

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Craqueamento e hidrocraqueamento catalítico de
óleo de soja sobre catalisadores ácidos e básicos
para obtenção de biocombustíveis**

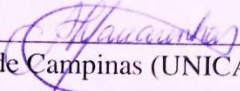
Fredson Santos Guimarães

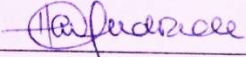
Salvador – Bahia
2019


TERMO DE APROVAÇÃO
FREDSON SANTOS GUIMARÃES


“CRAQUEAMENTO E HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE ÓLEO DE SOJA
SOBRE CATALISADORES ÁCIDOS E BÁSICOS PARA OBTENÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS”

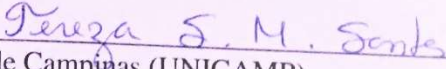
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof^a. Dr^a. Heloysa Martins Carvalho Andrade 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof^a. Dr^a. Luciana Almeida da Silva 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Roger Thomas François Frety 
Doutorado em Cinétique et Catalyse, Université Lyon1
Universidade Federal da Bahia

Prof^a. Dr^a. Tereza Simone Mascarenhas Santos 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Estadual de Feira de Santana

Salvador, 10 de dezembro de 2019.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Santos Guimarães, Fredson

Craqueamento e hidrocrackeamento de óleo de soja
sobre catalisadores ácidos e básicos para obtenção de
biocombustíveis / Fredson Santos Guimarães. --
Salvador, 2019.
189 f.

Orientador: Artur José Santos Mascarenhas.
Tese (Doutorado - Doutorado em Química) --
Universidade Federal da Bahia, Universidade Federal
da Bahia, 2019.

1. Craqueamento. 2. Hidrocrackeamento. 3. Óleo de
soja. 4. Zeólitos. 5. Hidróxidos duplos lamelares. I.
Santos Mascarenhas, Artur José. II. Título.

FREDSON SANTOS GUIMARÃES

**Craqueamento e hidrocraqueamento catalítico de
óleo de soja sobre catalisadores ácidos e básicos
para obtenção de biocombustíveis**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Artur J. S. Mascarenhas

Salvador – Bahia
2019

À minha família (mãe, irmã, filhos e esposa) por me acompanharem nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde, forças e sabedoria.

À minha família (mãe, irmã, filhos e esposa) por me acompanharem nessa jornada.

Ao Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas pela paciência, incentivo, competência, confiança e orientação no desenvolvimento e conclusão deste trabalho e no meu crescimento profissional.

À Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade pela orientação no mestrado e por toda infra-estrutura disponível para a realização deste trabalho.

Ao grupo Labcat.

Ao amigo Vilberto, pelas inúmeras análises de DRX. Aos amigos Maurício e Fernanda, por análises diversas. À amiga Viviana Mateus, pelas análises de cromatografia gasosa.

Ao Prof. Dr. Silvio Cunha e ao Grupo de Pesquisa em Síntese Química.

Ao Prof. Dr. Emerson Sales, à Mailena Dourado e ao Laboratório de Biotecnologia e catálise.

Ao programa de Pós-Graduação em Química

Ninguém é tão grande que não possa aprender, nem tão pequeno que não possa ensinar.

Esopo

RESUMO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento. Assim, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. O uso de combustíveis derivados da biomassa tem sido apontado como uma alternativa, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis tanto por razões econômicas quanto razões ambientais. A preocupação mundial com as mudanças climáticas se estende também ao transporte aéreo, que apresenta poucas alternativas aos combustíveis convencionais devido a sua dependência de combustíveis líquidos com alta densidade energética, que permitam longas autonomias de voo sem aumentar o peso e o volume a ser transportado. Há grande variedade de matérias-primas com fontes vegetais e animais diferentes, tais como soja, babaçu, canola, dendê, gordura suína, entre outros e processos de conversão que potencialmente podem ser aproveitados para a produção de biocombustíveis de aviação. Dentre as matérias-primas utilizadas se destacam os óleos vegetais. O craqueamento de óleos vegetais é uma rota promissora na obtenção de biocombustíveis. O processo ocorre em temperaturas acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, além de monóxido e dióxido de carbono e água. Catalisadores com características ácidas e básicas têm sido investigados no craqueamento de óleos vegetais. Dentre estes, podemos destacar os zeólitos e os óxidos derivados de hidróxidos duplos lamelares. Os zeólitos apresentam acidez, tamanho e a distribuição de poros que os tornam bastante ativos e seletivos no craqueamento catalítico de óleos vegetais. Já os óxidos derivados de hidróxidos duplos lamelares, com propriedades básicas, são indicados para a desoxigenação via decarbonilação, onde o oxigênio é eliminado como CO. Visando melhorar as propriedades do biocombustível, o hidrocrackeamento foi uma boa alternativa para diminuir a quantidade de oxigenados no produto obtido. Essa reação aconteceu na presença de catalisadores ácidos (zeólitos, HZSM-5 contendo 2, 5 e 10% de níquel e HMCM-22 contendo 2%) e básicos (óxidos derivados de hidróxidos duplos lamelares). Estes catalisadores mostraram-se efetivos de craqueamento (exceto o MgAl-LDH) e hidrocrackeameto para produzir um biocombustível na faixa do querosene, contudo com teor de oxigenados considerável.

