêneos podem ser divididos em dois grandes grupos: os catalisadores mássicos, constituídos por aglomerados de grãos da fase ativa pura; e os catalisadores suportados, cuja natureza da superfície ativa das partículas possui constituição química diferente do interior ou suporte que pode ser ativo ou inativo do ponto de vista catalítico (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

Dentre as vantagens da catalise heterogênea destacam-se: a utilização de reatores mais simples, a maior resistência, estabilidade e facilidade de regeneração dos catalisadores e a minimização de etapas de purificação. Características essas que atendem de forma relevante boa parte das exigências para que um catalisador seja considerado ótimo industrialmente (FOGLER, 2004).

Outras vantagens do uso de catalisadores heterogêneos são a menor quantidade utilizada, a velocidade relativamente baixa da reação catalítica e seu potencial para promover métodos de síntese mais sustentáveis do ponto de vista ambiental e com redução dos custos de produção (XIE *et al.*, 2006).

3.6 Aplicações do óxido de cobalto

O cobalto é um elemento pouco abundante na crosta terrestre, assim como os elementos de seu grupo na tabela periódica. Existem diferentes minérios contendo cobalto e estes estão sempre associados a minérios de níquel (Ni), frequentemente com minérios de cobre (Cu) e em menores vezes com minério de chumbo (Pb). O cobalto é obtido como subproduto do processo de extração desses outros metais e cerca de um terço dele é usado na forma de importantes ligas de alta temperatura com o aço. Essas ligas são usadas na produção de turbinas a jato e na fabricação de ferramentas de corte. Outro um terço do metal obtido é empregado na fabricação de pigmentos nas indústrias de cerâmica, vidros e tintas. Por ser um elemento ferromagnético, podendo ser magnetizado de forma permanente, um quinto de sua produção se destina a obtenção de ligas magnéticas. Pequenas quantidades de sais de Co são utilizadas para acelerar a secagem de tinta e óleos. Além de ser um constituinte essencial dos solos férteis e estar presentes em algumas enzimas e na vitamina B12. O isótopo radioativo artificial ^{60}Co é usado no tratamento radioterápico de tumores cancerígenos (LEE, 1999).

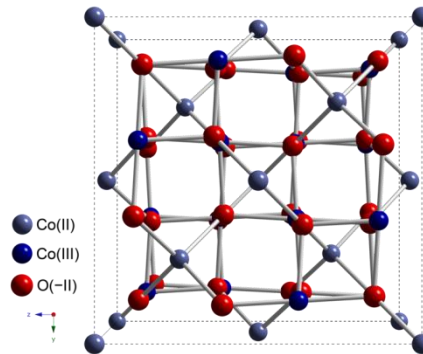
Existem relatados na literatura cinco tipos de óxidos de cobalto diferentes: dióxido de cobalto (CoO_2), óxido cobáltico (Co_2O_3), óxido-hidróxido de cobalto [$\text{CoO}(\text{OH})$], tetróxido de cobalto (Co_3O_4) e óxido de cobalto (CoO). O óxido misto (Co_3O_4) e o óxido divalente (CoO) apresentam-se mais estáveis que os demais. Já os óxidos com estado de oxidação maior do que três apresentam uma considerável instabilidade em condições ambientais (HELI & YAEGARI, 2010; TANG *et al.*, 2008).

Dentre os óxidos de cobalto, o Co_3O_4 com estrutura em espinélio se apresenta com características promissoras para aplicação em processos catalíticos, armazenamento de energia e sensores de gases. Nessa estrutura os íons Co^{2+} de

alto spin (mais volumosos) ocupam os interstícios tetraédricos e os íons Co^{3+} de baixo spin, ocupam os sítios octaédricos (YANG *et al.*, 2010; LEE, 1996).

A Figura 6 apresenta um modelo para essa estrutura.

Figura 6 - Estrutura espinélio do óxido de cobalto misto, Co_3O_4 .



Fonte: KWANG *et al.* (2006).

A ampla gama de aplicações do cobalto faz com que ele esteja presente em diversas áreas científicas e tecnológicas. Recentemente Zhu *et al.* (2015) sintetizaram partículas ocas do tipo ouriço a base de CoO e Co_3O_4 para uso como anodo de baterias íon-lítio. Jagdale *et al.* (2013) desenvolveram e analisaram a capacidade supercapacitiva de filmes finos a base do óxido misto. Já Sadeqzadeh *et al.* (2011) avaliaram o desempenho catalítico de espécies ativas de um catalisador de Co_3O_4 sob várias condições de síntese Fischer-Tropsch.

No desenvolvimento de catalisadores de óxido de cobalto, tradicionalmente, utiliza-se decomposição térmica de sais de cobalto em atmosfera oxidante e temperaturas entre 250-900°C. Sendo esses compostos também sintetizados por pulverização, imobilização em pó, eletrodeposição, técnica do sol-gel e processo de imersão (JANG *et al.*, 1998; HELI & YAEGARI, 2010; YANG *et al.*, 2011; FAN *et al.*, 2007).

Os catalisadores de óxido de cobalto suportados são constituídos pelo óxido metálico, denominado fase ativa, depositado sobre a superfície de um substrato, denominado suporte. Apresentam atividade para diversas reações e suas variáveis de síntese, tais como, sais utilizados, temperatura de calcinação, teor do metal da

fase ativa e suporte têm sido objetos de muitos estudos (JI *et al.*, 2000; RIVA *et al.*, 2000).

3.7 Recuperação de cobalto de bateria íon-lítio de celulares

Proporcionalmente à crescente demanda por equipamentos portáteis, cresce também o descarte das baterias destes, e uma das que mais se destacam atualmente são as baterias do tipo íon-lítio (PAULINO *et al.*, 2008.)

As baterias íon-lítio são classificadas em dois tipos: as primárias, conhecidas popularmente como pilha, que usam lítio metálico como catodo e as secundárias, ou recarregáveis, que ao invés do lítio metálico é empregado íon-lítio, Li^+ , que estão presentes no eletrólito na forma de sais dissolvidos; no catodo, em sua maioria, na forma de um óxido misto, LiCoO_2 , e no anodo, intercalado na estrutura de grafite como LiC_y , tendo y variando entre 1 e 6. O catodo e anodo são separados por uma lâmina polimérica (BUSNARDO, *et al.*, 2007; CALGARO *et al.*, 2012).

As baterias de íons-lítio são fontes riquíssimas de metais com elevado valor comercial, sendo o cobalto o mais valioso. Cerca de 5 a 20% das baterias íon-lítio são compostas por cobalto (LEE & RHEE, 2003).

Atualmente, utilizam-se em alguns países do mundo, duas rotas de reciclagem e recuperação de metais de baterias: a rota hidrometalúrgica e a rota pirometalúrgica (BERNARDES *et al.*, 2003). A rota pirometalúrgica é utilizada para a remoção de mercúrio, bem como de outros materiais como papéis e plásticos. Já para a remoção do cobalto, bem como dos demais materiais presentes utiliza-se a rota hidrometalúrgica. A hidrometalurgia, processo relativamente mais recente que a pirometalurgia, baseia-se em um conjunto de operações realizadas em meio aquoso, onde a recuperação dos metais é realizada via lixiviação ácida ou básica (TAKAHASHI *et al.*, 2008).

A lixiviação é um processo de extração pelo qual uma substância presente em um componente sólido sofre dissolução em um meio líquido. A escolha do agente lixiviante dependerá enormemente da solubilidade do material de interesse na

solução resultante. Processos de reciclagem de baterias íon-lítio encontrados na literatura e realizados em laboratório empregam lixiviação com ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido nítrico. Frequentemente peróxido de hidrogênio é adicionado, para conversão do cobalto ao estado 2^+ e posterior recuperação eletroquímica, por precipitação ou por extração com solvente (CONTESTABILE *et al.*, 2001; LEE & RHEE, 2003; NAN *et al.*, 2005).

Para ensaios com ácido nítrico (HNO_3), Lee e Rhee (2002) apud Takahashi *et al.* (2008), observaram que o aumento da temperatura também afeta o processo de lixiviação. Uma elevação de 25°C para 50°C proporciona uma dissolução de cobalto de aproximadamente 99%. Utilizando-se a lixiviação ácida como método de recuperação dos metais presentes nas baterias, eles concluíram também que quanto maior a concentração do ácido empregado, maior a extração do cobalto e do lítio.

3.8 Suportes catalíticos

Suportes são materiais que sustentam a parte ativa de um catalisador. Eles fornecem uma área superficial maior para a fase ativa, aumentando sua atividade catalítica e fornecendo uma superfície com melhor atividade e com uma menor quantidade de material (FOGLER, 2004).

Os suportes afetam, dentre outras propriedades do catalisador, o tempo de vida, a seletividade e a sensibilidade ao envenenamento. Eles melhoram a atividade, acarretando o aumento à acessibilidade da superfície ativa, e a estabilidade da mesma, preservando os cristais da fase ativa para que não venham sofrer sinterização. Facilitam a transferência de calor em reações fortemente exotérmicas e em alguns casos, a interação entre a fase ativa e o suporte resulta na formação de compostos superficiais com efeitos catalíticos mais eficientes que o próprio material ativo (CIOLA, 1981; ERTL *et al.*, 2008).

3.8.1 Incorporação da fase ativa ao suporte

Existem diferentes métodos de distribuição da fase ativa de um catalisador sobre a superfície do suporte. Dentre eles estão os métodos por impregnação, precipitação e outros com aplicação mais limitada devido às dificuldades no preparo, como fusão térmica, reação química e a evaporação de metais (ERTL *et al.*, 2008).

A preparação de catalisadores sólidos com propriedades pré-definidas envolve diversas operações unitárias que influenciarão nas características do produto final. Nos catalisadores suportados a técnica mais utilizada é a da impregnação (FIGUEIREDO, 1989).

A técnica de impregnação consiste na deposição da espécie ativa do catalisador na superfície do suporte. (REGALBUTO, 2007). Em sua forma mais simples, as etapas para o processo de impregnação são:

- (1) Ativação do suporte;
- (2) Contato entre a solução de impregnação, aonde se encontra o material ativo, e o suporte;
- (3) Remoção do excesso da solução por filtragem;
- (4) Secagem e
- (5) Calcinação.

Dentre essas etapas, frequentemente é necessário acrescentar uma etapa de precipitação e/ou lavagem antes ou depois da secagem (ERTL *et al.*, 2008).

A ativação do suporte deve ser realizada antes deste entrar em contato com a solução de impregnação. Nesta etapa ocorre a remoção da água adsorvida fisicamente ao substrato por secagem. Se o tempo de contato entre suporte e solução de impregnação for pequeno, esta etapa se torna desnecessária (REGALBUTO, 2007).

Na impregnação em fase líquida, as espécies cataliticamente ativas na solução são transportadas por capilaridade ou efeito difusionais para o interior do suporte. Esse método pode conduzir a diferentes perfis de impregnação e desse modo, acarretar diferentes comportamentos catalíticos (HUANG & SCHWARZ, 1987).

De acordo com o tipo de suporte, podem-se realizar dois tipos de impregnação: a umidade incipiente ou impregnação capilar e a impregnação por mergulho. A umidade incipiente é indicada em processos aonde o suporte apresenta baixa capacidade de adsorção do precursor do metal. Nela é utilizada apenas a quantidade de solução suficiente para preencher o volume dos poros do suporte. Na impregnação por mergulho os precursores interagem com o suporte e o transporte do material só ocorre por difusão (HUANG & SCHWARZ, 1987).

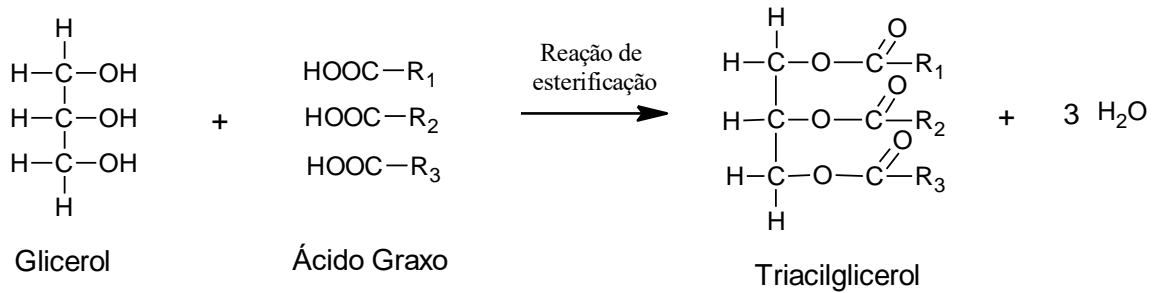
Um excesso de solução de impregnação é geralmente usado. A remoção desse excesso é feita por meio de um processo de filtração ou decantação. O produto resultante passa por um processo de secagem a uma temperatura de aproximadamente 100°C. Como na impregnação, a secagem, seja em regime de velocidade constante ou decrescente também conduz a diferentes perfis catalíticos (KOMIYAMA *et al.*, 1980).

3.9 Craqueamento térmico e termocatalítico de óleos vegetais

Óleos de origem vegetal são substâncias líquidas a temperatura ambiente, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. Eles são constituídos principalmente por triacilgliceróis, resultante da combinação de três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (ARAÚJO, 2011).

As estruturas para o triacilglicerol, o glicerol e o ácido graxo estão apresentadas na Figura 7.

Figura 7 - Estrutura química do triacilglicerol, éster de glicerol que contém três ácidos graxos.



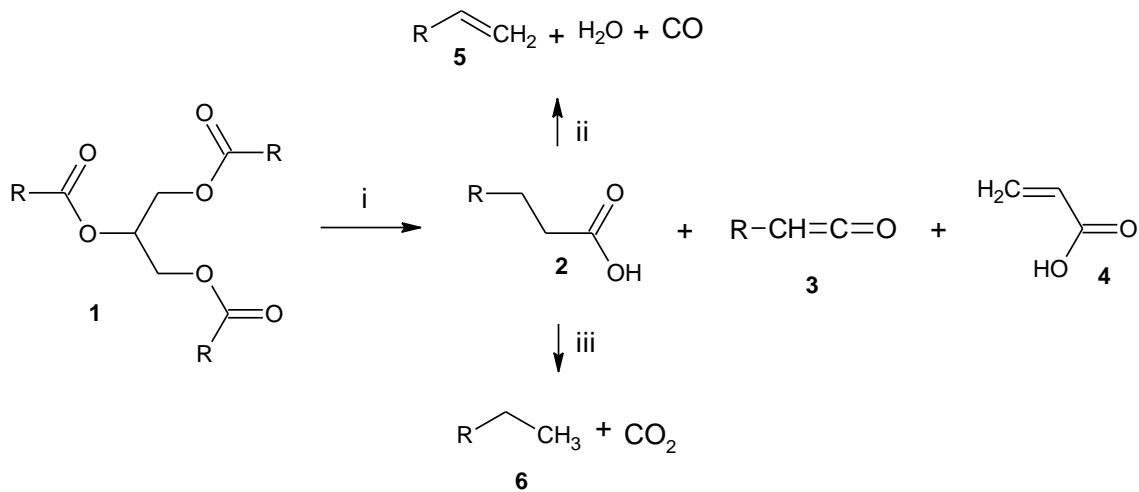
Fonte: ARAÚJO (2011).

O craqueamento térmico ou pirólise de óleo vegetais consiste na quebra de moléculas a temperaturas acima de 350°C gerando como produto diversos tipos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados (SUAREZ *et al.*, 2007). Estes produtos se apresentam em quatro fases distintas: gasosa, líquida orgânica, aquosa e coque. A composição das fases gasosa e líquida orgânica, de maior interesse econômico, são bem variáveis e dependentes das condições do processo. A fase gasosa é composta por monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos leves. O líquido orgânico é constituído por frações de combustíveis com propriedades físicas e químicas semelhantes aos derivados do petróleo: gasolina, querosene e diesel (IDEM *et al.*, 1997; TWAIQ *et al.*, 2004). O tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos formados dependerão da estrutura dos triglicerídeos utilizados e das reações posteriores ao craqueamento (SUAREZ *et al.*, 2007).

Nas pirólise, os triglicerídeos são decompostos em ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos. Cetenos e acroleína, por serem mais instáveis que os ácidos carboxílicos, são facilmente decompostos em hidrocarbonetos, ésteres e ácidos carboxílicos. Posteriormente, os ácidos carboxílicos sofrem decomposição térmica por descarboxilação ou por descarboxilação. Na descarboxilação há a formação de água, monóxido de carbono (CO) e um hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal. Já na descaboxilação são gerados dióxido de carbono (CO₂) e um hidrocarboneto, sem novas insaturações (GUSMÃO *et al.*, 1989).

A Figura 8 mostra o craqueamento térmico ou pirólise de um triglicerídeo.

Figura 8 - Craqueamento ou pirólise de triglicerídeo.



Legenda: (1) Triacilglierídeo; (2) ácido carboxílico; (3) cetenos; (4) acroleína; (5) hidrocarboneto com instauração terminal e (6) hidrocarboneto sem instauração terminal. As equações não estão balanceadas. Os grupos R podem ser diferentes em cada caso.

Fonte: Adaptada de GUSMÃO *et al.* (1989)

Apesar de aparentemente simples, o craqueamento térmico apresenta grande desvantagem: a formação de compostos oxigenados que tornam o produto final levemente ácido. Quando realizado na presença de um catalisador, esses produtos podem ser eliminados, além de poder tornar o processo mais seletivo, o que pode induzir a um maior rendimento dos produtos de interesse (IDEM *et al.*, 1996).

Diferentes tipos de catalisadores utilizados em craqueamento encontram-se descritos na literatura. Dentre eles, óxidos metálicos, alumina e sílica, zeólitas, materiais mesoporosos e compósitos (QUIRINO, 2006; IDEM *et al.*, 1997; CHEW E BATHIA, 2009; TWAIQ *et al.*, 2004).

De acordo com IDEM *et al.* (1997), os catalisadores só irão atuar no craqueamento secundário e nas reações de desidrogenação e aromatização. O craqueamento secundário caracteriza-se pela degradação dos ácidos produzidos na primeira etapa, denominada craqueamento primário. E é nesta degradação dos ácidos que haverá a formação dos produtos que apresentam características semelhantes às frações do petróleo.

O craqueamento secundário sucede-se em grande extensão quando ocorre na presença de catalisadores amorfos, proporcionando um aumento na conversão do

óleo, uma diminuição dos produtos oxigenados no líquido orgânico formado e a elevação da quantidade de gases se comparado à fase líquida (QUIRINO, 2006; IDEM *et al.*, 1997). Quando o catalisador utilizado no processo é um sólido cristalino, o craqueamento secundário é parcialmente inibido, tornando-se adequado à obtenção de líquidos orgânicos em detrimento da fração gasosa; favorecendo também a reação de desoxigenação (IDEM *et al.*, 1997).

4 METODOLOGIA

4.1 Considerações gerais

O catalisador desenvolvido neste trabalho possui uma fase ativa imobilizada em um suporte cerâmico. Tanto a fase ativa como o suporte catalítico escolhidos foram oriundos de reciclagem de material. Para fase ativa optou-se pelo óxido de cobalto extraído de baterias de celular descarregadas do tipo íon-lítio. Para o suporte optou-se por uma cerâmica de base alumino-silicato de alta área superficial, estabilidade térmica e química, comumente utilizadas em catalisadores automotivos.