Palavras-chaves: Biocombustíveis, craqueamento, hidrocrackeamento, óleo de soja, zeólitos, hidróxidos duplos lamelares.

ABSTRACT

Most of all the energy consumed in the world comes from oil, coal and natural gas. These sources are limited and are expected to be depleted. Thus, the search for alternative sources of energy is of paramount importance. The use of fuels derived from biomass has been identified as an alternative, reducing the dependence on fossil fuels for both economic and environmental reasons. The global concern with climate change also extends to air transport, which has few alternatives to conventional fuels due to its dependence on liquid fuels with high energy density, which allow long flight autonomies without increasing the weight and the volume to be transported. There is a wide variety of raw materials with different plant and animal sources, such as soybeans, babassu, canola, oil palm, pork fat, among others, and conversion processes that can potentially be used for the production of aviation biofuels. Among the raw materials used, vegetable oils stand out. The cracking of vegetable oils is a promising route in obtaining biofuels. The process takes place at temperatures above 350 ° C, in the presence or absence of catalyst. In this reaction, the breakdown of the triglyceride molecules leads to the formation of a mixture of hydrocarbons and oxygenated compounds, in addition to carbon monoxide and dioxide and water. Catalysts with acidic and basic characteristics have been investigated in the cracking of vegetable oils. Among these, we can highlight zeolites and oxides derived from layered double hydroxides. Zeolites have acidity, size and pore distribution that make them very active and selective in the catalytic cracking of vegetable oils. Already oxides derived from double layered hydroxides, with basic properties, are indicated for deoxygenation via decarbonylation, where oxygen is eliminated as CO. In order to improve the properties of biofuel, hydrocracking was a good alternative to reduce the amount of oxygenates in the product obtained. This reaction took place in the presence of acid catalysts (zeolites, HZSM-5 containing 2, 5 and 10% nickel and HMCM-22 containing 2%) and basic (oxides derived from lamellar double hydroxides). These catalysts proved to be effective for cracking (except MgAl-LDH) and hydrocracking to produce a biofuel in the kerosene range, however with considerable oxygenate content.

Keywords: Biofuels, cracking, hydrocracking, soybean oil, zeolites, layered double hydroxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Derivados do petróleo após refino.	31
Figura 2.	Emissão de particulados por aeronaves: observa-se que a emissão ocorre na aterrissagem, no taxiamento e na decolagem.	36
Figura 3.	Vagem aberta da soja.	42
Figura 4	Fruto e arbusto do pinhão manso.	44
Figura 5.	Planta de babaçu nativa com frutos.	44
Figura 6.	Arbusto e sementes da Camelina.	45
Figura 7.	Ciclo do carbono para (a) combustível e (b) biocombustível na aviação.	46
Figura 8.	Transesterificação de óleos vegetais.	52
Figura 9.	Processo de obtenção de bioquerosene.	52
Figura 10.	Alguns compostos presentes em óleo: (a) triglicerídeo; (b) diacilglicerídeo; (c) monoacilglicerídeo; (d) lecitina.	55
Figura 11.	Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triacilglicerídeo pela reação de craqueamento (adaptada).	60
Figura 12.	Pirólise de triglicerídeos: (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos, (3) acroleína, (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) terminais. As equações não estão balanceadas e os grupos R podem ser diferentes em cada caso.	61
Figura 13.	Reação de hidrocraqueamento de triacilglicerídeo.	62
Figura 14	Mecanismo de hidrogenação: (a) reação catalítica utilizando hidrogênio molecular; (b) reação estequiométrica usando hidretos.	63
Figura 15.	Interconversão de triglicerídeos aceita durante a hidrogenação de óleos vegetais (H ₂ não é mostrado).	64