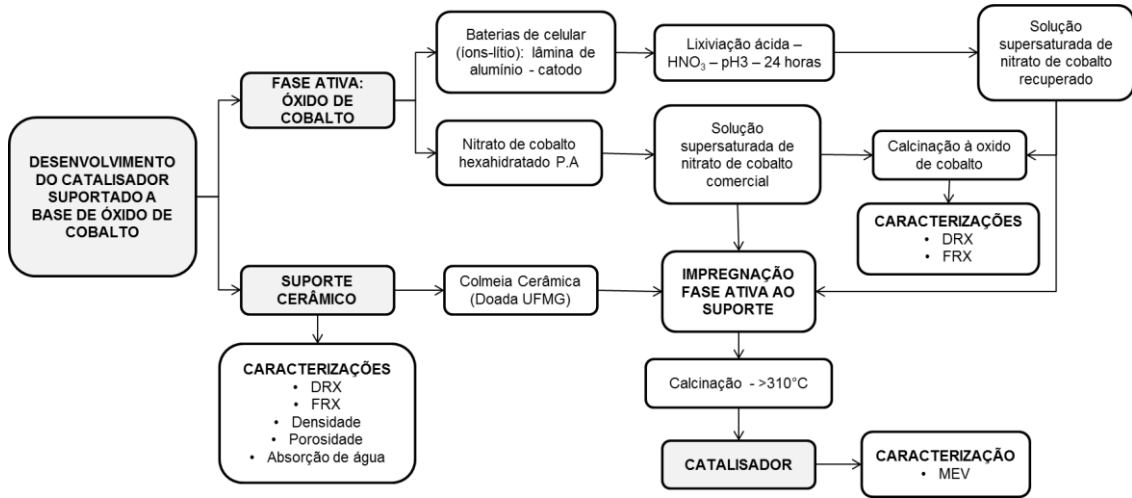
A pesquisa realizada foi de caráter experimental e dividida nas seguintes etapas:

- Etapa I: obtenção da fase ativa e do suporte utilizados no catalisador;
- Etapa II: caracterização da fase ativa e do suporte utilizados no catalisador;
- Etapa III: impregnação da fase ativa ao suporte cerâmico e avaliação morfológica do catalisador suportado;
- Etapa IV: avaliação do desempenho do catalisador na degradação térmica do óleo de soja e caracterização dos produtos de aquecimento/craqueamento e
- Etapa V: avaliação das condições de craqueamento do óleo de soja e caracterização dos produtos craqueados.

Os fluxogramas a seguir mostram de forma resumida as etapas executadas neste trabalho. Logo após, uma metodologia mais detalhada é apresentada.

A Figura 9 refere-se a um fluxograma simplificado da metodologia empregada nas etapas I, II e III.

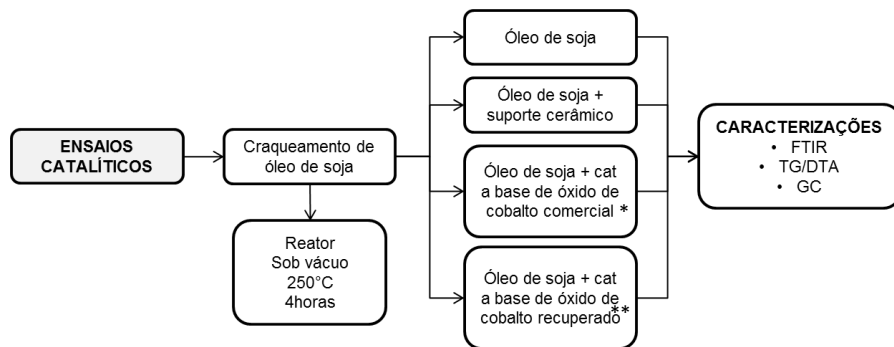
Figura 9 - Fluxograma da metodologia utilizada no preparo e caracterização do catalisador.



Fonte: autora.

A Figura 10 apresenta o fluxograma do procedimento utilizado na etapa IV.

Figura 10 - Fluxograma da metodologia utilizada na avaliação do desempenho catalítico no craqueamento do óleo de soja

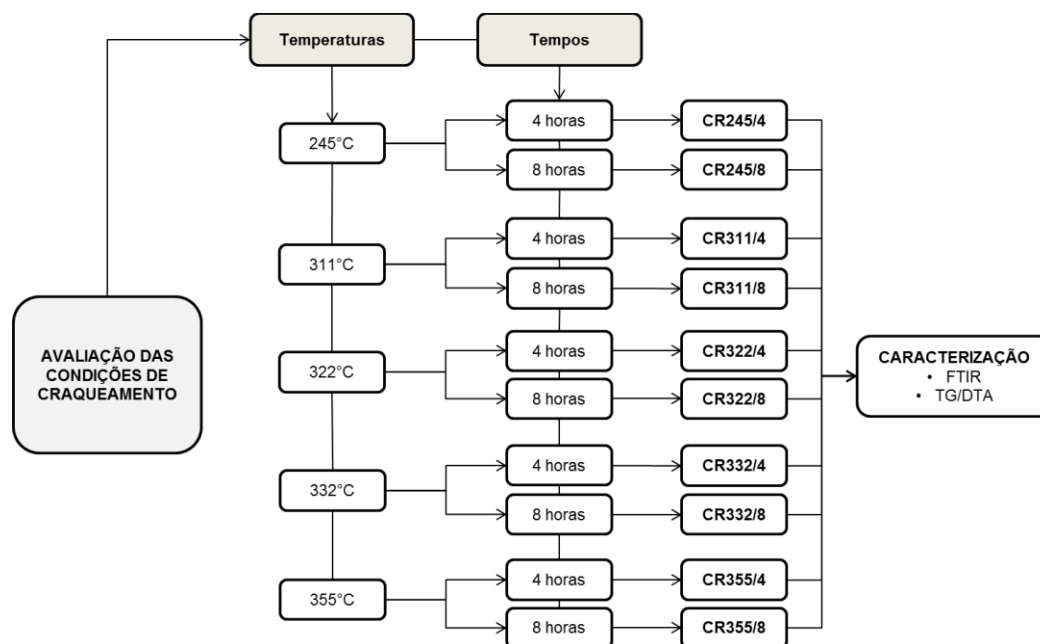


Nota: * óxido de cobalto obtido a partir da calcinação de nitrato de cobalto hexahidratado P.A.

** óxido de cobalto recuperado de baterias de celular do tipo íon-lítio. Fonte: autora.

A Figura 11 representa o fluxograma do método utilizado nas etapas V, utilizando-se apenas o catalisador a base de óxido de cobalto extraído de baterias de celular exauridas.

Figura 11 - Fluxograma da metodologia empregada na avaliação das condições experimentais de craqueamento do óleo de soja.



Fonte: autora.

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Pesquisa do Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). As caracterizações dos reagentes de partida, do suporte e do catalisador foram realizadas nos laboratórios de Caracterização de Materiais e de Cromatografia Gasosa do Departamento de Química e no laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais, todos localizados no CEFET-MG (Campus I).

4.2 Etapa I - Obtenção da fase ativa e do suporte cerâmico

4.2.1 Obtenção da fase ativa

O óxido de cobalto utilizado como fase ativa do catalisador, preparado neste trabalho, foi obtido a partir de lixiviação ácida do catodo de baterias de celulares do tipo íon-lítio descarregadas de diferentes marcas.

As baterias foram desmontadas manualmente. Os adesivos e carcaça plástica foram removidos primeiramente, a blindagem de aço foi serrada longitudinalmente e seu

interior foi deixado em uma capela sob exaustão por 24 horas para a remoção do solvente presente. A presença do solvente, mesmo que em pequenas quantidades, dificulta a separação da massa do catodo aderida à lâmina de alumínio e da massa de anodo aderida à lâmina de cobre, com risco de fragmentação das mesmas. Posteriormente à eliminação do solvente, as camadas da bateria foram desdobradas.

Sendo o cobalto o elemento foco a ser recuperado, somente o polo positivo da bateria (lâmina de alumínio e catodo - LiCoO_2) sofreu tratamento e foi caracterizado. O material de interesse então foi fracionado em pequenas porções e submetido à lixiviação com ácido nítrico a 65% da VETEC em pH 3 sob agitação e temperatura de 50°C por 24 horas em um agitador magnético C-MAG HS-7 da marca IKA[®], de acordo com a metodologia adaptada de Castillo *et al.* (2002) e Takahashi (2008). O lixiviado foi filtrado a vácuo e a solução resultante sofreu redução de volume por evaporação parcial do solvente, com a finalidade de se obter uma solução saturada do sal de cobalto lixiviado. A redução do volume ocorreu em chapa aquecedora a 100°C de mesmo modelo e marca do agitador magnético (C-MAG HS-7 da marca IKA[®]). A solução saturada foi reservada para posterior recobrimento do suporte cerâmico.

Para fins comparativos, utilizou-se também nitrato de cobalto hexahidratado P.A da marca VETEC, com teor de pureza de 98%. Preparou-se uma solução saturada desse composto para posterior impregnação do suporte cerâmico. A preparação da solução foi realizada adicionando-se nitrato de cobalto em água destilada a temperatura ambiente até que o coeficiente de solubilidade fosse atingido.

Ambos os sais de cobalto (nitrato recuperado da bateria e comercial) foram convertidos a óxido de cobalto em mufla (SPLabor, modelo SP1200) a 310°C para futura caracterização. A temperatura e tempo de conversão dos sais de nitrato foram determinados empregando-se a técnica termogravimétrica (TG/DTA).

O catalisador a base de óxido de cobalto obtido da solução de nitrato de cobalto recuperado das baterias celular e o catalisador a base de óxido de cobalto obtido da

solução de nitrato de cobalto P.A serão chamados, a partir deste item, de CSCR e CSCC, respectivamente.

4.2.2 Obtenção do suporte cerâmico

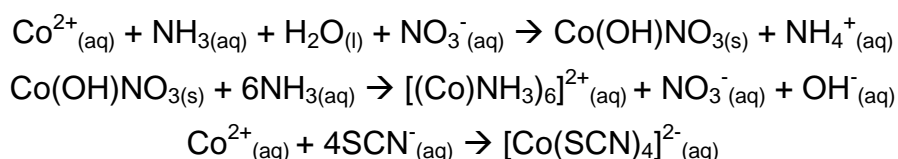
Os suportes utilizados neste projeto foram doados pelo Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Mecânica da UFMG. As peças cerâmicas foram submetidas a um tratamento térmico à temperatura de 950°C em mufla (SPLabor, modelo SP1200) por um período de 2 horas, etapa para ativação da cerâmica e limpeza de possíveis impurezas orgânicas.

4.3 Etapa II – Caracterização da fase ativa e do suporte cerâmico

O cobalto, na forma de nitrato de cobalto, resultante da lixiviação das baterias íon-lítio foi caracterizado pelo teste de Vogel. Para caracterizar a fase ativa e o suporte utilizados no catalisador desenvolvido neste projeto utilizou-se as técnicas de difração de raios-X e fluorescência de raios-X. Foram empregados também na caracterização do suporte cerâmico análises de densidade absoluta, densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente.

4.3.1 Caracterização do nitrato de cobalto resultante da lixiviação ácida

A solução obtida no item 4.2.1 (p. 42 e 43) dessa dissertação foi caracterizada por meio da Reação de Vogel, um teste qualitativo com amônia (em excesso) e tiocianato de potássio para a determinação de íons cobalto. Os íons cobalto ao reagir com a amônia formam um complexo solúvel, o hexaminocobalto (II), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, que na presença do tiocianato de potássio dá origem a um outro complexo de coloração azul, o tetratiocianocobalto (II), $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, como mostra as reações a seguir (VOGEL, 2002).



4.3.2 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas foram registrados empregando-se um equipamento SHIMATZU - Modelo XRD-7000, usando radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5453 \text{ \AA}$), tensão de 40kV, corrente de 30 mA, ângulo de varredura (2Θ) de 5° a 90° no modo passo $0,02^\circ$, com velocidade de 2° min^{-1} e integração de 0,60 s.

4.3.3 Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise química, em termos de seus óxidos constituintes, foi realizada em um equipamento de Fluorescência de Raios-x SHIMATZU Modelo EDX-720. As condições empregadas foram: atmosfera de ar e colimador de 10 mm.

4.3.4 Densidade absoluta

Para o cálculo da densidade absoluta foram medidas as massas das cerâmicas em balança analítica juntamente com seus volumes. A densidade absoluta foi calculada a partir da equação (1):

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1)$$

Onde: ρ : densidade (Kg/m^3); m : massa da amostra (Kg) e v : volume da amostra (m^3).

4.3.5 Densidade aparente

A determinação da densidade aparente das peças cerâmicas foi realizada utilizando um equipamento cujo método de medida se baseia no empuxo que a peça experimenta quando imersa em água, utilizando o princípio de Arquimedes. O aparelho utilizado consistia em um recipiente contendo água, uma balança analítica digital, uma haste e um elástico que tinha como função a imersão da peça.

Em um primeiro momento, as amostras foram pesadas e os dados foram devidamente anotados. A seguir, o recipiente contendo água foi colocado sobre a

balança e sua massa foi descontada (tara). Então, os corpos-de-prova foram imersos, gerando uma massa, que também foi anotada. Deste modo, calcular a densidade aparente da peça, utilizando-se a expressão (2):

$$D_{ap} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_{H_2O} \quad (2)$$

Onde: D_{ap} : densidade aparente (Kg/m^3); M_s : massa da amostra seca (Kg); M_u : massa da amostra úmida (Kg); M_i : massa da amostra sob imersão (Kg); ρ_{H_2O} : 1000 Kg/m^3 .

4.3.6 Absorção de água

As amostras também foram submetidas ao ensaio de absorção de água baseado na norma ISO 10545-3, que consiste em pesar as peças já aquecidas e deixá-las em banho de água fervente (100°C) por 2 horas. Ao término deste tempo, o aquecimento foi interrompido e as mesmas ficaram resfriando durante 4 horas. As amostras então foram retiradas uma a uma, secas superficialmente e pesadas novamente. O cálculo para os valores de absorção de água foi feito pela expressão (3):

$$A.A = \frac{M_{final} - M_{inicial}}{M_{inicial}} \times 100\% \quad (3)$$

Onde: A.A.: absorção de água (%); M_{final} : massa das amostras úmidas (Kg); $M_{inicial}$: massa das amostras secas (Kg).

4.3.7 Porosidade aparente

A porosidade aparente é definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra. Sua medição é feita pelo método gravimétrico, segundo a expressão (4):

$$P_a = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100\% \quad (4)$$

Onde: P_a : Porosidade aparente (%); M_U : Massa da amostra úmida (Kg); M_S : Massa da amostra seca (Kg); M_I : Massa da amostra imersa (Kg).

4.4 Etapa III – Impregnação da fase ativa ao suporte cerâmico e avaliação morfológica do catalisador suportado

4.4.1 Impregnação da fase ativa ao suporte cerâmico

A metodologia para impregnação do suporte foi baseada no método de La Osa *et al.* (2010).

Para determinação dos parâmetros para impregnação e ativação da fase ativa do catalisador no suporte (tempo e temperatura de decomposição do nitrato de cobalto a óxido de cobalto), primeiramente realizou-se uma análise termogravimétrica (TG/DTA) do nitrato de cobalto (II) hexahidratado da marca VETEC.

Na impregnação do suporte cerâmico com a solução saturada de nitrato de cobalto obtida pela lixiviação do catodo das baterias de celular, foram realizadas 8 deposições consecutivas para se obter aproximadamente 15% em peso de cobalto no catalisador final. Entre cada deposição, a cerâmica impregnada foi seca em estufa da marca Heratherm, modelo OGS180, a 100°C. Após as impregnações e secagens, o catalisador foi obtido por calcinação do suporte cerâmico em mufla da SPLabor, modelo SP1200, a uma temperatura de 310°C durante 1 hora, etapa denominada de ativação do catalisador.

Na impregnação do suporte com uma solução saturada de nitrato de cobalto comercial da marca VETEC, preparada em laboratório, foi realizado apenas 1 deposição sobre o substrato cerâmico, o que permitiu obter os mesmos 15% (obtidos no procedimento apresentado anteriormente nesse item) em peso de cobalto no catalisador. A cerâmica impregnada foi seca na estufa a 100°C e logo após calcinada em mufla a temperatura de 310°C, no período de 1 hora.

Para a caracterização do CSCR utilizou-se microscopia eletrônica de varredura.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia foi realizada em equipamento da marca HITASHI, modelo TM-3000. Foram feitas imagens com ampliações de 50x, 200x, 600x e 1000x.

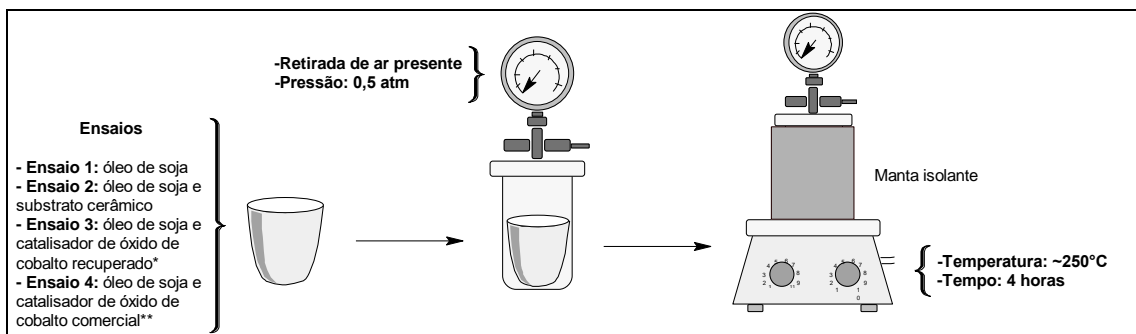
4.5 Etapa IV - Avaliação do desempenho do catalisador por meio da degradação térmica do óleo de soja

Para avaliação do desempenho do CSCR optou-se por analisar o craqueamento de óleo de soja comercial.

O óleo de soja empregado em todos os ensaios foi da marca Lisa (tipo 1), pertencente ao lote LO2U, com data de fabricação de 14/02/2014 e validade de 13/08/2014.

Nesta avaliação foram realizados 4 ensaios, todos seguindo o procedimento esquematizado na Figura 12.

Figura 12 - Esquematização da metodologia utilizada na avaliação de desempenho do catalisador



Nota: *óxido obtido a partir da calcinação do nitrato de cobalto recuperado das baterias de celular
**óxido obtido a partir da calcinação do nitrato de cobalto P.A comercial. Em todos os ensaios utilizou-se 50 mL de óleo de soja. Fonte: autora.

No ensaio 1, utilizou-se 50 mL de óleo de soja puro. No ensaio 2, 50 mL de óleo de soja juntamente com o substrato cerâmico. No ensaio 3, 50 mL de óleo de soja acrescido do CSCR. E no ensaio 4 os mesmos 50 mL de óleo de soja, utilizando-se desta vez o CSCC.

Óleo de soja puro (ensaio 1) ou óleo de soja acrescido de algum material (ensaios 2, 3 e 4) foi adicionado a um cadinho metálico e este foi introduzido em um reator de aço inox de volume igual a 900 mL. O reator foi devidamente fechado e isolado termicamente empregando uma manta isolante, a fim de homogeneizar a temperatura em todo o sistema. Com o auxílio de uma bomba de vácuo retirou-se parte do ar presente no interior do reator, obtendo-se uma pressão final de 0,5 atm, medidos no barômetro da própria bomba. O sistema foi levado a uma chapa aquecedora a aproximadamente 250°C por um período de 4 horas, após estabilização da temperatura. Esta temperatura foi proposta inicialmente por ser pelo menos 100°C inferior a exigida para o craqueamento térmico do material sem a presença de qualquer tipo de catalisador (>350°C) e foi controlada por um sistema de medição de temperatura acoplado a um termopar tipo k da marca AKROM modelo KR920. O produto obtido foi separado para posterior caracterização.

O ensaio 1 teve como objetivo avaliar o comportamento do óleo puro frente à temperatura estipulada. O ensaio 2 permitiu observar a reatividade da colmeia cerâmica no processo catalítico. O ensaio 3 teve como finalidade avaliar o desempenho do CSCR no craqueamento do óleo de soja. Já o ensaio 4 permitiu a comparação do poder catalítico do óxido de cobalto comercial com o poder catalítico do óxido de cobalto recuperado das baterias na reação de craqueamento do óleo de soja.

A montagem do reator para a reação de craqueamento esta apresentada na Figura 13.

Figura 13 - Montagem do sistema reator/vácuo para a rota de craqueamento



Fonte: autora.

4.6 Etapa V - Avaliação das condições de craqueamento do óleo de soja

Para a avaliação das condições de craqueamento do óleo de soja utilizou-se a mesma metodologia empregada no item 4.4 (p. 49), porém variou-se a temperatura e tempo de reação do processo, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Relação temperatura/tempo utilizadas nos ensaios para avaliação das condições de craqueamento do óleo de soja comercial.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
1	245	4
2	245	8
3	311	4
4	311	8
5	322	4
6	322	8
7	332	4
8	332	8
9	355	4
10	355	8

Fonte: autora.

Foram realizados nesta etapa 10 ensaios, todos utilizando-se o CSCR. Os tempos de reação estipulados foram de 4 e 8 horas e as temperaturas selecionadas foram

de 245°C, 311°C, 322°C, 332°C e 355°C, medidas na base do reator por um termômetro digital acoplado a um termopar tipo k da marca AKROM modelo KR920.

A faixa de temperatura foi escolhida com base na temperatura utilizada na avaliação do desempenho catalítico (250°C) e na temperatura mínima requerida para o craqueamento térmico do óleo de soja sem a presença de qualquer tipo de catalisador (> 350°C) (SUAREZ *et al.*, 2007).

4.7 Caracterização dos produtos de aquecimento/craqueamento do óleo de soja

Os produtos de craqueamento do óleo de soja obtidos a partir do sistema reator/vácuo na etapa de avaliação do desempenho catalítico (Etapa IV), bem como o óleo de soja puro foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG/DTA) e cromatografia gasosa (GC).

Já os produtos obtidos na etapa de avaliação das condições de craqueamento do óleo de soja (Etapa V) foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TG/DTA).

4.7.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um Espectrômetro SHIMATZU, modelo Prestige-21, com auxílio de acessório ATR nas seguintes condições experimentais: 60 medidas na faixa de medição de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4.0.

4.7.2 Análise termogravimétrica (TG/DTA)

As curvas térmicas TG e DTA foram registradas em analisador térmico SHIMATZU, modelo DTG-60H com aparato TG-DTA simultâneo. Os parâmetros de ensaio para análise dos produtos de craqueamento foram: faixa de temperatura de 25°C a

600°C, atmosfera de nitrogênio (N₂), fluxo do gás de arraste de 10 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e cadinho de alumina.

4.7.3 Cromatografia gasosa (CG)

Os cromatogramas foram obtidos em um cromatógrafo a gás de marca AGILENT TECHNOLOGIES, modelo 7890A, nas seguintes condições: coluna cromatográfica HP-5MS 5% fenil metil Silox (30 m x 250 µm x 0,25 µm), fluxo de 1,4 mL min⁻¹ e pressão de 10,712 psi. As especificações para o forno foram: tempo de compensação de 0,5 min; com programa de 35°C, em seguida 5°C min⁻¹ até 100°C, em seguida, 10°C min⁻¹ até 280°C; em um tempo de execução de 31 minutos. As amostras dos produtos usadas na análise foram diluídas em hexano bidestilado. A diluição foi de 1:30.

4.8 Avaliação da perda de massa do óleo vegetal após craqueamento catalítico

Com o objetivo de conhecer a capacidade de conversão do óleo de soja em combustível sintético gasoso pelo processo de craqueamento catalítico proposto neste trabalho, realizou-se um estudo da perda de massa desse óleo vegetal após os ensaios apresentados na Tabela 3 (p. 50). Tal estudo avaliou a melhor condição de temperatura e tempo na qual a produção gasosa foi mais favorecida na reação de craqueamento catalítico. Os efeitos principais e os efeitos de interação de perda de massa foram demonstrados em gráficos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados adiante seguem a ordem das etapas apresentadas na metodologia desta dissertação (item 4, p. 40-52).

5.1 Etapa 1 - Obtenção da fase ativa e do suporte cerâmico

5.1.1 Obtenção da fase ativa

A fase ativa escolhida para o catalisador deste projeto, óxido de cobalto, foi extraído de baterias de celular do tipo íons lítio por sua abundância nestes materiais eletrônicos (cerca de 5 a 20% das baterias) e por sua importância e necessidade de descarte adequado e reciclagem.

A composição das baterias, a recuperação do cobalto das mesmas e a caracterização do material recuperado foram apresentadas nesta etapa do projeto.

5.1.1.1 *Composição das baterias de celular do tipo íon-lítio*

Após abertura da bateria e separação física de seus componentes, estes foram classificados em: adesivo que recobre a carcaça metálica (Figura 14), carcaça metálica (Figura 15), contatos elétricos, polo negativo (lâmina de alumínio e catodo), polo positivo (lâmina de cobre e anodo), separador polimérico (Figura 16) e eletrólito.

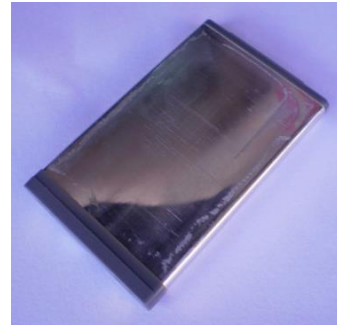
A disposição de cada componente da bateria pôde ser visualizada após sua abertura (Figura 16). As lâminas de cobre e alumínio, contendo os materiais ativos (anodo e catodo respectivamente) encontravam-se separadas por um material polimérico e enroladas de modo a se formar uma bobina retangular e compactada (Figura 17).

Figura 14 - Adesivo que recobre a blindagem de aço.



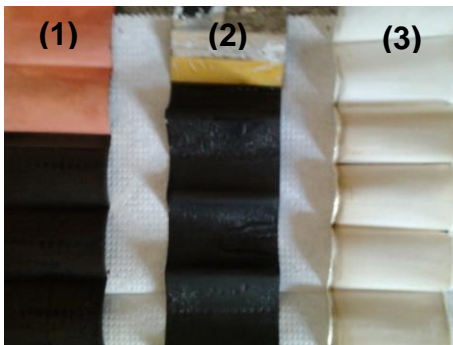
Fonte: autora.

Figura 15 - Blindagem de aço e carcaça plástica com contatos elétricos.



Fonte: autora.

Figura 16 - Interior das baterias de celular.



Legenda: (1) Lâmina de cobre: suporte do anodo – LiCy; (2) lâmina de alumínio: suporte do catodo – LiCoO₂ e (3) separador polimérico. Fonte: autora.

Figura 17 - Bobina do interior da bateria.



Fonte: autora

A massa média de cada componente de doze (12) baterias do tipo íon-lítio 3.7V foi medida separadamente e a suas porções mássicas, em relação à massa total das baterias, foram apresentadas na Tabela 4. A massa individual de cada uma das 12 baterias inteiras utilizadas nos ensaios varia entre 17,3 g e 23,0 g aproximadamente.

O balanço de massa forneceu a fração mássica do material de interesse presente na bateria (catodo). Tal dado foi de fundamental importância para a determinação do volume de ácido a ser utilizado na lixiviação do cobalto.

Tabela 4 - Relação mássica dos componentes da bateria.

Componentes		% m m ⁻¹
Adesivo		2
Carcaça metálica		34
Carcaça plástica e contatos metálicos		8
Polo positivo	Lâmina de alumínio + Catodo	26
Polo negativo	Lâmina de cobre + Anodo	17
Separador polimérico		3
Eletrodo		10

Fonte: dados coletados pela autora.

A fração mássica do eletrodo de alumínio revestido pelo óxido de lítio-cobalto (LiCoO₂) correspondeu a 26% m m⁻¹ da massa total de uma bateria.

Para a lixiviação do óxido de cobalto, optou-se pela utilização do ácido nítrico (HNO₃), pois de acordo com os ensaios de lixiviação realizados por Takahashi (2008), foi o ácido que apresentou o melhor desempenho em pH 3, meio oxidante, em uma temperatura de 50°C, sob agitação mecânica constante e durante um período de 24 horas.

5.1.1.2 Lixiviação do cobalto

A lixiviação do óxido de lítio e cobalto (LiCoO₂) aderido às lâminas de alumínio produziu uma solução de coloração rósea-avermelhada característica de uma solução de nitrato de cobalto cobalto (II), Co(NO₃)₂ (Figura 18).

Figura 18 - Solução resultante da lixiviação do catodo da bateria

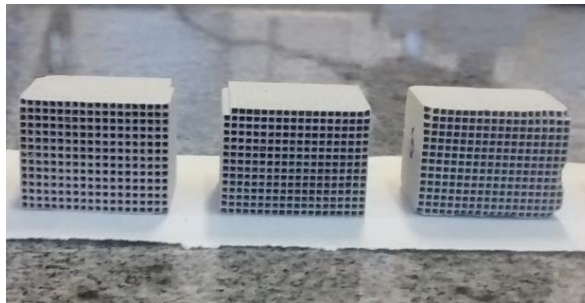


Fonte: autora.

5.1.2 Obtenção do suporte cerâmico

O suporte cerâmico utilizado no projeto, do tipo colmeia, a base de alumino-silicato, onde foi depositada a fase ativa do catalisador está representado na Figura 19.

Figura 19 - Suporte cerâmico a base de alumino-silicato do tipo colmeia



Fonte: autora.

As peças de cerâmicas empregadas como suporte neste estudo apresentaram massas que variavam de 2,4 g a 3,8 g.

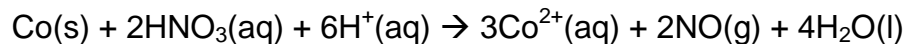
5.2 Caracterização da fase ativa e do suporte cerâmico

Os resultados obtidos a partir das caracterizações realizadas para o nitrato de cobalto obtido pós-lixiviação ácida, para os óxidos de cobalto obtidos pós-calcinação e para o suporte cerâmico estão apresentados a seguir.

5.2.1 Caracterização da fase ativa

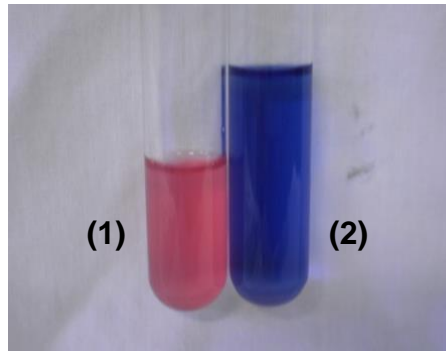
5.2.1.1 Caracterização do nitrato de cobalto resultante da lixiviação ácida

Sabe-se que o ácido nítrico, meio altamente oxidante, reage com o cobalto metálico oxidando-o a cobalto (II) (Co^{2+}) havendo a liberação de óxido nítrico, NO (VOGEL, 2002), como evidenciado abaixo:



Partindo-se da consideração de que uma parte do produto lixiviado seja formada pelo íon cobalto (II), Co^{2+} , caracterizou-se o lixiviado qualitativamente pela reação de Vogel e, após a adição de tiocianato à amostra em meio amoniacal, a mistura apresentou coloração azul: o tetratiocianocobalto (II) $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, característica do teste positivo para cobalto (Figura 20).

Figura 20 - Caracterização do lixiviado pelo método Vogel.

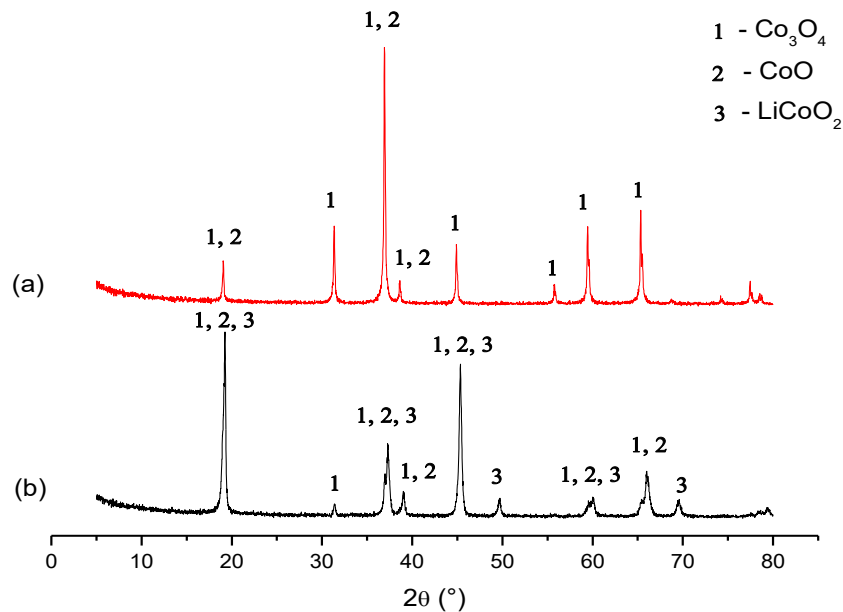


Legenda: (1) solução de nitrato de cobalto extraída das baterias (2) teste positivo para cobalto. Fonte: autora.

5.2.1.2 Difração de raios-X

A caracterização por difração de raios-x da fase ativa do catalisador, óxido de cobalto obtido a partir do nitrato de cobalto comercial e nitrato de cobalto recuperado das baterias, tratados termicamente a 310°C por 1 hora, resultou nos seguintes difratogramas (Figura 21).

Figura 21 - Difratoograma dos óxidos de cobalto provenientes do (a) nitrato de cobalto comercial e (b) nitrato de cobalto recuperado de baterias.



Fonte: autora.

A análise dos difratogramas para os dois óxidos mostrou que esses materiais apresentam alto grau de cristalinidade. A identificação das fases presentes foi realizada mediante comparação do difratograma de raios-X das amostras com os difratogramas apresentados por Myoung *et al.* (2002), Tang *et al.* (2008) e Wang *et al.* (2012). Na Tabela 5 são apresentados os ângulos de difração (2θ) observados para as fases das presentes amostras e das referências citadas acima.

Tabela 5 - Comparação entre valores (aproximados) dos picos de difração encontrados para óxido de cobalto (Co_3O_4 e CoO) e o sal de cobalto e lítio (LiCoO_2) e aqueles reportados em literatura.

		2θ (em graus)							
Fase		Co₃O₄							
Literatura*		19	32	38	39	45	58	60	66
Experimental		18,7	31,2	37,5	38,9	45,3	57,5	59,7	65,8
Fase		CoO							
Literatura*		19	38	39	45	60	66		
Experimental		18,7	37,5	38,9	45,0	60,2	65,9		
Fase		LiCoO₂							
Literatura*		19	37	45	49	59	70		
Experimental		18,9	37,3	45,1	49,3	59,7	69,6		

Fonte: * Myoung *et al.* (2002), Tang *et al.* (2008) e Wang *et al.* (2012).

O difratograma obtido para o óxido de cobalto comercial revelou a presença de linhas de difração características da fase Co_3O_4 , composto de valência mista e de óxido de cobalto (II) CoO , óxido divalente. Já o difratograma obtido para o óxido de cobalto recuperado mostrou, além da presença das linhas referentes ao óxido misto e ao óxido divalente, linhas características do sal de LiCoO_2 (óxido de lítio-cobalto) que é utilizado como catodo nas baterias de celular do tipo íons-lítio.

5.2.1.3 Fluorescência de raios-X

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentadas as composições químicas das fases ativas dos catalisadores suportados a base de oxido de cobalto comercial e óxido de cobalto recuperado, respectivamente, em termos de seus elementos metálicos constituintes mais abundantes.

Tabela 6 - Composição química da fase ativa obtida a partir do nitrato de cobalto comercial, em termos do percentual em mol de seus elementos metálicos constituintes mais abundantes.

Elemento	% em mol
Co	99,93
Fe	0,07

Fonte: autora.

Tabela 7 - Composição química da fase ativa obtida a partir do nitrato de cobalto recuperado de baterias, em termos do percentual em mol de seus elementos metálicos constituintes mais abundantes.

Elemento	% em mol
Co	99,65
Mn	0,13
Fe	0,12
Ca	0,10

Fonte: autora.

De acordo com os dados contidos nas Tabelas 6 e 7, foi observado que a fase ativa do catalisador obtida tanto pela calcinação do nitrato de cobalto comercial, quanto pela calcinação do nitrato de cobalto recuperado das baterias de celulares, apresentam elevado percentual de cobalto em suas composições (cerca de 99% em mol). Tal resultado comprova que o processo de extração de cobalto existente na

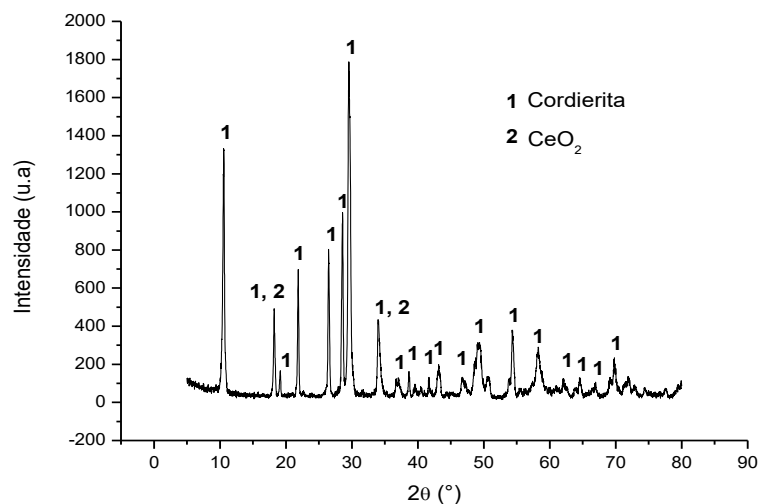
bateria de celulares, realizado neste trabalho foi eficiente, fornecendo um produto recuperado com alto grau de pureza.

5.2.2 Caracterização do suporte cerâmico

5.2.2.1 Difração de raios X

O difratograma de raios X do suporte cerâmico empregado na imobilização do catalisador está representado na Figura 22.

Figura 22 - Difratograma do suporte cerâmico do tipo colmeia



Fonte: autora.

A análise do difratograma de raios-x para o suporte cerâmico mostrou que este é formado por uma estrutura cristalina semelhante à cordierita, cerâmica comumente usada como suporte em catalisadores automotivos. Esses suportes são formados por monólitos de cordierita de magnésio ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), com a estrutura parecida com a de uma colmeia (SHYU *et al.*, 1988), o que corrobora com o material cerâmico utilizado no projeto.

A fase vítrea (amorfa), evidenciada na linha base entre os ângulos 5° e 20° em 2θ , deve conter os óxidos fundentes presentes na cerâmica (BaO e ZnO) que, geralmente, se concentram nessa fase após o processamento (SILVA *et al.*, 2009).

A identificação das fases presentes foi feita comparando-se o difratograma de raios-X da amostra com o difratograma padrão para cordierita apresentado por Silva *et al.* (2009).

5.2.2.2 Fluorescência de raios X

Na Tabela 8 é apresentada a composição química da cerâmica utilizada como suporte, em termos de seus elementos constituintes mais abundantes.

Tabela 8 - Composição química da cerâmica utilizada como suporte, em termos de seus elementos constituintes mais abundantes.

Elemento	% em mol
Al	44,92
Si	14,24
Mg	12,49
Ce	9,05
Zr	8,34
Ba	6,19
Ni	2,50

Fonte: autora.

Os resultados encontrados pela técnica de fluorescência de raios-X mostram que a colmeia cerâmica utilizada como suporte apresentou em sua composição cerca de 44,9% em mol de alumínio, seguida pelo silício, representando cerca de 14,2% em mol do material e magnésio e cério, representando 12,5% em mol e 9% em mol respectivamente.