Figura 16.	Estrutura do Zeólito X e Y.	65
Figura 17.	a) Esquema da unidade básica do zeólito; b) Esquema ilustrativo mostrando as unidades na estrutura de zeólitos e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo Al.	66
Figura 18.	Unidades estruturais básicas dos zeólitos: (a) Tetraedro com um átomo de Si no centro e átomos de O nos vértices; (b) Tetraedro com átomo de Al no centro ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre Si e o Al; (c) Átomo divalente para balancear as cargas de dois átomos de Al separados por um átomo de Si	67
Figura 19.	Modelo da estrutura cristalina para a hidrotalcita	69
Figura 20.	Esquema representando os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares	71
Figura 21.	Esquema experimental do teste catalítico para reação de craqueamento do óleo de soja refinado.	82
Figura 22.	Difratogramas de raios-X dos zeólitos: (a) ZSM-5 recém-sintetizado (precursor) e calcinado e (b) MCM-22 recém-sintetizado (precursor) e calcinado.	84
Figura 23.	Difratograma de raios X dos catalisadores derivados após a impregnação do níquel em (a) 2, 5 e 10% no HZSM-5 e (b) 2% no HMCM-22.	86
Figura 24.	Espectros de FT-IR(a) Espectros do FT-IR do ZSM-5; (b) Espectros de FT-IR do MCM-22.	87
Figura 25.	Espectros de FT-IR dos zeólitos contendo níquel.	88
Figura 26.	(a) Termogravimetria e Termogravimetria derivada: (a) zeólito MCM-22 recém-sintetizado (precursor); (b) zeólito ZSM-5 recém-sintetizado (precursor).	89

Figura 27	Perfis de dessorção de NH ₃ nos zeólitos: (a) HZSM-5 e (b) HMCM-22.	92
Figura 28	Perfil de dessorção de NH ₃ nos zeólitos: (a) 2%Ni/HZSM-5; (b) 5%Ni/HZSM-5; (c) 10%Ni/HZSM-5 e (d) 2%Ni/HMCM-22.	95
Figura 29	(a) Isotherma de adsorção de N ₂ para o HZSM-5; (b) Distribuição de tamanho de poros por NLDFT para o HZSM-5; (c) Isotherma de adsorção de N ₂ para o HMCM-22; e (d) Distribuição de tamanho de poros por NLDFT para o HMCM-22.	96
Figura 30	Isothermas de adsorção de N ₂ para os catalisadores zeolíticos contendo níquel: (a) 2%Ni/HZSM-5; (a) 5%Ni/HZSM-5; (c) 10%Ni/HZSM-5 e (d) 2%Ni/HMCM-22.	98
Figura 31	Os perfis de TPR para os Ni-zeólitos: (a) 2%Ni/HZSM-5; (b) 5%Ni/HZSM-5; (c) 10%Ni/HZSM-5 e (d) 2%Ni/HMCM-22.	99
Figura 32	(a) Termogravimetria e (b) termogravimetria derivada para o OSR, na ausência e na presença dos catalisadores HZSM-5 e HMCM-22.	101
Figura 33	Frações gasosas em quantidade de matéria obtidas sobre o craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores ácidos e básicos: (a) HZSM-5 e (b) HMCM-22.	104
Figura 34	Cromatograma do óleo de soja refinado (C18:1, ácido oleico; C18:2, ácido linoleico e C18:3, ácido linolênico).	105
Figura 35	Cromatograma do craqueamento térmico do óleo de soja.	105
Figura 36	Cromatogramas do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos: (a) HZSM-5 e (b) HMCM-22.	106

Figura 37	Espectro de infravermelho: (a) óleo de soja refinado; (b) produto obtido a partir do craqueamento térmico do óleo de soja refinado.	114
Figura 38	Espectros de infravermelho do produto obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos.	116
Figura 39	Frações gasosas em quantidade de matéria obtidas sobre o hidrocrackeamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores Ni/zeólitos: (a) 2%Ni/H-ZSM-5; (b) 5%Ni/H-ZSM-5; (c) 10%Ni/H-ZSM-5 e (d) 2%Ni/H-MCM-22.	118
Figura 40	Cromatogramas do hidrocrackeamento do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos: (a) 2%Ni/HZSM-5; (b) 5%Ni/HZSM-5; (c) 10%Ni/HZSM-5 e (d) 2%Ni/HMCM-22.	120
Figura 41	Espectros de infravermelho do produto obtido a partir do hidrocrackeamento do óleo de soja refinado sobre zeólitos com diferentes teores de níquel.	125
Figura 42	Difratogramas de raios-X do MgAl-LDH e ZnAl-LDH: (a) precursores e (b) calcinados.	133
Figura 43	(a) Estrutura do espinélio $MgAl_2O_4$ (os íons Mg^{2+} ocupam sítios tetraédricos, enquanto os íons Al^{3+} ocupam sítios octaédricos; sítios tetraédricos desocupados são representados por triângulos (azuis) e sítios octaédricos são mostrados por cubos (verdes) (b) Estrutura do MgO (periclásio). A estrutura cristalina é a de halita (rocksalt) e é composta de dois reticulados interpenetrantes FCC de cátion e oxigênio. Ambos os cátions e ânions estão na coordenação octaédrica (6).	135