Alumínio, silício e magnésio (Al, Si e Mg) confirmam a composição elementar da cordierita. O cério (Ce), em maior quantidade, zircônio (Zr) e traços de paládio (Pd) são derivados do filme de γ -alumina presente neste tipo de cerâmica e responsáveis pelo melhoramento da ação catalítica e estabilização da alumina nas condições de operação. O bário (Ba) presente é derivado dos óxidos fundentes (SILVA *et al.*, 2009).

5.2.2.3 *Densidade absoluta, densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água*

Os resultados obtidos para densidade absoluta e aparente, porosidade e absorção de água para as colmeias cerâmicas utilizadas neste projeto se encontram na Tabela 9.

Tabela 9 - Densidade relativa e absoluta, porosidade e absorção de água para o suporte cerâmico.

Suporte	Densidade absoluta (g cm⁻³)	Densidade aparente (g cm⁻³)	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
Colmeia cerâmica	0,6112±0,0002	1,3623±0,0001	67,18±0,03	49,30±0,02

Fonte: dados coletados pela autora.

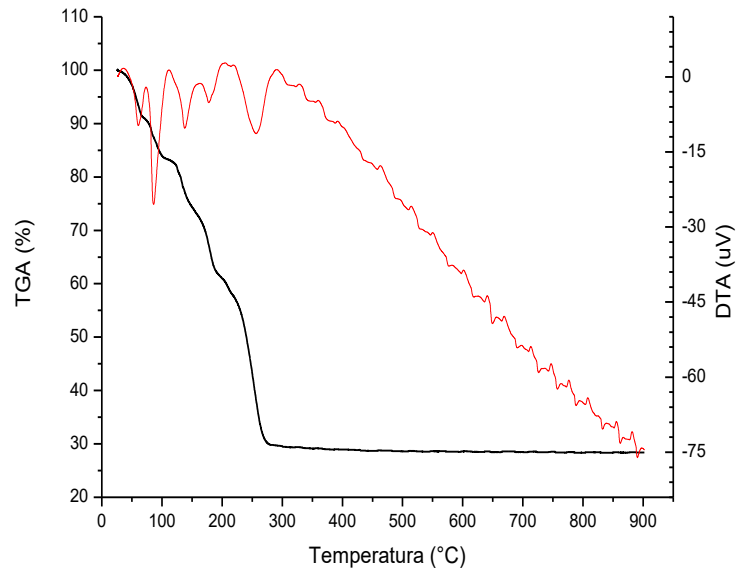
O material empregado como suporte catalítico apresentou baixa densidade absoluta e aparente, elevada porosidade e alto teor de absorção de água. Estes resultados corroboram com os pré-requisitos necessários para um bom material suporte, alta porosidade que a princípio pode ser associada a uma elevada área superficial. Os dados obtidos a partir dessas caracterizações serão utilizados como parâmetro internos para análises posteriores.

5.3 **Etapa III - Impregnação da fase ativa ao suporte cerâmico e avaliação morfológica do catalisador suportado**

5.3.1 **Impregnação da fase ativa ao suporte cerâmico**

A temperatura de calcinação que pode ser associada à decomposição do nitrato de cobalto (II) em óxido de cobalto (II), foi determinada empregando-se a análise termogravimétrica (TG/DTA) (Figura 23).

Figura 23 - Curva termogravimétrica para o nitrato de cobalto (II) hexahidratado



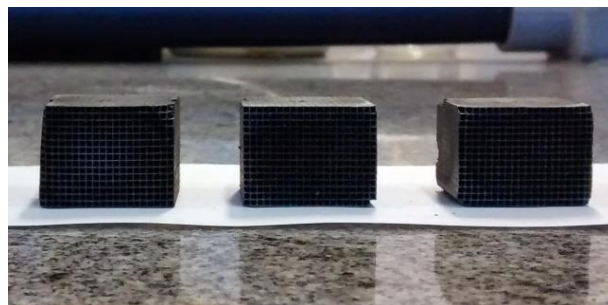
Fonte: autora.

A curva termogravimétrica para o nitrato de cobalto (II) hexahidratado mostrou que o composto anidro de nitrato de cobalto degrada formando óxido de cobalto (II) a 310°C, liberando no processo de decomposição óxido nítrico (NO₂), gás de coloração vermelho tijolo, e oxigênio de acordo com a reação:



Após impregnação da fase ativa ao suporte e posterior ativação em mufla, o catalisador apresentou uma coloração preta, característica de alguns óxidos de cobalto, distribuída homogeneamente por toda superfície do material cerâmico, como pode ser observado na Figura 24.

Figura 24 - Catalisador suportado a base de óxido de cobalto



Fonte: autora.

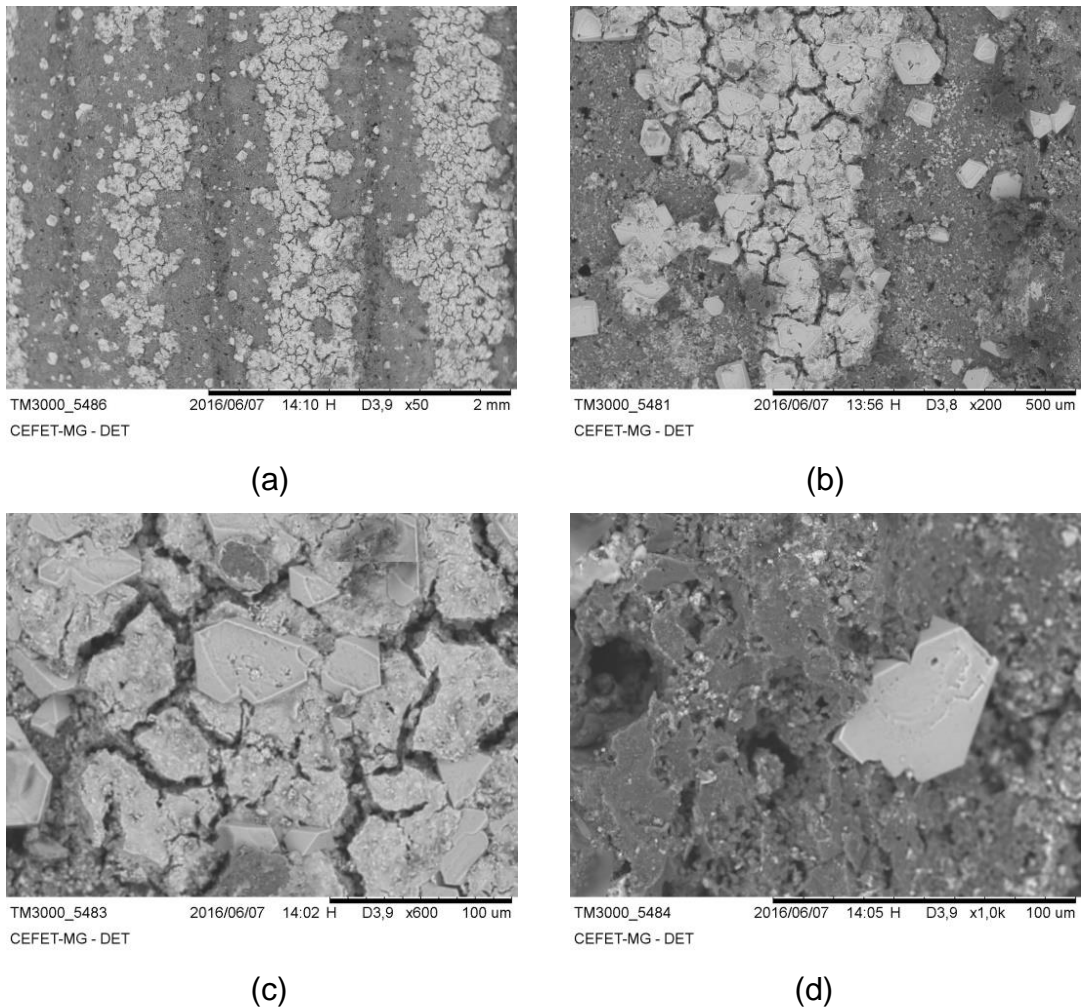
5.3.2 Avaliação da morfológica do catalisador após deposição e calcinação

Para avaliar a deposição do óxido de cobalto à superfície do suporte cerâmico utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens para o CSCR estão apresentadas a seguir (Figura 25).

Figura 25 - Fotografia de MEV para o CSCR.



Legenda: ampliações de (a) 50x, (b) 200x, (c) 600x e (d) 1000x. Fonte: autora.

Observou-se que o óxido de cobalto obtido a partir das baterias de celular exauridas foi impregnado por toda a superfície do suporte cerâmico, mas não de forma homogênea. Ele depositou-se formando aglomerados. Na Figura 25 (a) foi possível

notar na superfície do catalisador a separação dos furos da colmeia cerâmica (linhas mais escuras da imagem). O óxido de cobalto se mostra concentrado acima da superfície desses furos. Já nas demais imagens foi possível ver esses aglomerados com melhor definição.

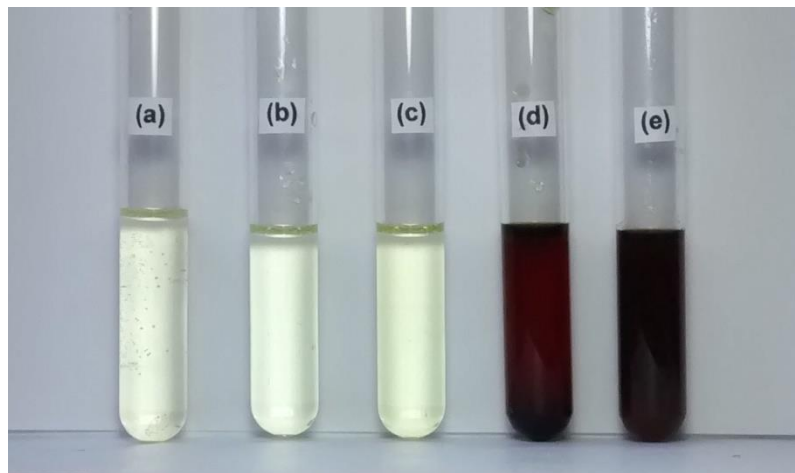
A dispersão do óxido de cobalto pela superfície cerâmica, mesmo apresentando-se na forma de aglomerados, foi satisfatória, oferecendo, deste modo, uma maior área de contato entre o produto a ser catalisado e o catalisador.

5.4 Etapa IV - Avaliação do desempenho do catalisador na degradação térmica do óleo de soja

O aspecto físico dos produtos craqueados obtidos a partir dos ensaios térmicos realizados com o intuito de avaliar o desempenho do catalisador estão apresentados na Figura 26.

Nesta etapa não houve a formação de produtos gasosos em nenhum dos processos avaliados.

Figura 26 - Produtos obtidos após ensaios térmicos a 250°C por um período de 4 horas.



Legenda: (a) óleo de soja puro; (b) óleo de soja aquecido a 250°C; (c) óleo de soja aquecido a 250°C juntamente com o suporte cerâmico; (d) óleo de soja aquecido a 250°C juntamente com o CSCC e (e) óleo de soja aquecido a 250°C juntamente com o CSCR.

Uma análise visual da Figura 26 nos permitiu inferir que pouca ou nenhuma diferença foi observada nos produtos obtidos quando se fez uso apenas do

aquecimento a 250°C por 4 horas, Figura 26 (b), ou uso do aquecimento a 250°C pelo mesmo tempo juntamente com o suporte cerâmico, Figura 26 (c), quando se comparado ao óleo de soja puro, Figura 26 (a). Já analisando-se os produtos obtidos ao se fazer uso dos catalisadores de óxido de cobalto associado ao aquecimento a 250°C durante as mesmas 4 horas, Figura 26 (d) e (e), foi possível perceber uma mudança considerável no aspecto visual do material possivelmente craqueado, o que pode ser considerado uma provável evidência de reação promovida pelo catalisador empregado.

A temperatura de craqueamento empregada nesta etapa do trabalho, 250°C, estipulada pela curva termogravimétrica obtida para o óleo de soja puro, Figura 28 (p. 63), e também por ser pelo menos 100°C inferior a encontrada na literatura para o craqueamento térmico do óleo de soja sem a presença de qualquer tipo de catalisador, numa primeira hipótese mostra-se eficiente no craqueamento do óleo quando se faz uso dos catalisadores de cobalto usados neste projeto (o CSCC e o CSCR).

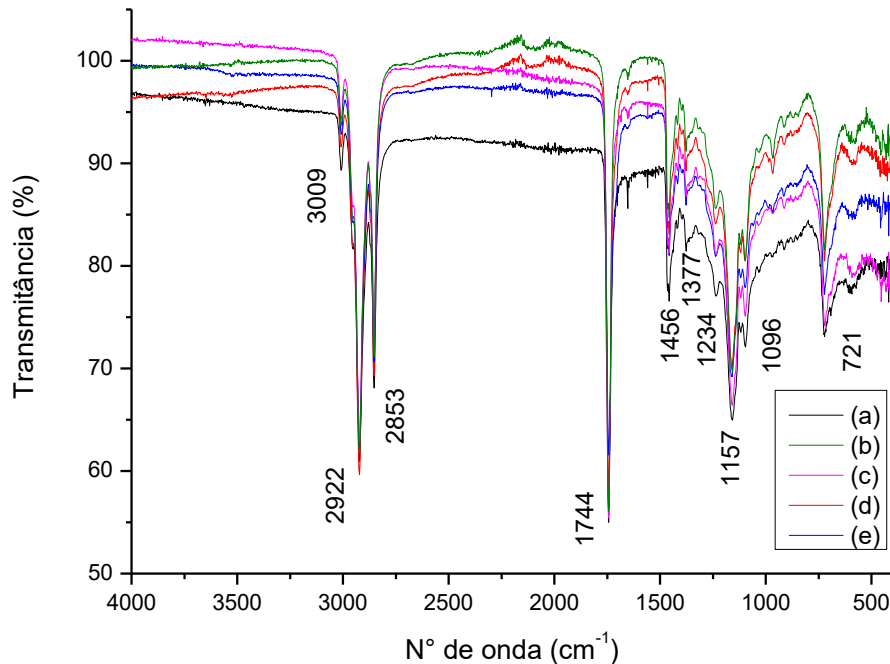
As caracterizações realizadas para o óleo de soja puro foram executadas com o intuito de se obter parâmetros para uma amostra de referência.

5.4.1 Caracterização dos produtos de aquecimento/craqueamento do óleo de soja

5.4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada na identificação e análise dos grupos funcionais das amostras de óleo de soja puro e dos produtos obtidos após etapa de avaliação catalítica. Os espectros estão apresentados a seguir (Figura 27).

Figura 27 - Espectros na região do infravermelho para os produtos obtidos após ensaios térmicos realizados na avaliação do desempenho do catalisador.



Legenda: (a) óleo de soja, (b) óleo de soja aquecido a 250°C, (c) óleo de soja aquecido a 250°C na presença apenas do suporte cerâmico, (d) óleo de soja craqueado a 250°C na presença do CSCC, (e) óleo de soja craqueado a 250°C na presença do CSCR. Fonte: autora.

O espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o óleo de soja, Figura 27 (a), apresentou as principais bandas de absorção dos éteres: uma ocorrida em 1744cm^{-1} , referente à deformação axial da carbonila, $\text{C}=\text{O}$, e outra ocorrida em torno de 1157 cm^{-1} referente ao estiramento axial de $\text{C}-\text{O}$. Apresentou também sinais de absorção forte em 2922 e 2853 cm^{-1} característica de estiramentos axiais assimétricos e simétricos de $\text{C}-\text{H}$ e um pequeno sinal de estiramento característico de $\text{C}-\text{H}$ de alquenos em 3009 cm^{-1} . A absorção na região de 721 cm^{-1} caracteriza uma deformação assimétrica de CH_2 (BARBOSA, 2008).

Os demais espectros de absorção obtidos para as demais amostras, Figura 27 (b,c,d e e), apresentaram bandas de absorção semelhantes ao espectro do óleo de soja puro. Apenas os espectros do óleo de soja aquecido a 250°C e dos óleos aquecidos a 250°C na presença dos catalisadores apresentaram pico de absorção em 966 cm^{-1} , característico de deformação do grupo $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ de isômero *trans* de óleos e gorduras ou resultantes de um pequeno acúmulo de alquenos ocorrido após o craqueamento (BARBOSA, 2008).

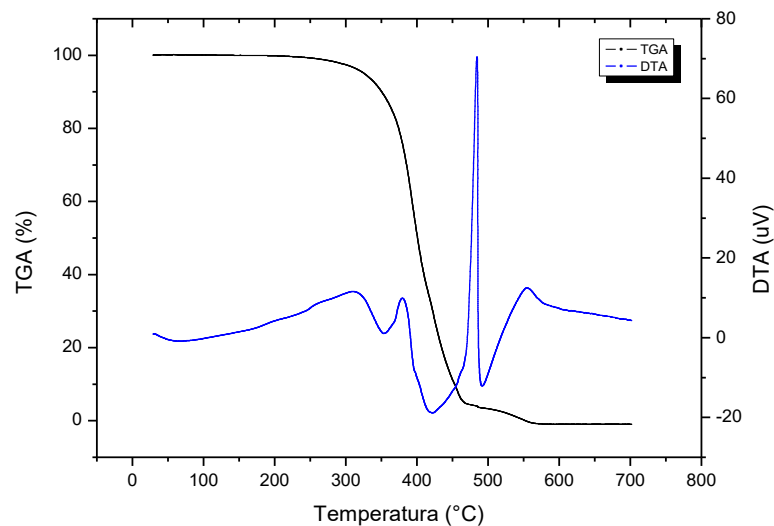
Atendo-se para o fato de que as principais bandas de triacilgliceróis ainda estão presentes nos produtos obtidos após craqueamento, observou-se que apesar da degradação térmica ter ocorrido, esta não ocorreu com um rendimento de 100%. Podendo-se dizer que houve o craqueamento do óleo de soja a 250°C, empregando-se o catalisador, num período de 4 horas, mas não em sua totalidade.

5.4.1.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

Para avaliar o comportamento térmico dos materiais de partida e dos produtos de craqueamento, bem como definir a faixa de estabilidade térmica das amostras e as etapas e intervalos de temperatura de cada evento foi escolhida a análise termogravimétrica (TG/DTA) como técnica de caracterização. As análises das curvas e os dados termogravimétricos serão apresentados a seguir.

A curva termogravimétrica obtida para o óleo de soja puro, que foi utilizada como padrão para referência, está apresentada na Figura 28.

Figura 28 - Curva termogravimétrica para o óleo de soja



Fonte: autora.

Após análise do termograma observa-se que amostra de óleo de soja se manteve estável a decomposição até a temperatura de 250°C e o final da decomposição apresentou temperatura de estabilidade em torno de 560°C. O processo ocorreu em

3 eventos distintos, todos de forma endotérmica, representados por consecutivas perdas de massa. Perdas de massas essas relacionada à composição das cadeias graxas e sua susceptibilidade a decomposição.

Santos *et al.* (2002) em sua análise de comportamento de alguns óleos vegetais, também verificaram a ocorrência de 3 eventos térmicos que correspondiam às perdas de cadeias graxas poli-insaturadas (200-380°C), monoinsaturados (380-480°C) e saturados (480-600°C), de acordo com a resistência das respectivas estruturas a altas temperaturas.

Os eventos térmicos caracterizados pelas principais perdas de massa ao logo da análise do óleo de soja neste trabalho, assim como as respectivas faixas de temperatura em que ocorreram estão representados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da análise termogravimétrica para o óleo de soja.

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%m m⁻¹)	Processo
29,7 – 250,3	0,6	Termicamente estável
250,3 – 380,3	25,9	Endotérmico: evaporação de material presente na amostra
380,3 – 481,7	71,2	
481,7 - 556,7	2,3	
556,7 – 700,0	0	Resíduo final

Fonte: dados coletados pela autora.

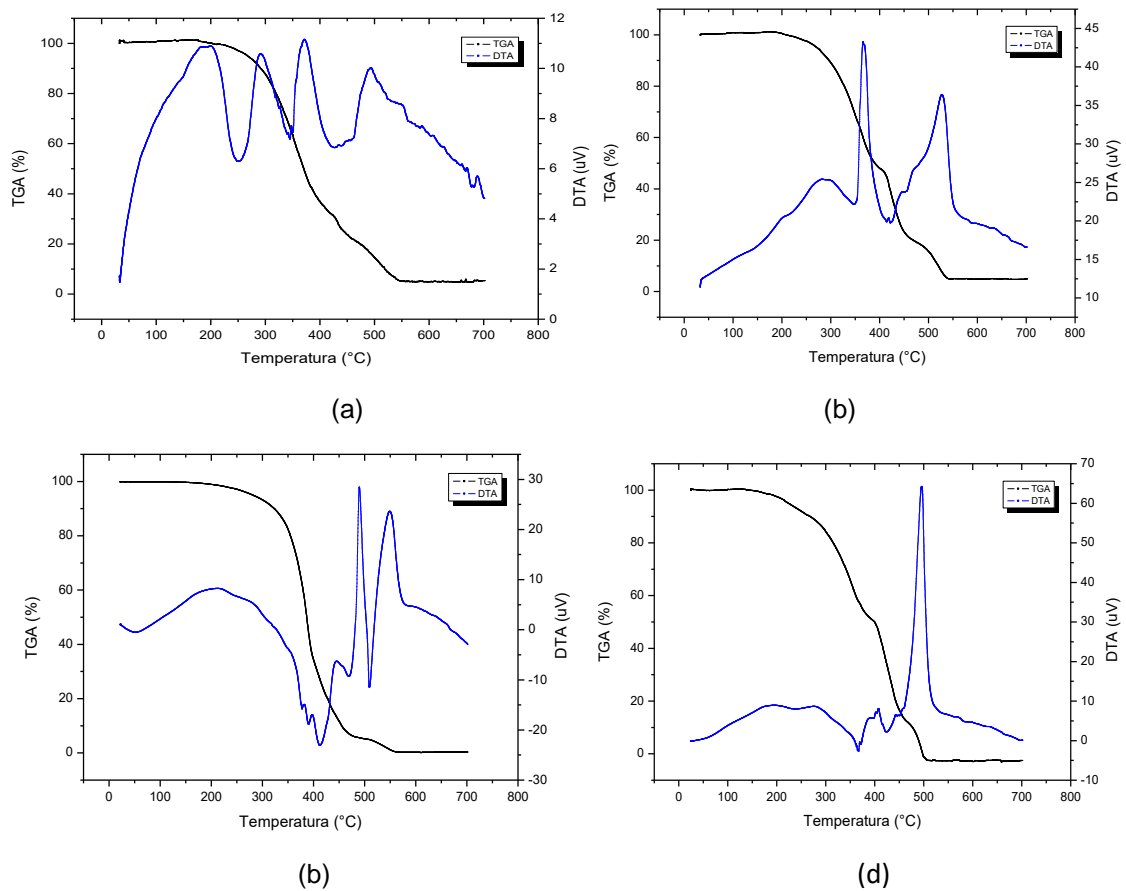
Os resultados obtidos corroboram com os 3 eventos térmicos observados por Santos *et al.* (2002). Sendo a maior porcentagem de perda de massa para o óleo analisado nessa dissertação (aproximadamente 70%) ocorrendo na faixa de temperatura de 380°C a 480°C, representando a faixa de degradação dos ácidos graxos monoinsaturados. No óleo de soja, esses ácidos graxos são referentes aos ácidos linoleico e oleico.

A atmosfera empregada em uma análise TG/DTA influencia diretamente nos produtos obtidos. Solís-Fuentes *et al.* (2010) constatou que em atmosfera de ar sintético, as faixas de temperatura de decomposição são mais prolongadas comparadas à atmosfera de nitrogênio, uma vez que a presença de oxigênio

influencia no processo de decomposição. Optou-se por atmosfera inerte (nitrogênio) neste trabalho para que a avaliação do processo de degradação do óleo pela temperatura ocorresse sem a formação de composto oxigenados.

As curvas termogravimétricas obtidas para os demais ensaios realizados nesta etapa estão representadas na Figura 29.

Figura 29 - Curvas termogravimétricas para os produtos obtidos após ensaios de avaliação do desempenho do catalisador.



Legenda: (a) óleo de soja aquecido a 250°C; (b) óleo de soja aquecido a 250°C na presença do suporte cerâmico; (c) o óleo de soja aquecido a 250°C na presença do CSCC e (d) óleo de soja aquecido a 250°C na presença CSCR. Fonte: autora.

Os eventos térmicos caracterizados pelas principais perdas de massa ao longo das demais análises realizadas nesta etapa, assim como as respectivas faixas de temperatura em que ocorreram estão representados na Tabela 11.

Tabela 11 - Eventos térmicos identificados nas análises realizadas para avaliação do desempenho catalítico do catalisador desenvolvido no craqueamento de óleo de soja

Ensaio	T _{onset} / T _{offset} (°C)	Primeiro evento			Segundo evento			Terceiro evento		
		FT ¹ (°C)	PM ² (%)	Processo	FT ¹ (°C)	PM ² (%)	Processo	FT ¹ (°C)	PM ² (%)	Processo
OS	250/560	250,3 – 380,3	25,9	Endo	380,3 – 481,7	71,2	Endo	481,7 - 556,7	2,3	Endo
OSAQ	180/540	188,5 – 289,9	9,0	Endo	289,9 – 369,3	39,7	Endo	369,3 – 536,8	44,0	Endo
OSAQ+SP	200/560	204,2 – 340,6	26,2	Exo	340,6 – 417,8	31,4	Exo	417,8 – 545,6	37,8	Exo
OSAQ+CSCC	210/580	212,8 – 442,1	84,4	Endo	442,1 – 505,9	9,2	Exo	505,9 – 578,9	4,8	Exo
OSAQ+CSCR	190/510	192,9 – 382,4	45,0	Exo	382,4 – 453,1	37,4	Endo	453,1 – 508,2	13,2	Endo

Nota: ¹ Faixa de temperatura do evento; ² Perda de massa.

Legenda: OS – Óleo de soja; OSAQ - Óleo de soja aquecido a 250°C; OSAQ+SP - Óleo de soja aquecido a 250°C + suporte cerâmico; OSAQ+CSCC - Óleo de soja aquecido a 250°C + catalisador de óxido de cobalto comercial; OSAQ+CSCR - Óleo de soja aquecido a 250°C + catalisador de óxido de cobalto recuperado; Endo – endotérmico; Exo- exotérmico.

Fonte: dados coletados pela autora.

As curvas TG/DTA para os ensaios realizados mostraram que todos os processo de decomposição ocorreram em 3 eventos, semelhante ao ocorrido com o óleo de soja puro.

A amostra de óleo de soja aquecido a 250°C se manteve estável a decomposição até a temperatura (T_{onset}) de aproximadamente 190°C e o final do processo de decomposição ocorreu à temperatura (T_{offset}) de 540°C. Como pode ser visto nas faixas de temperatura de 250°C a 380°C, onde a perda de massa para o óleo de soja foi de 26% e para o óleo de soja aquecido foi cerca de 49%. Esse aumento de perda de massa se deve à formação de moléculas de massas molares menores durante o processo de decomposição do óleo de soja após este sofrer aquecimento. O óleo de soja submetido ao aquecimento apresentou maior perda de massa em faixa de temperaturas semelhantes às obtidas pela TG/DTA do óleo puro. E desta forma observa-se que o aquecimento do óleo de soja a 250°C por 4 horas, ainda que ineficiente para o craqueamento do mesmo promoveu certa degradação do produto.

Para a amostra de óleo de soja aquecido juntamente com o suporte cerâmico (colmeia cerâmica) obteve-se uma faixa de temperatura de estabilização térmica de temperatura ambiente a 200°C e temperatura de formação de resíduo de 560°C. Identificou-se uma maior homogeneidade nas perdas de massas durante os eventos nesse ensaio se comparado às duas últimas análises termogravimétrica do óleo de soja (óleo de soja puro e óleo de soja aquecido), como pode ser observado na Tabela 11.

A curva termogravimétrica para o óleo de soja aquecido a 250°C na presença do CSCC permitiu identificar a faixa de estabilidade térmica do composto que vai da temperatura ambiente a 210°C e temperatura de formação de resíduo final de 580°C. Sendo o primeiro evento, o que apresentou maior percentual de perda de massa, 84%, referente à faixa de temperatura de 212,8°C a 442,1°C. Tal faixa, se comparada a faixas de temperatura das frações típicas do petróleo (Tabela 2, p. 23), se assemelham as faixas de temperatura do querosene (175°C a 235°C), gasóleo leve (235°C a 305°C), gasóleo pesado (305°C a 400°C) e lubrificantes (400°C a 510°C) (THOMAS, 2001). O que mostra, que o aquecimento a 250°C juntamente ao

uso do CSCC tem o poder de craquear o óleo de soja, formando produtos de massas molares menores, mais voláteis e que apresentam temperaturas de ebulição semelhante a combustíveis de interesse para esse trabalho.

Já o processo de decomposição do óleo de soja aquecido na presença do CSCR apresentou temperatura inicial de decomposição de 190°C e o resíduo final foi obtido a 510°C. Com maior perda de massa ocorrendo na faixa de temperatura de 192,9°C a 382,4°C (45%), seguida pela faixa de 382,4°C a 453,1°C (38%). Essas faixas de temperatura, comparadas às faixas das frações típicas do petróleo (Tabela 2, p. 23), abrangem as faixas do querosene (175°C a 235°C), gasóleo leve (235°C a 305°C), gasóleo pesado (305°C a 400°C) e lubrificantes (400°C a 510°C), igualmente ao ensaio com o CRCC (THOMAS, 2001). Esses resultados se mostraram bastantes interessantes para o andamento do projeto, pois indicam que o catalisador aqui desenvolvido é promissor na produção de fases combustíveis.

Em todas as condições estudadas houve pequenas variações nas temperaturas de início dos primeiros eventos térmicos, todas foram próximas a 200°C. O que pode ser observado é que houve significativas alterações nas porcentagens de massas perdidas de cada amostra em cada um dos 3 eventos. Para as amostras aquecidas na presença do catalisador verificou-se que devido ao craqueamento e conseqüentemente redução das massas molares dos produtos obtidos, o percentual de perda de massa na faixa do primeiro evento aumentou acentuadamente para o CSCC, 84%, enquanto para o CSCR, houve uma distribuição mais regular entre os dois primeiros eventos. Desta forma pode-se afirmar que o CSCC favoreceu a formação de produtos craqueados de massas molares mais baixas nas condições experimentais apresentadas aqui.

As amostras analisadas chegaram à completa degradação em temperaturas próximas a 600°C. Os resíduos presentes ao final da degradação dos ensaios que se utilizou o suporte e os catalisadores se deve à presença de parte desses materiais na amostra após o processo de craqueamento.

5.4.1.3 Cromatografia gasosa (CG)

A cromatografia gasosa foi realizada com o objetivo de analisar qualitativamente a formação de novos produtos após o processo de craqueamento do óleo de soja. A identificação dos possíveis compostos formados é sugerida para trabalhos futuros.

Os cromatogramas gerados a partir da caracterização do óleo de soja comercial puro e dos seus produtos derivados obtidos após aquecimento/craqueamento estão representados na Figura 30 (p. 76).

As regiões dos cromatogramas referentes aos tempos de 0 a 5 minutos foram descartadas do estudo devido à presença do hexano, solvente utilizado na diluição das amostras.

Os dados e demais informações coletados a partir da análise dos cromatogramas foram pontuados a seguir:

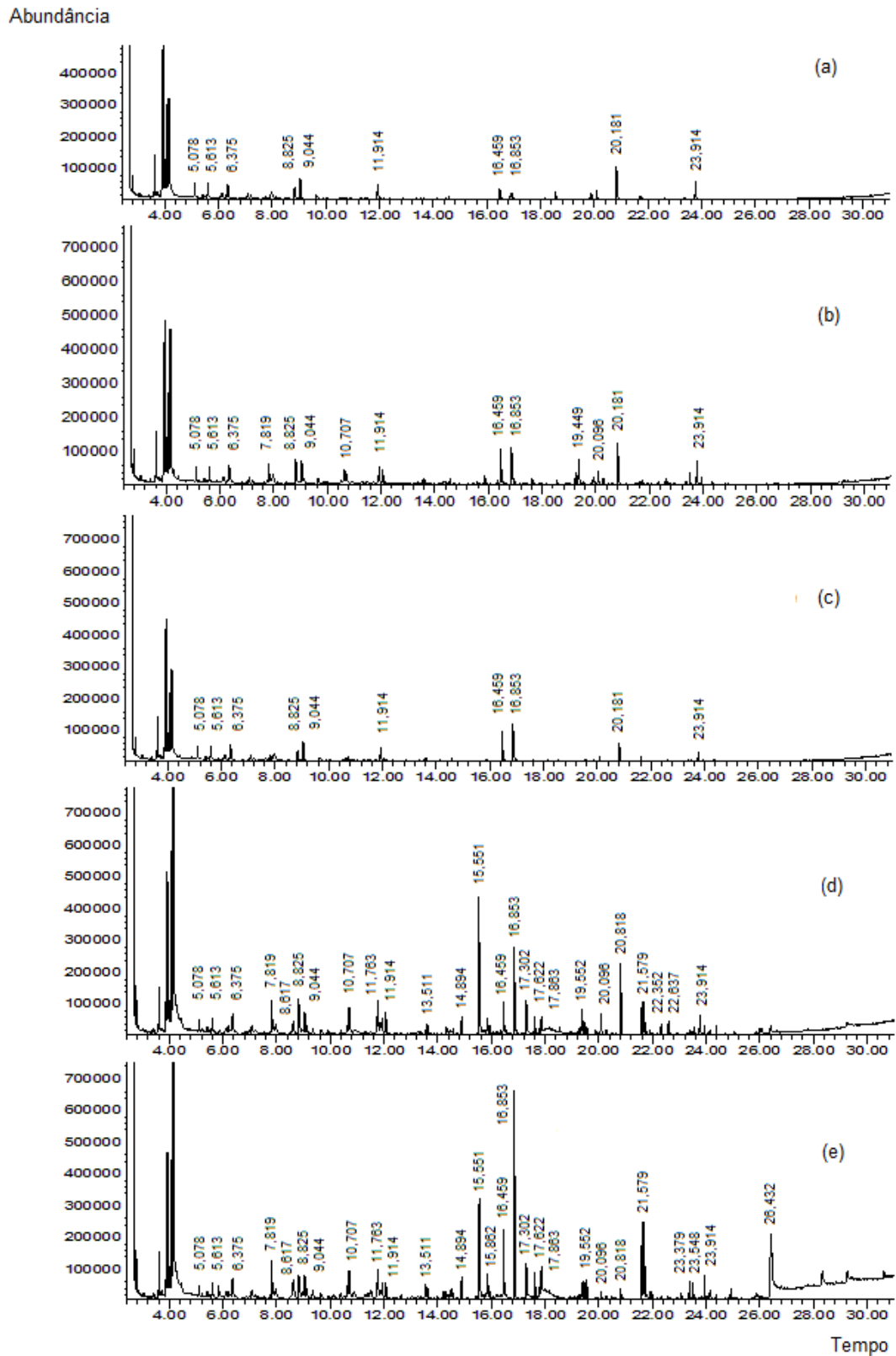
- O aquecimento do óleo de soja a 250°C foi suficiente para a formação de novos compostos, indicados pelos tempos de retenção 7,819 min; 10,707 min; 19,449 min e 20,096 min, porém de baixas abundâncias. Houve também aumento de abundância dos produtos indicados pelos tempos de retenção: 16,459 min; 16,853 min e 20,818 min.
- O mesmo ocorre quando se aquece o óleo juntamente com o suporte cerâmico, comprovando que tal substrato não interfere no processo de craqueamento do óleo de soja, sendo ele inerte ou pouco reativo à reação.
- O uso do CSCC favoreceu a degradação dos triglicerídeos e dos ácidos graxos do óleo, como foi evidenciado pela formação de diversos novos produtos, evidenciados pelos picos com tempos de retenção iguais a 11,763 min; 13,511 min; 14,894 min; 15,551 min; 17,302 min; 17,622 min; 17,863 min; 19,552 min; 20,096 min; 21,579 min; 22,352 min e 22,637 min. E pelo aumento da abundância de outros compostos, se comparado ao cromatograma do óleo de soja aquecido

sem catalisador, que ocorreram nos tempos de retenção de 16,853 min e 20,818 min.

- O craqueamento também foi favorecido pelo uso do CSCR. Os picos relacionados a esse catalisador abrangeram todos os picos apresentados no cromatograma obtido para o craqueamento do óleo utilizando-se o CSCC, diferenciando-se na formação dos produtos de tempo de retenção iguais a 15,882 min; 23,379 min; 23,548 min e 26,432 min e nas abundâncias que, neste ensaio, aumentaram nos tempos de retenção de 16,853 min e 21,579 min.

Tais resultados agregam e corroboram com o observado nas técnicas de caracterização anteriores, indicando que o catalisador desenvolvido a partir das baterias de celular, CSCR, foi eficiente na conversão catalítica do óleo de soja.

Figura 30 - Cromatogramas do óleo de soja comercial e dos produtos derivados de seu aquecimento/craqueamento.



Legenda: (a) óleo de soja comercial; (b) óleo de soja aquecido a 250°C; (c) óleo de soja aquecido a 250°C na presença do suporte cerâmico; (d) óleo de soja craqueado a 250°C na presença do CSCC e (e) óleo de soja craqueado a 250°C na presença do CSCR. Fonte: dados coletados pela autora.

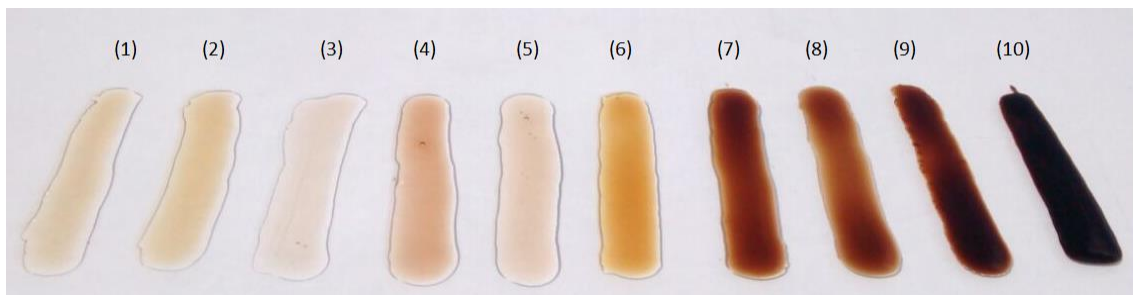
5.5 Etapa V - Avaliação das condições de craqueamento do óleo de soja

Nesta etapa utilizou-se somente o CSCR, uma vez que este catalisador é o foco deste trabalho. O CSCC foi desenvolvido apenas para fins comparativos.

O objetivo desse estágio do trabalho foi o de avaliar o efeito das variáveis temperatura e tempo sobre a reação de craqueamento do óleo de soja juntamente ao catalisador proposto neste projeto e desta forma analisar os parâmetros que afetam o equilíbrio e a velocidade de conversão do processo.