Figura 44	Difratogramas de raios-X: (a) hidróxidos duplos lamelares precusores contendo níquel; (b) óxidos contendo níquel obtida por calcinação dos hidróxidos duplos lamelares (H = hidrotalcita; + = MgO e/ou NiO; * = MgAl ₂ O ₄ ou NiAl ₂ O ₄).	136
Figura 45	Espectros FTIR do MgAl-LDH e do ZnAl-LDH.	138
Figura 46	Espectros FTIR dos LDHs contendo níquel.	138
Figura 47	(a) Termogravimetria e (b) Termogravimetria derivativa das amostras MgAl-LDH e ZnAl-LDH precusores.	139
Figura 48	Termogravimetria das amostras contendo níquel: (a) NiMgAl-LDH (1.2.1); (b) NiMgAl-LDH (2.1.1); (c) NiMgAl-LDH (3.1.1) e (d) NiZnAl-LDH (2.1.1) precusores.	141
Figura 49	Perfis de dessorção de CO ₂ nos óxidos formados por decomposição térmica dos LDHs: (a) MgAl e (b) ZnAl.	145
Figura 50	Perfis de dessorção de CO ₂ nos óxidos formados por decomposição térmica dos LDHs: (a) NiMgAl.1.2.1; (b) NiMgAl.2.1.1; (c) NiMgAl.3.1.1 e (d) NiZnAl.2.1.1.	146
Figura 51	(a) Isotherma de adsorção de N ₂ para os óxidos derivados do MgAl-LDHs; (b) distribuição de poros nos óxidos derivados do MgAl-LDH; (c) Isotherma de adsorção de N ₂ para os óxidos derivados do ZnAl-LDH e (d) distribuição de poros para os derivados do ZnAl-LDH.	149
Figura 52	Isotherma de adsorção de N ₂ para os óxidos derivados dos LDHs: (a) NiMgAl 1.2.1-LDH; (b) distribuição de poros nos óxidos derivados do NiMgAl 1.2.1 – LDH; (c) NiMgAl 2.1.1-LDH; (d) distribuição de poros nos óxidos derivados do NiMgAl 2.1.1 – LDH; (e) NiMgAl 3.1.1-LDH; (f) distribuição de proros nos óxidos derivados do NiMgl 3.1.1; (g) NiZnAl 2.1.1-LDH e (h) distribuição de poros para os derivados do NiZnAl 2.1.1.	151

Figura 53	Perfis de redução dos catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares contendo níquel: (a) NiMgAl 1.2.1; (b) NiMgAl 2.1.1; (c) NiMgAl 3.1.1 e (d) NiZnAl 2.1.1.	153
Figura 54	(a) Termogravimetria e (b) termogravimetria derivativa para o óleo de soja refinado, na ausência e na presença dos catalisadores MgAl-LDH e ZnAl-LDH.	155
Figura 55	Frações gasosas em quantidade de matéria obtidas sobre o craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores básicos: (a) MgAl-LDH e (b) ZnAl-LDH.	158
Figura 56	Cromatogramas do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos e básicos: (a) MgAl-LDH e (b) ZnAl-LDH.	159
Figura 57	Espectros de infravermelho do produto obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos e básicos.	165
Figura 58	Frações gasosas em quantidade de matéria obtidas sobre o hidrocraqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores Ni/Óxidos: (a) NiMgAl 1.2.1; (b) NiMgAl 2.1.1; (c) NiMgAl 3.1.1 e (d) NiZnAl 2.1.1.	167
Figura 59	Cromatogramas do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre catalisadores básicos: (a) NiMgAl 1.2.1; (b) NiMgAl 2.1.1; (c) NiMgAl 3.1.1 e NiZnAl 2.1.1.	169
Figura 60	Espectros de infravermelho do produto obtido a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre hidróxidos duplos lamelares contendo níquel com diferentes razões de x ($M^{3+}/M^{3+}+M^{2+}$).	173