Os produtos obtidos a partir dos ensaios realizados nesta etapa do trabalho estão apresentados na Figura 31:

Figura 31 - Produtos obtidos na etapa de avaliação das melhores condições de craqueamento.



Legenda: (1) Craqueamento a 245°C por 4 horas, (2) 245°C por 8 horas, (3) 311°C por 4 horas, (4) 311°C por 8 horas, (5) 322°C por 4 horas, (6) 322°C por 8 horas, (7) 332°C por 4 horas, (8) 332°C por 8 horas, (9) 355°C por 4 horas e (10) 355°C por 8 horas. Fonte: autora.

Uma análise visual permitiu observar a evidente mudança de cor do óleo de soja após sofrer os processos de craqueamento. O aumento da viscosidade também foi observado, tanto com o aumento do tempo de 4 para 8 horas (mantendo-se a temperatura fixa), quanto com o aumento da temperatura ao longo da faixa de 245°C a 355°C (mantendo-se o tempo constante).

Os ensaios onde foram utilizadas as temperaturas de 322°C e um tempo de reação de 8 horas e temperaturas de 332°C e 355°C e os tempos de reação de 4 horas e 8 horas, tiveram ao final do processo um gás como produto. Uma análise mais detalhada sobre esse assunto será realizada no tópico 5.4.2 dessa dissertação.

As caracterizações dos materiais craqueados não gasosos foram apresentadas a seguir:

5.5.1 Caracterização dos produtos de craqueamento

5.5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

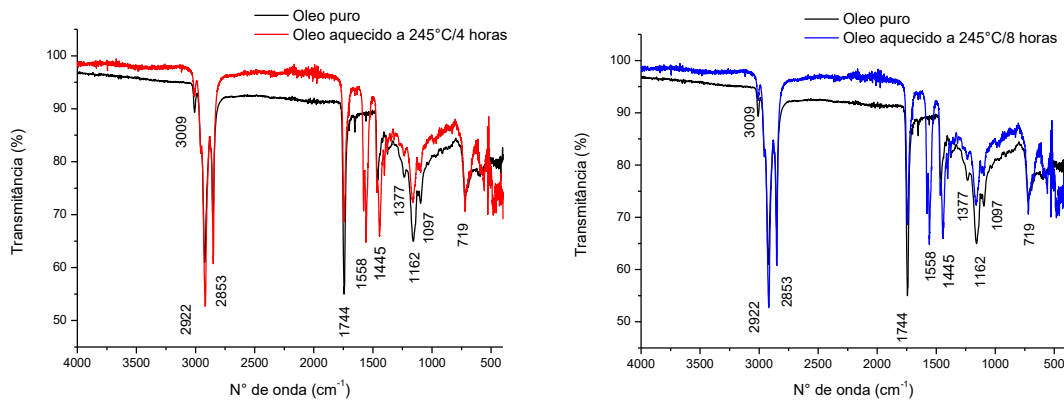
A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada na identificação e análise dos grupos funcionais das amostras dos produtos obtidos após os ensaios para avaliação das melhores condições catalíticas. Os espectros estão apresentados abaixo.

(a) Espectro de infravermelho para craqueamento a 245°C nos tempos de 4 e 8 horas

Os espectros de infravermelho para os craqueamentos realizados a 245°C por 4 e 8 horas mostraram picos semelhantes ao espectro do óleo de soja puro. Com exceção às bandas ocorridas em 1445 cm^{-1} , característica de ligação CH_2 de alcanos (geralmente sobrepostas à banda de CH_3 em 1460 cm^{-1}) e em 1558 cm^{-1} , características de absorção de íon carboxilato (BARBOSA, 2008). Tais bandas são uma evidência de houve quebra de uma pequena fração da ligação do triacilglicerol e que a reação não ocorreu isenta da presença de oxigênio. O aquecimento por um período de tempo mais prolongado (8 horas), de acordo com os espectros de infravermelho, não foi suficiente para mudança estrutural significativa. As principais bandas de triglicerídeos do óleo de soja ainda se apresentaram majoritárias.

Os espectros para esse ensaio estão representados na Figura 32.

Figura 32 - Espectros no infravermelho para craqueamento a 245°C nos tempos de 4 e 8 horas.

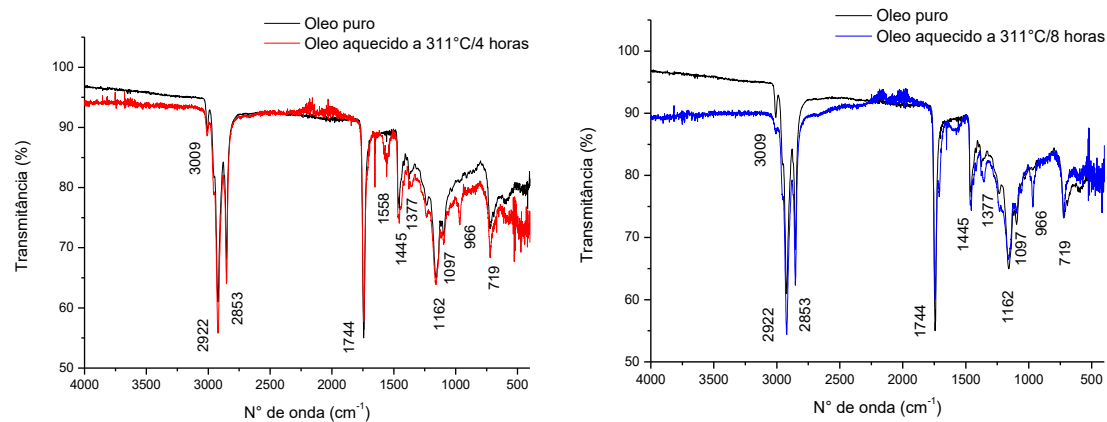


Fonte: dados coletados pela autora.

(b) Espectro de infravermelho para craqueamento a 311°C nos tempos de 4 e 8 horas

Nos espectros obtidos para aquecimento a 311°C observou-se um encurtamento da intensidade da banda de 1558 cm^{-1} se comparado com o craqueamento a 245°C e o desaparecimento da mesma quando se aumenta o tempo de reação de 4 para 8 horas. Um novo pico de absorção em 966 cm^{-1} , característico de deformação do grupo C=C-H de isômero *trans* de óleos e gorduras ou resultantes de um pequeno acúmulo de alquenos ocorrido após o craqueamento (BARBOSA, 2008), também foi observado. Tais resultados podem ser observados na Figura 33.

Figura 33 - Espectros no infravermelho para craqueamento a 311°C nos tempos de 4 e 8 horas.



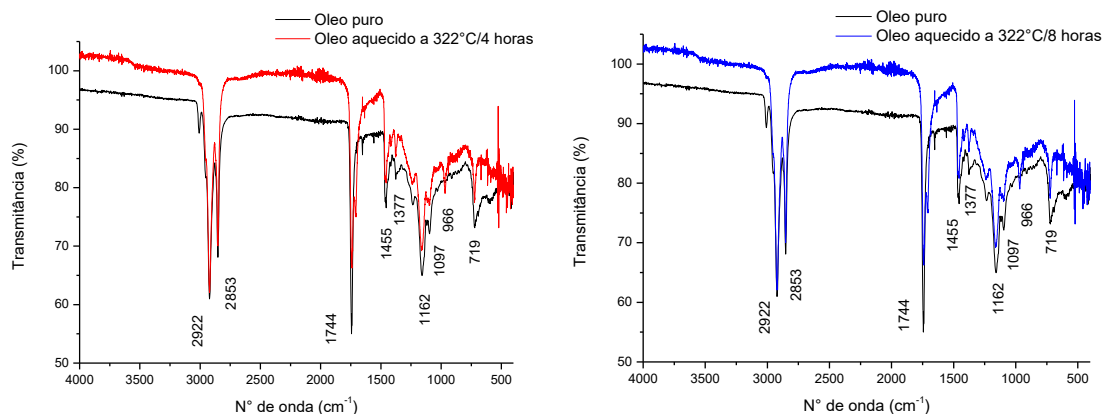
Fonte: dados coletados pela autora.

(c) Espectro de infravermelho para craqueamento a 322°C nos tempos de 4 e 8 horas

Para os craqueamentos ocorridos a 322°C, obteve-se espectros onde pode-se observar o aparecimento de um novo pico de absorção em 966 cm^{-1} , como no aquecimento a 311°C, característico de deformação do grupo C=C-H de isômero *trans* de óleos e gorduras ou resultantes de um pequeno acúmulo de alquenos ocorrido após o craqueamento. Houve também o desaparecimento do pequeno sinal de estiramento característico de C-H de alquenos em 3009 cm^{-1} (BARBOSA, 2008), nos dois tempos de reação.

Os espectros para essa análise estão apresentados na Figura 34.

Figura 34 - Espectros no infravermelho para craqueamento a 322°C nos tempos de 4 e 8 horas



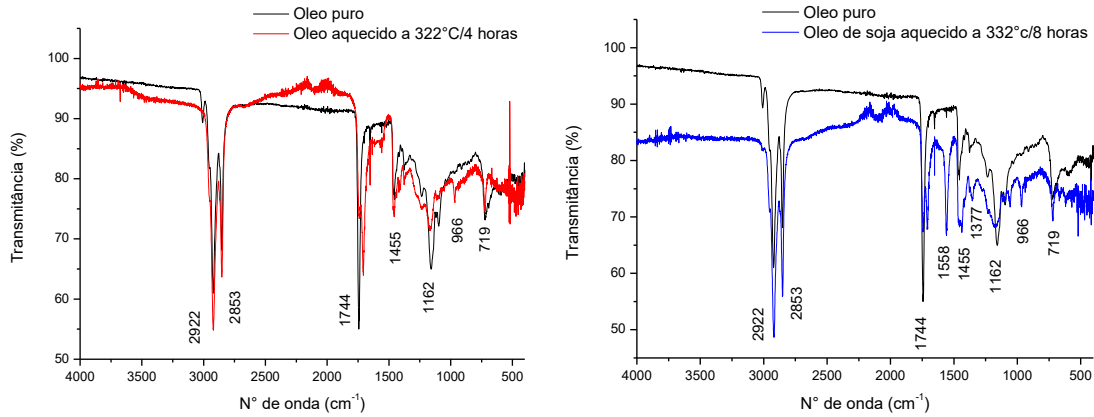
Fonte: dados coletados pela autora.

(d) Espectro de infravermelho para craqueamento a 332°C nos tempos de 4 e 8 horas

O espectro no infravermelho para o craqueamento a 332°C por um período de 4 horas também apresentou o pico de absorção em 966 cm^{-1} e o aparecimento da banda de absorção de íons carboxilato, em 1558 cm^{-1} , ao passar o tempo de reação de 4 para 8 horas. Observou-se também uma diminuição na intensidade da banda 1162 cm^{-1} , referente ao estiramento axial de C-O dos ésteres, nos dois ensaios de craqueamento. O pequeno sinal de estiramento característico de C-H de alquenos em 3009 cm^{-1} também desapareceu nesses ensaios (BARBOSA, 2008).

A Figura 35 mostra os espectros dessa análise.

Figura 35 - Espectros no infravermelho para craqueamento a 332°C nos tempos de 4 e 8 horas

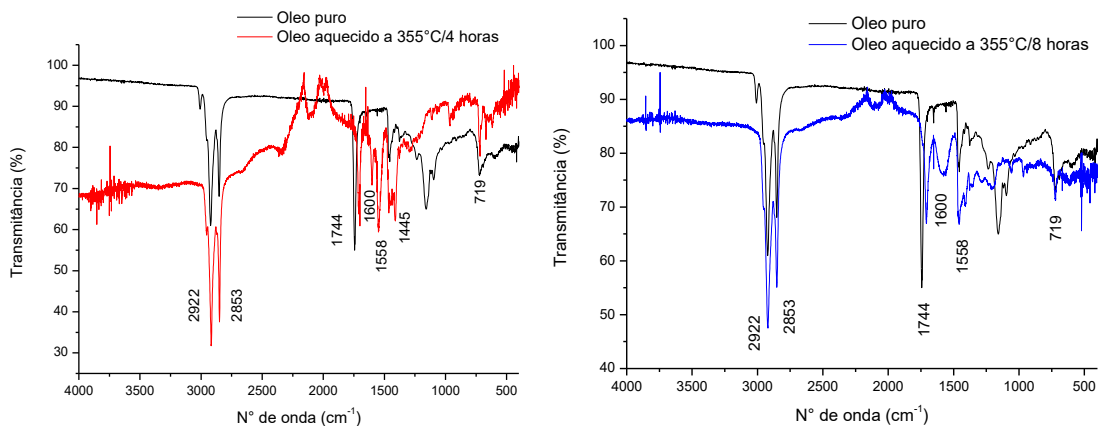


Fonte: dados coletados pela autora.

(e) Espectro de infravermelho para craqueamento a 355°C nos tempos de 4 e 8 horas

Nos espectros obtidos após caracterização dos produtos resultantes do craqueamento ocorrido a 355°C observou-se o aparecimento da banda 1600 cm⁻¹, característica de aromáticos (SANTOS; FERREIRA, 1998). Identificou-se também o desaparecimento da banda referente ao estiramento C-O de ésteres, 1162 cm⁻¹ e a de estiramento característico de C-H de alquenos em 3009 cm⁻¹. Além da diminuição da intensidade das bandas 1588 cm⁻¹ e 1744 cm⁻¹, nos dois tempos de reação, como pode ser visto na Figura 36.

Figura 36 - Espectros no infravermelho para craqueamento a 355°C nos tempos de 4 e 8 horas.



Fonte: dados coletados pela autora.

O desaparecimento de algumas bandas, bem como a diminuição da intensidade de outras quando se aumenta a temperatura e/ou o tempo de reação nos permite observar que os triacilgliceróis, presentes no espectro do óleo de soja puro, já não são mais tão frequentes nos espectros dos produtos de craqueamento do óleo. Tal fato se deve à formação de novos compostos de menor massa molar, como pode ser evidenciado também pela produção de gás ocorrida nos ensaios que usaram temperaturas de 322°C, 332°C e 355°C.

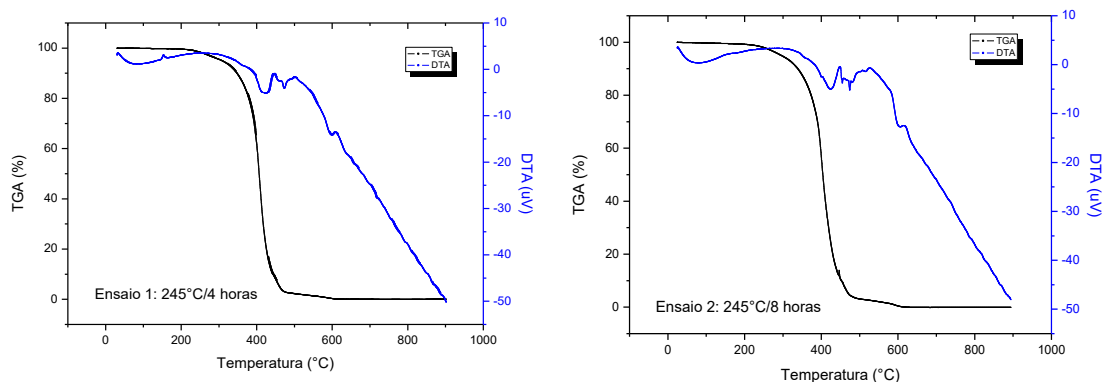
A banda em aproximadamente 3009 cm^{-1} tem maior frequência quando se tem na composição do óleo, uma maior quantidade de ácido linoleico e linolênico (ZAHIR et al., 2014). O desaparecimento dessa banda com o aquecimento pode ser explicado pela degradação desse ácido graxo a uma dada temperatura.

Estudos sobre a deterioração de óleos vegetais mostram que um dos produtos secundários resultantes dessa degradação são os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (ONTANÓN *et al.*, 2015), o que justifica a presença da banda em 1600 cm^{-1} .

5.5.1.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

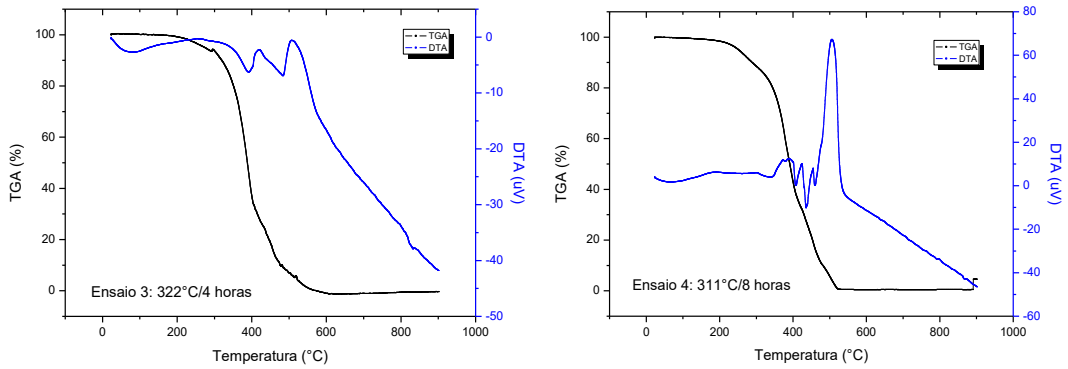
As curvas termogravimétricas obtidas após ensaios para avaliação das melhores condições de craqueamento estão apresentadas nas Figuras 37, 38, 39, 40 e 41.

Figura 37 - Curvas termogravimétricas para craqueamento a 245°C nos tempos de 4 e 8 horas (ensaios 1 e 2, respectivamente).



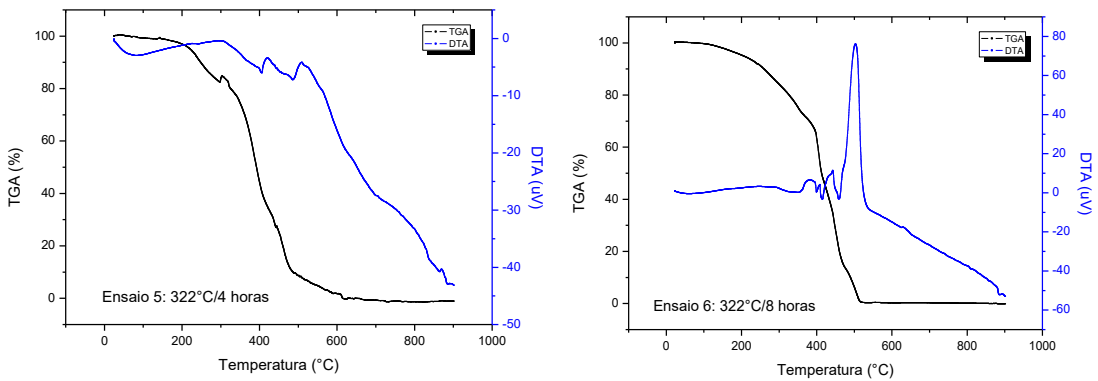
Fonte: autora.

Figura 38 - Curvas termogravimétricas para craqueamento a 311°C nos tempos de 4 e 8 horas (ensaios 3 e 4, respectivamente).



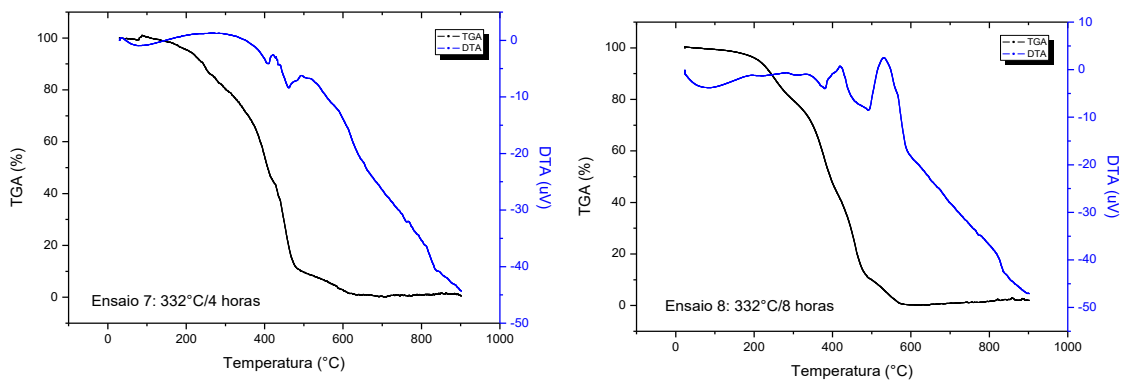
Fonte: autora.

Figura 39 - Curvas termogravimétricas para craqueamento a 322°C nos tempos de 4 e 8 horas (ensaios 5 e 6, respectivamente).



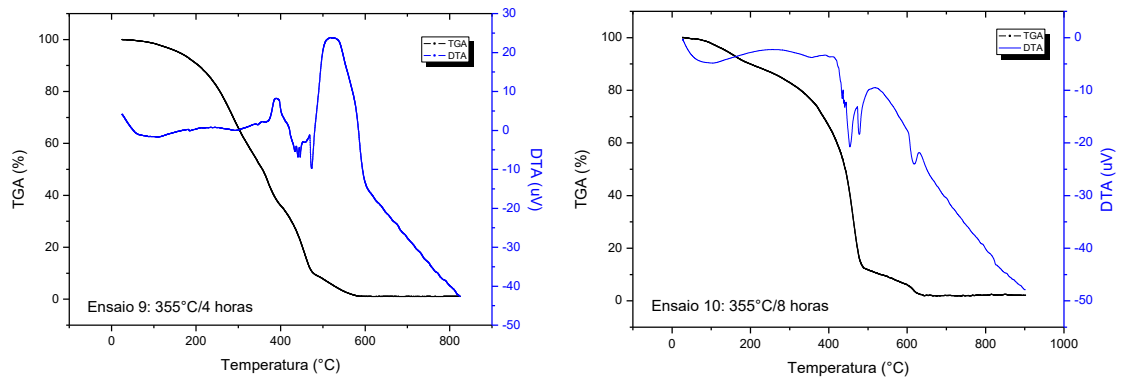
Fonte: autora.

Figura 40 - Curvas termogravimétricas para craqueamento a 332°C nos tempos de 4 e 8 horas (ensaios 7 e 8, respectivamente).



Fonte: autora.

Figura 41 - Curvas termogravimétricas para craqueamento a 355°C nos tempos de 4 e 8 horas (ensaios 9 e 10, respectivamente).



Fonte: autora.

Os eventos térmicos caracterizados pelas principais perdas de massa ao longo das análises realizadas nesta etapa de avaliação, assim como as respectivas faixas de temperatura em que ocorreram estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 - Eventos térmicos identificados nas análises realizadas para avaliação das melhores condições de craqueamento do óleo de soja

Ensaio	T _{onset} / T _{offset} (°C)	Primeiro evento			Segundo evento			Terceiro evento		
		FT ¹ (°C)	PM ² (%)	Processo	FT ¹ (°C)	PM ² (%)	Processo	FT ¹ (°C)	PM ² (%)	Processo
CR245/4	220/600	220,2 – 433,9	85,5	Endo	433,9 – 471,8	10,7	Exo	471,8 – 598,5	2,9	Exo
CR245/8	230/610	236,2 – 444,8	86,3	Endo	444,8 – 502,5	9,2	Exo	502,5 – 608,3	2,8	Exo
CR311/4	220/600	216,3 – 406,9	64,8	Endo	406,9 – 473,3	22,7	Exo	473,3 – 597,8	10,2	Exo
CR311/8	210/530	211,8 – 402,0	56,4	Exo	402,0 – 472,4	29,6	Endo	472,4 – 521,8	11,3	Exo
CR322/4	170/618	174,9 – 400,5	54,2	Exo	400,5 – 472,0	30,2	Exo	472,0 – 580,4	11,1	Exo
CR322/8*	130/520	133,2 – 410,8	47,1	Exo	410,8 – 463,9	33,8	Exo	463,9 – 517,0	17,3	Exo
CR332/4*	150/600	146,4 – 406,2	48,0	Exo	406,2 – 471,9	36,8	Exo	471,9 – 600,4	11,2	Exo
CR332/8*	140/570	146,3 – 400,5	51,2	Endo	400,5 – 480,4	34,6	Exo	480,4 – 563,1	11,2	Exo
CR355/4*	100/580	108,6 – 393,9	60,8	Exo	393,9 – 466,5	24,3	Endo	466,5 – 578,3	11,6	Exo
CR355/8*	20/620	27,42 – 160,8	7,1	Endo	160,8 – 477,7	82,6	Endo	477,7 – 611,8	11,4	Exo

Nota: ¹ Faixa de temperatura do evento; ² Perda de massa; * Produção de gás

Legenda: CR245/4 – craqueamento a 245°C por 4 horas; CR245/8 - craqueamento a 245°C por 8 horas; CR311/4 - craqueamento a 311°C por 4 horas; CR311/8 - craqueamento a 311°C por 8 horas; CR322/4 - craqueamento a 322°C por 4 horas; CR322/8 - craqueamento a 322°C por 8 horas; CR332/4 - craqueamento a 332°C por 4 horas; CR332/8 - craqueamento a 332°C por 8 horas; CR355/4 - craqueamento a 355°C por 4 horas; CR355/8 - craqueamento a 355°C por 8 horas; Endo- endotérmico; Exo – exotérmico.

Fonte: dados coletados pela autora.

As curvas TG/DTA para os ensaios realizados nesta etapa mostraram que todos os processos de decomposição ocorreram em 3 eventos.

Após estudos dos resultados dos gráficos da Figura 37 a 41 e dados da Tabela 12, observou-se que as temperaturas iniciais de estabilização (T_{ONSET}) diminuem com o aumento da temperatura de craqueamento (mantendo-se o tempo constante) e com o aumento do tempo de reação (mantendo-se a temperatura constante). Atendo-se para a temperatura de 355°C em um tempo de reação de 8 horas, onde a T_{ONSET} apresentou um valor muito baixo se comparado às demais, 20°C. Esta significativa redução de temperatura, analisada conjuntamente com a faixa de temperatura do primeiro evento para esse ensaio (CR355/8), 27°C a 160°C, pode ser explicada pela presença de composto resultante da produção dos gases no produto de craqueamento, pois a fração de massa presente é muito pequena, 7%.

Analisando separadamente cada caso, pode-se constatar que:

As curvas termogravimétricas obtidas para os ensaios 1 e 2 ocorridos a 245°C nos tempos de 4 e 8 horas, respectivamente, mostraram-se semelhantes. O primeiro evento de ambas, apresentou a maior perda de massa de todo processo, cerca de 86% para os dois ensaios, referente às faixas de temperatura de 220°C a 434°C e 236°C a 445°C. Tais faixas, se comparadas a faixas de temperatura das frações típicas do petróleo (apresentadas na Tabela 2, p. 23), se assemelham as faixas de temperatura das frações do gasóleo leve (235°C a 305°C), gasóleo pesado (305°C a 400°C) e lubrificantes (400°C a 510°C) (THOMAS, 2001). Como não houve produção de gás nesta etapa, pode-se dizer que todo o material craqueado se encontrava no produto analisado.

Para os ensaios 3 e 4, ocorridos a uma temperatura de 311°C durante 4 e 8 horas respectivamente, as maiores perdas de massa também ocorreram no primeiro evento, 65% e 56%, respectivamente. As faixas de temperatura dessas perdas, 216°C a 407°C e 212°C a 402°C, analisadas conjuntamente às frações do petróleo se assemelham às frações do querosene (175°C a 175°C), gasóleo leve (235°C a 305°C) e gasóleo pesado (305°C a 400°C). Observou-se também uma maior percentagem de perda de massa no segundo evento se comparado aos ensaios

realizados à temperatura de 245°C, podendo-se associar tal fato a produção de composto de mais baixa massa molar e conseqüentemente menor ponto de ebulição.

Os ensaios 5 e 6, associados às reações de temperatura 322°C nos períodos de 4 e 8 horas, também apresentaram maior percentual de perda de massa no primeiro evento, 54% para o ensaio de tempo de reação de 4 horas e 47% para o ensaio de tempo de reação de 8 horas, relacionados às faixas de temperatura de 175°C a 400°C e 133°C e 410°C. Comparando-as às frações típicas do petróleo, essas se assemelham às frações querosene (175°C a 175°C), gasóleo leve (235°C a 305°C) e gasóleo pesado (305°C a 400°C). Observa-se ainda que a perda de massa do ensaio CR322/8 foi menor que a do ensaio CR322/4, o que pode ser explicado pela produção de gás no ensaio CR322/8.

Os craqueamentos realizados a temperatura de 332°C nos tempos de 4 e 8 horas, ensaios 7 e 8, apresentaram perda de massa nos valores de 48% e 52%, respectivamente, ocorridas no primeiro evento. As faixas de temperaturas referentes a essas perdas são de 146°C a 406°C e 146°C a 400°C e se comparadas às frações típicas do petróleo equivalem às frações da nafta (115°C a 175°C), querosene (175°C a 175°C), gasóleo leve (235°C a 305°C) e gasóleo pesado (305°C a 400°C). Por terem produzido fração gasosa, estes ensaios apresentaram menor perda de massa em faixas de temperatura semelhantes aos ensaios relatados anteriormente.

O aumento de percentagem de perda de massa no segundo evento também ocorreu nos ensaios 5, 6, 7 e 8, mostrando novamente que houve a formação de compostos de massa molares menores.

Por conseguinte, os ensaios 9 e 10, cuja temperatura de craqueamento utilizada foi de 355°C para os tempos de reação de 4 e 8 horas, tiveram os maiores percentuais de perda de massa no primeiro evento para o ensaio de 4 horas, 61% e no segundo evento para o ensaio de 8 horas, 83%. A faixa de temperatura correspondente ao primeiro evento do ensaio CR355/4, 109°C a 394°C, se comparadas às frações do petróleo se assemelham a gasolina (40°C a 115°C), nafta (115°C a 175°C),

querosene (175°C a 175°C), gasóleo leve (235°C a 305°C) e gasóleo pesado (305°C a 400°C). Já a faixa de temperatura correspondente ao segundo evento do ensaio CR355/8, 161°C a 478°C, se compara às frações GLP (até 40°C), nafta (115°C a 175°C), querosene (175°C a 175°C), gasóleo leve (235°C a 305°C), gasóleo pesado (305°C a 400°C) e lubrificantes (400°C a 510°C).

Porém, nos ensaios CR322/8, CR332/4, CR332/8, CR355/4 e CR355/8, o que analisou-se pela técnica termogravimétrica foi somente o produto restante no reator após ter-se retirado a fração gasosa produzida. Isso explica, por exemplo, a grande percentagem de perda de massa, em uma faixa extensa de temperatura, observada no ensaio realizado a 355°C no tempo de 8 horas (160°C a 477°C). Desta forma, podendo-se aferir também que a perda de massa de 7% ocorrida no primeiro evento desse ensaio, na faixa de temperatura de 27°C a 161°C, pode ser equiparada às frações da gasolina (40°C a 115°C) e da nafta (115°C a 175°C), típicas do petróleo.

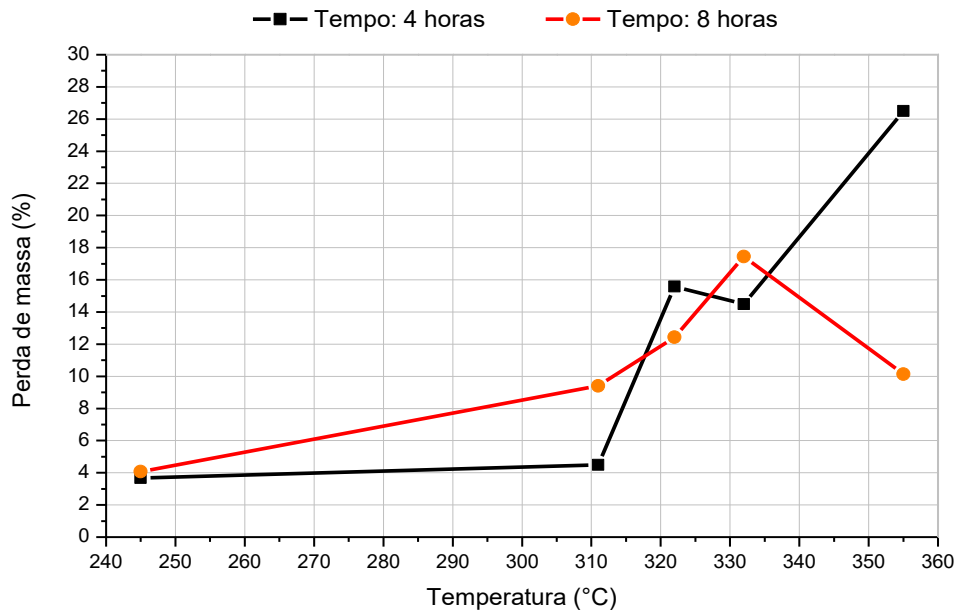
Tais resultados são de grande interesse para a produção de combustíveis a partir do craqueamento do óleo de soja, utilizando-se o CSCR. De modo que a utilização de materiais reciclados, em condições favoráveis de reação, resultou na produção de materiais com características semelhantes às fontes de energia obtidas a partir do refinamento do petróleo.

5.5.2 Avaliação da perda de massa do óleo vegetal após craqueamento catalítico

A avaliação da perda de massa do óleo vegetal após o craqueamento catalítico foi realizada de acordo com os ensaios da Tabela 3 (p. 50), que apresenta as diferentes condições de temperatura (°C) - 5 níveis - e de tempo (horas) - 2 níveis – utilizadas nos processos.

Após cada ensaio foram determinadas as perdas de massa do óleo vegetal, em percentagem, com o objetivo de conhecer a capacidade de conversão da referida matéria-prima em combustíveis sintéticos gasosos. O gráfico de perda de massa em função da temperatura está apresentado na Figura 42.

Figura 42 - Acompanhamento da perda de massa (%) do óleo de soja nas diferentes escalas de temperatura (°C) e tempo (horas).



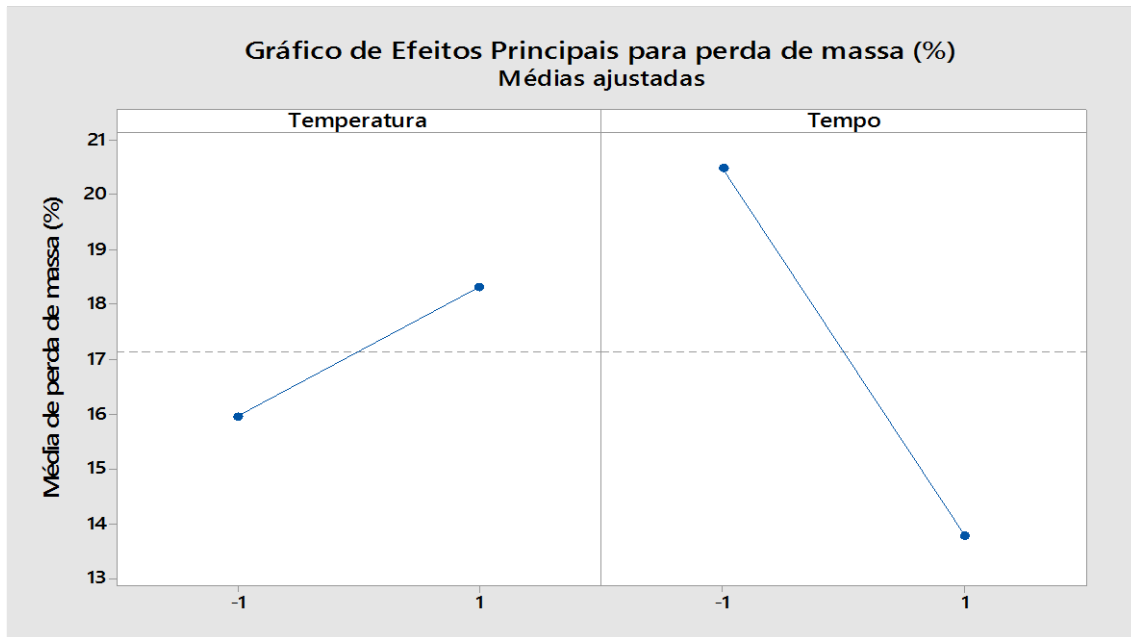
Fonte: dados coletados pela autora.

Analisando-se os resultados do gráfico da Figura 42 pode-se perceber que cada nível do fator temperatura apresenta um perfil distinto, considerando a perda de massa (%), para os tempos de 4 e 8 horas de reação.

Entre os perfis, pode-se verificar que reações com longo período de tempo (8 horas), associadas a elevadas temperaturas (355°C), podem levar a transformações que não produzem grandes massas de gases, mas materiais pouco voláteis como oligômeros ou polímeros. Já o período de 4 horas associado à temperatura de 355°C foi responsável pela maior perda de massa de óleo vegetal, sendo o referencial para a continuidade dos experimentos de otimização.

Os fatores temperatura e tempo, bem como sua interação, foram avaliados dentro dos últimos 4 ensaios (332°C/4h; 332°C/8h; 355°C/4h; 355°C/8h), conjunto este selecionado por conter o referido resultado promissor de perda de massa. Os efeitos principais para a perda de massa são mostrados na Figura 43.

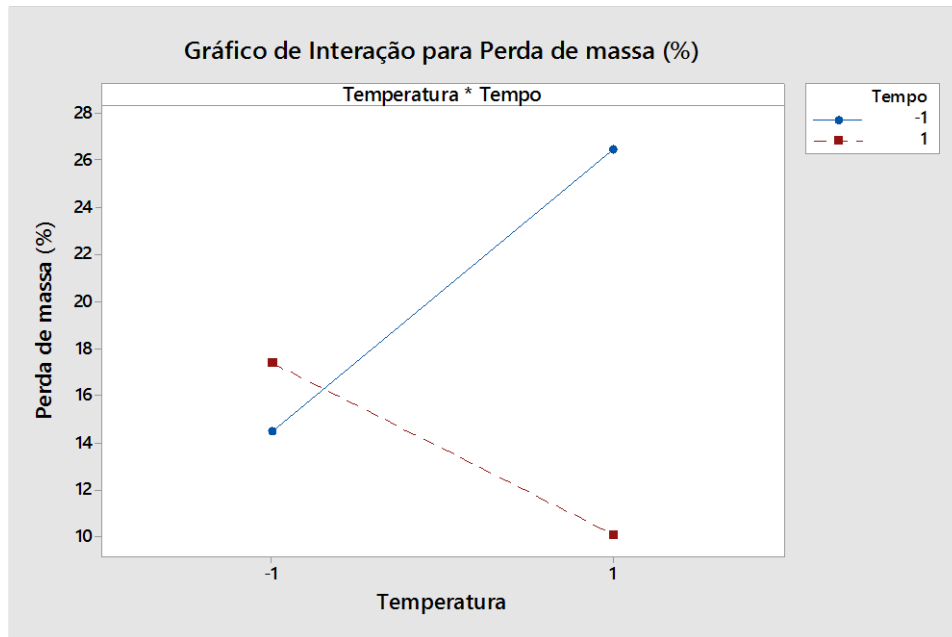
Figura 43 - Efeitos principais da perda de massa de óleos vegetais.



Fonte: dados coletado pela autora.

Como se pode observar no gráfico da Figura 43, os fatores temperatura e tempo são responsáveis por variações consideráveis de perda de massa média do óleo de soja, sendo a variação mais elevada referente ao fator tempo. Entretanto, apenas o fator temperatura foi responsável pelo aumento de perda de massa. Deste modo, a continuidade dos estudos deve considerar elevações de temperatura e redução de tempo do craqueamento catalítico.

Ao considerar a interação entre os fatores temperatura e tempo, como demonstrado no gráfico da Figura 44, pode-se verificar que a variação da temperatura nos diferentes níveis de tempo leva a comportamentos claramente distintos para a perda de massa de óleo vegetal, característica que comprava a importância da interação de ambos os fatores no estudo quantitativo dessa perda. Concomitantemente, estabelecer a interação ajuda a comprovar a importância dos fatores principais correspondentes.

Figura 44 - Efeito de Interação para a perda de massa do óleo de soja.

Fonte: dados coletados pela autora.

Portanto, com base nos estudos preliminares apresentados pode-se afirmar que o craqueamento catalítico do óleo de soja comercial apresenta perfis distintos dependendo dos valores de temperatura e tempo utilizados. E que ambos os fatores são determinantes para a perda de massa do óleo vegetal, bem como sua interação. Tendo-se, deste modo, como condição de referência para a otimização do craqueamento catalítico a temperatura de 355°C e o tempo de reação de 4 horas.

6 CONCLUSÃO

A lixiviação ácida do material ativo das baterias de celular do tipo íons lítio exauridas foi eficiente na extração do cobalto necessário para o preparo do catalisador proposto. Empregando a técnica de fluorescência de raios-X foi possível determinar o teor de cobalto no material lixiviado que foi de 99% em mol e a difração de raios-X indicou 3 fases presentes no material lixiviado: o Co_3O_4 , o CoO e o LiCoO_2 . Empregando a difração de raios-X, observou-se que o suporte tem a sua estrutura química semelhante à cordierita de magnésio ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), material cerâmico muito utilizado em catalisadores automotivos. Tal material mostrou-se adequado ao uso como suporte, uma vez que, após testes catalíticos, apresentou-se inerte à reação de craqueamento do óleo de soja, trabalhando apenas como substrato para a fase ativa, aumentando sua área superficial e proporcionando sua imobilização.

O aquecimento do óleo de soja (puro e na presença do suporte cerâmico) a 250°C não modificou significativamente a estrutura química do óleo e não foram observados produtos de craqueamento térmico nesta condição experimental. Estes resultados indicam que qualquer alteração no aspecto visual, térmico e químico do óleo craqueado a 250°C na presença do óxido de cobalto suportado deve-se exclusivamente a eficiência catalítica do catalisador. O uso do CSCC mostrou-se eficiente no craqueamento do óleo de soja, levando a formação de diferentes produtos de baixa massa molar que foram identificados pelas técnicas de CG e TG/DTA. As análises por espectroscopia no infravermelho mostraram que apesar do craqueamento do óleo ter ocorrido, os triglicerídeos ainda são os compostos mais presentes no produto. Os produtos obtidos a partir desse craqueamento possuem faixas de temperatura que assemelham-se às faixas do querosene (175°C a 235°C), gasóleo leve (235°C a 305°C), gasóleo pesado (305°C a 400°C) e lubrificantes (400°C a 510°C) se comparadas as frações típicas do petróleo. O processo envolvendo o óxido de cobalto recuperado das baterias, assim como o processo envolvendo o óxido de cobalto comercial, mostrou-se eficiente no craqueamento do óleo de soja, uma vez que também produziu frações de mais baixa massa molar. Com etapas ocorrendo em faixas de temperatura, que quando comparadas às faixas

das frações típicas do petróleo abrangem as faixas do querosene (175°C – 235°C), gasóleo leve (235°C a 305°C), gasóleo pesado (305°C a 400°C) e lubrificantes (400°C a 510°C).

Na etapa de avaliação das condições de reação, concluiu-se que a melhor temperatura e o melhor tempo para o craqueamento do óleo de soja utilizando-se o CSCR, dentre as condições propostas, foi de 355°C por um período de 4 horas. Tal condição apresentou na análise termogravimétrica dos produtos de reação frações semelhantes à gasolina e nafta e uma maior porcentagem de perda de massa em faixas de temperatura semelhantes dos demais ensaios, comprovando que houve a produção de composto de menor massa molar.

Os experimentos realizados sobre o efeito das variáveis tempo e temperatura indicaram que estes são responsáveis por variações consideráveis de perda de massa média de óleo vegetal, sendo a mais elevada para o fator tempo. Porém o aumento de perda de massa só é favorecido pelo fator temperatura. Deste modo, sugere-se que a continuidade dos estudos deve considerar elevações de temperatura e redução do tempo do craqueamento catalítico.

Por fim, pode-se inferir que o catalisador de óxido de cobalto recuperado de baterias de celulares proposto neste trabalho, além de ser produzido através da reciclagem de materiais, é interessante para a área de catalise, não só do óleo de soja, mas de várias outras esferas de pesquisa nesta área, uma vez que esses catalisadores são amplamente estudados e utilizados na indústria de bens de consumo. Na área de combustíveis alternativos, se mostrou eficiente ao produzir combustíveis a partir de fonte renovável, a baixas temperaturas e em um período de tempo relativamente curto para uma reação de craqueamento. Tais fatores levam a uma redução energética significativa nos processos, reduzindo os custos de processamento e produção de combustíveis alternativos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, Elie. **Curso de formação de operadores de refinaria: Processos de refino**. Curitiba: Petrobras/UnicenP, 2002. 75p.

ANDRADE, J. B.; ROCHA, G. O.; GUARIEIRO, A. L. N.; GUARIEIRO, L. L. N.; RAMOS, L. P. Química sem fronteira: o desafio da energia. **Química Nova**, v.36, N^o.10, p.1540-1551, 2013.

ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 2008**. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/visualizar_texto.cfm?idtxt=1687>. Acesso em: 14 nov. 2014.

ANP. Resolução ANP N^o 7, DE 19 de março de 2008. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=8430](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=8430)>. Acesso em: 18 jun 2015.

ANP. Biodiesel. 2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=57994&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1365017177145>>. Acesso em: 30 maio 2015.

ANP. Etanol. 2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=57994&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1365017177145>>. Acesso em: 30 maio 2015.

ARAUJO, J. M. A. **Química dos alimentos: teoria e prática**. 5 ed. Viçosa: Ed. UFV, 2011.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Physical chemistry**. 8 ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2006. 1053p.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho**: na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Ed UFV, 2007.

BUSNARDO, N. G.; PAULINO, J. F.; AFONSO. Recuperação de cobalto e de lítio de baterias íon-lítio usadas. **Química Nova**, v. 30, p. 995-1000, 2007.

CALGARO, C. O.; ALBIERO, J. K.; MEILI, L.; ROSA, M. B.; BERTUOL, D. Recuperação de cobalto de baterias íon-lítio através de lixiviação ácida e eletro-obtenção. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 5, p. 867-874, 2012.

CASTILLO, S.; ANSART, F.; LABERTY, R.; PORTAL, J. Advances in the recovering of spent lithium battery compound. **Journal of Power Sources**, v. 112, p. 247-254, 2002.

CGEE. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Energia solar fotovoltaica no Brasil: subsídios para tomada de decisão. Brasília. 2010.

CHEW, T. L.; BHATIA, S.. Effectof catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2540-2545, 2009.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1981.

CONTESTABILE, M ; PANERO, S ; SCROSATI, B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process **Journal of Power Sources**, v. 92, p. 65-69, 2001.

DA COSTA, R. C. **Reciclagem de baterias de íons de lítio por processamento mecânico**. Dissertação (Mestrado – Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, 2010.

DE LA PEÑA O'SHEA, V. A.; HOMS, N.; PEREIRA, E. B.; NAFRIA, R.; LA PISCINA, P. R. X-ray diffraction study of Co_3O_4 activation under ethanol steam-reforming. **Catalysis Today**. v. 126, p. 148-152, 2007.

DELANNAY, F. **Characterization of heterogeneous catalysts**. New York: Marcel Dekker, 1984. 409p.

DUPONT, J. A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**. v. 25, p. 12-13. 2002.

EIA. Energy Information Agency. International Energy Outlook 2013: With Projections to 2040. Washington, DC. 2013. 312p.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. *Balanco energético nacional 2014: ano base 2013*. Rio de Janeiro. 2014, 288p.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. *Balanco energético nacional 2015: ano base 2014*. Rio de Janeiro. 2015, 289p.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. Germany: Wiley, v. 1, 2008.

FAHIM, Mohammed A.; AL-SAHHAF, Taher A.; ELKILANI, Amal S. **Introdução ao refino do petróleo**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012. 480p.

FAN, L. F.; WU, X. W.; GUO, M. D.; GAO, Y. T. Cobalt hydroxide film deposit on glassy carbon electrode for electrocatalytic of hydroquinone. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3654-3659, 2007.

FARIAS, Robson. **Introdução aos biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2010.

FELTRE, Ricardo. **Química**. São Paulo: Moderna, v. 3, 2005.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yield of fatty esters transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n° 10, p. 1638-1643, 1984.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 409p.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 3 ed. New Jersey: Prentice-Hall, 2004. 670p.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. **Energia, meio ambiente e desenvolvimento**. 3 ed. São Paulo: Edusp, 2008. 400p.

GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU; FRETY, R. Utilization of vegetables oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/γ-Al₂O₃. **Catalysis Today**, v. 5, p. 533-544, 1989.

HELI, H.; YADEGAN, H. Nanoflake of the cobaltous oxide, CoO: Synthesis and characterization. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 2139-2148, 2010.

HUANG, Y. J.; SCHWARZ, J.. The effect of catalyst preparation on catalytic activity I. The catalytic activity of Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by wet impregnation, **Applied Catalysis**. v. 30, p. 239-253, 1987.

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

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. **Fuel Processing Technology**, v. 51, p. 101-125, 1997.

IEA. International Energy Agency. World Energy Investment Outlook 2014. International Energy Agency. Paris, France. v. 23. 2014. 329p.

INGLEZAKIS, V. J.; POUPOULOS, S.G. **Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications.** Amsterdam: Elsevier, 2006. 614p.

JAGADALE, A. D.; DUBAL, D. P.; LOKHANDE, C. D. Electrochemical behavior of potentiodynamically deposited cobalt oxyhydroxide (CoOOH) thin films for supercapacitor application. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 672-676, 2012.

JAGADALE, A. D.; KUMBHAR, V. S.; LOKHANDE, C. D. Supercapacitive activities of potentiodynamically deposited nanoflakes of cobalt oxide (Co₃O₄) thin film electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 406, p. 225-230, 2013.

JANG, Y.; WANG, H. CHIANG, Y. Room-temperature synthesis of monodisperse mixed spinel (Co_xMn_{1-x})₃O₄ powder by a coprecipitation method. **Journal of Material Chemistry**. v. 8, p. 2761, 1998.

JI, L; LIN, J.; ZEING, C.. Metal-support interactions in Co/Al₂O₃ catalysts: A comparative study on reactivity of support. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 1783-1790, 2000.

KALICHEVSKY, V. A.; STAGNER, B. A . Chemical Refining of Petroleum. **ACS – Monograph series**, New York, 1942. HUANG, Y. J.; SCHWARZ, J.. The effect of catalyst preparation on catalytic activity: IV. The design of Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by incipient wetness, **Applied Catalysis**. v. 32, p. 59-70, 1987b.

KANDALKAR, S. G.; LEE, H.; CJAE, H.; KIM, C. Structural, morphological and electrical characteristics of the electrodeposited cobalt oxide electrode for supercapacitor applications. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 48-51, 2011.

KIM, K. J.; KIM, H. K.; PARK, Y. R.; AHN, G. Y.; KIM, C. S.; PARK, J. Y. Magnetic and optical properties of spinel $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 300, p. 300-305, 2006.

KOMIYAMA, M.; MERRIL, R. P.; HARNSBERGER, H. F.. Concentration profiles in impregnation of porous catalysts - nickel on alumina, **Journal of Catalysis**. v. 63, p. 35-52, 1980.

LA OSA, A.R.; De LUCAS, A.; VALVERDE, J. L.; ROMERO, A.; MONTEAGUDO, I.; COCA, P.; SÀNCHEZ, P.. Influence of alkali promoters on synthetic diesel production over Co catalyst. **Catalysis Today**, p.96-106, 2011.

LAWSON, H. M. **Standart for fats and oils**. Westport: Avi Publishing Company, 1985.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5 ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1999.

LEE, C.k.; RHEE, K.i.Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes. **Hydrometallurgy**, p. 510-518, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X02001676>>. Acesso em: 10 nov. 2012.

LIANG, Y.; LI, Y.; WANG, H.; ZHOU, J.; WANG, J.; REGIER, T.; DAI, H. Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. **Nature Materials**, v. 10, p. 780-786, 2011.

MAUNULA, T.; AHOLA, J.; HAMADA, H..Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by propene on CoO_x /alumina catalysts in lean conditions. **Applied Catalysis B: Environment**, v. 26, p. 173,192, 2000.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248–268, 2006.

MONTE, Adriana D. M. O. **Estudo da interação do dodecanotiol e do ácido hexanóico com cobre e sua influência na degradação do óleo diesel**. 2001. 305f. Tese (Doutorado) – Química, PUC, Rio de Janeiro.

MYOUNG, J.; JUNG, Y.; LEE, J.; TAK, Y. Cobalt oxide preparation from waste LiCoO_2 by electrochemical-hydrothermal method. **Elsevier**, v. 112, p. 639-642, 2002.

NAN, J; HAN, D; ZUO, X. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction. **Power Sources**, v. 152, p. 278-284. 25, 2005.

ONTANÓN, I.; SANZ, A.; ESCUDERO, A.; MARCOS, S.; FERREIRA, V.; GALBÁN, J.A. A modified commercial Gas Chromatograph for the continuous monitoring of the thermal degradation of sunflower oil and off-line Solid Phase Extraction Gas Chromatography Mass Spectrometry characterization of released volatiles. **Journal of Chromatography A**, v. 1388, p.52-59, 2015.

PAULINO, J. F.; BUSNARDO, N. G.; AFONSO, J. C. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, n°. 3, p. 843-849, 2008

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16 (6B): p. 1313-30, 2005.

PNPB. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel: inclusão social e desenvolvimento territorial**. 2011. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/portal/saf/arquivos/view/biodiesel/arquivos-2011/Biodiesel_Book_final_Low_Completo.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2015.

QUIRINO, R. L.. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento o óleo de soja**. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2006.

REGALBUTO, J. **Catalyst Preparation – Science and Engineering**. New York: CRC Press, 2007.

REIS, L. B.; FADIGAS, E. A. F. A.; CARVALHO, C. E. **Energia, Recursos Naturais e a Prática do Desenvolvimento Sustentável**. Barueri: Manole, 2 ed., 2012.

RICACZESKI, C. C.; ZANCANARO, D.; ALZANI, A. ; FERREIRA, E. A. Biodiesel, um combustível em expansão. **Synergismus scyentifica UTFPR**, v. 1, n°. 1-4, p. 324-330, 2006.

RIVA, R; MIESSNER, H; VITALI, R. G. Metal-support interactive in Co/SiO₂ and Co/TiO₂. **Applied Catalysis A: general**, v. 196, p. 111-305, 2000.

ROUSSEL, J.; BOULET, R. Characterization of Crude Oils and Petroleum Fractions. In: WAUQUIER, J. P. **Petroleum refining: Crude oil, petroleum products, process flowsheets**. France: Technip, Chap. 3, v. 1, 1999.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. 2 ed. São Paulo: Makron Books, 1994. v. 2.

SADEQZADEH, M.; KARACA, H.; SAFONOVA, O. V.; FONGARLAND, P.; CHAMBREY, S.;ROUSSEL, P.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; LACROIX, M.; CURULLA_FERRÉ, D.; LUCK, F.; KHODAKOV, A. Y. Identification of the active species in th working alumina-supported cobalt catalyst under various onitions of Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 164, p. 62-67, 2011.

SANTOS, F. R.; FERREIRA, J. C. N. Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas. **Química Nova**, v. 5, p. 560-563, 1998.

SANTOS, E. N.; LAGO, R. M. Publicações na área de catálise envolvendo instituições brasileiras: uma comparação entre os periódicos especializados e os da SBQ. **Química Nova**, v. 30, p. 1480–1483, 2007.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; SANTOS, A. V. Thermal stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial 86 edible oils by thermogravimetry. **Journal of Food Science**, v.67, p.1393-1398, 2002.

SILVA, R. A.; MOHALLEN, N. D. S. Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados. **Cerâmica**, v. 55, p. 170-175, 2009.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.

SHYU, J. Z.; OTTO, K.; WATHKINS, W. L. H.; GRAHAM, G. W.; BELITZ, R. K.; GANDHI, H. S.. Characterization of Pd/ γ -alumina catalysts containing ceria. **Journal of Catalysis**. v. 114, p. 23-33, 1988.

SOLÍS-FUENTES, J. A.; CAMEY-ORTÍZ, G.; HERNANDEZ-MENDEL, M. R.; PÉREZ-MENDOZA, F.; DURÁN-DE-BAZÚA, C. Composition, phase behavior and thermal stability of natural edible fat from rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) seed. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 799-803, 2010.

SPEIGHT, James G. **Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance**. Arima: Mc Graw Hill, 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**. p. 667-676. 2007.

TAKAHASI, V. C. I. **Reciclagem de baterias de íon de Li: condicionamento físico e extração do Co**. 83f. Dissertação (Mestrado – Engenharia metalúrgica e de materiais). USP, São Paulo. 2008.

TANG, C.; WHANG, C.; CHIEN, S. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, p. 68-73, 2008.

TAO, L; YING, L.; DENGLIANG, H.; GUOHUA, M. Preparation of cobalt nanofibres by means of mild thermal precipitation and thermal decomposition process. Preparation of cobalt nanofibres by means of mild thermal precipitation and thermal decomposition process. **Rare Metal and Engineering**, v. 41, p. 1527-1530, 2012.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 271p.

TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S.. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. **Fuel Processing Technology**, v. 85, p. 1283-1300, 2004.

TWAIQ, F. A.; ZABIDI, N. A. M.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 84, p. 105-120, 2003 a.

TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 64, p. 95-107, 2003 b.

VASCONCELOS, C. J. G; MACIEL FILHO, R.; SPANDRI, R.; WOLF-MACIEL, M. R. On-Line Optimization Applied to Large Scale Plants, In: European Symposium on Computer Aided Process Engineering, **European Symposium on Computer Aided Process Engineering – 15**. Barcelona: L. Puigjaner and A. Espuña, 6 p., 2005.

VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. **Organic chemistry: structure and function**. 6ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2009.

VOGEL, Arthur Israel. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 2002.

WANG, J.; CHEN, M.; LUO, T.; XU, Z. Leaching study of spent Li-ion batteries. **Elsevier**, v. 16, p. 443-450, 2012.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 246: p. 24–32, 2006.

YANG, J.; LIU, H.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. **The Journal of Physical Chemistry. C**, v. 114, p. 111–119, 2010.

YANG, J.; ZHANG, W.; GUNASEKARAN, S. A low-potencial, H₂O₂-assisted electrodeposition of cobalt oxide/hydroxide nanostructures onto vertically-aligned multi-walled carbon nanotube arrays for glucose sensing. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5538-5544, 2011.

ZAHIR, E.; SAEED, R.; HAMEED, M. A.; YOUSUF, A. Study of physicochemical properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy. **Arabian Journal of Chemistry**, In Press, 2014. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.05.025. Acesso em: 02 de Agosto de 2016.

ZHU, C.; SAITO, G.; AKYIAMA, T. Urchin-like hollow-structured cobalt oxides with excellent anode performance for lithium-ion batteries. **Elsevier**. v. 646, p. 639-646, 2015.