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Especificações do querosene QAV-1 (JET A-1).	34
Tabela 2.	Composição em ácidos graxos saturados do óleo de soja (% em massa, do total de ácidos).	43
Tabela 3.	Algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados.	71
Tabela 4.	Perdas de massa com faixas de temperatura para os zeólitos.	90
Tabela 5.	Análise elementar por EDX dos zeólitos HZSM-5 e HMCM-22.	90
Tabela 6.	Análise elementar por EDX dos zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 contendo níquel.	91
Tabela 7.	Análise quantitativa dos perfis de TPD-NH ₃ .	92
Tabela 8.	Análise quantitativa dos perfis de TPD-NH ₃ para os zeólitos impregnados com níquel.	94
Tabela 9.	Propriedades texturais dos zeólitos HZSM-5 e HMCM-22.	97
Tabela 10.	Propriedades texturais dos derivados dos zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 contendo Ni.	97
Tabela 11.	Consumo nominal e experimental dos catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares contendo níquel.	100
Tabela 12.	Faixas de temperatura do craqueamento do óleo/zeólito e do óleo de soja refinado com as curvas TG.	102
Tabela 13.	Frações obtidas no craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos.	103

Tabela 14.	Frações obtidas a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores ácidos (HZSM-5 e HMCM-22).	106
Tabela 15.	Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrados no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o HZSM-5 correspondente a Faixa de 30 – 250 °C.	109
Tabela 16.	Análise química composicional da fração obtida no craqueamento do óleo de soja sobre o HZSM-5 referentes ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.	112
Tabela 17.	Hidrocarbonetos e oxigenados presentes no produto líquido orgânico (biocombustível) obtidos a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o catalisador HZSM-5.	113
Tabela 18.	Frações obtidas no hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos e básicos contendo níquel.	117
Tabela 19.	Frações obtidas a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre os catalisadores ácidos.	119
Tabela 20.	Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrados no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o 10%Ni/HZSM-5 correspondente à faixa de 30 – 250 °C.	121
Tabela 21.	Análise química composicional da fração obtida no hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre o 10%Ni/HZSM-5 referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.	123

Tabela 22.	Hidrocarbonetos e oxigenados presentes no produto orgânico líquido obtidos a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre o catalisador 10%Ni/HZSM-5	124
Tabela 23.	Espaçamento basal calculados com base no pico de difração d_{003} para as amostras MgAl-LDH e ZnAl-LDH.	134
Tabela 24.	Espaçamento basal calculados com base no pico de difração d_{003} para os hidróxidos duplos lamelares contendo níquel.	136
Tabela 25.	Perdas de massa com respectivos máximos de temperatura para os LDHs.	140
Tabela 26.	Perdas de massa com faixas de temperatura para os LDHs contendo níquel.	142
Tabela 27.	Análise elementar por EDX dos óxidos formados a partir dos precursores LDH.	143
Tabela 28.	Análise elementar por EDX dos óxidos formados a partir dos LDH contendo níquel.	143
Tabela 29.	Análise quantitativa dos perfis de TPD-CO ₂ para os óxidos derivados do MgAl-LDH e ZnAl-LDH.	146
Tabela 30.	Análise quantitativa dos perfis de TPD-CO ₂ .	147
Tabela 31.	Propriedades texturais dos óxidos derivados dos LDHs.	149
Tabela 32.	Propriedades texturais dos óxidos derivados dos LDHs contendo Ni.	152
Tabela 33.	Consumo nominal e experimental dos catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares contendo níquel	153
Tabela 34.	Faixas de temperatura do craqueamento do óleo/LDH e do óleo de soja refinado com as curvas TG.	156
Tabela 35.	Frações obtidas no craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores básicos.	157

Tabela 36.	Frações obtidas a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores básicos (MgAl-LDH e ZnAl-LDH).	160
Tabela 37.	Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrados no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre o MgAl-LDH correspondente a Faixa de 30 – 250 °C.	162
Tabela 38.	Análise química composicional da fração obtida no craqueamento do óleo de soja sobre o MgAl-LDH referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.	163
Tabela 39.	Hidrocarbonetos e oxigenados presentes no produto líquido obtidos a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre o catalisador MgAl-LDH.	164
Tabela 40	Frações obtidas no hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos e básicos contendo níquel.	166
Tabela 41	Frações obtidas a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre os catalisadores ácidos.	168
Tabela 42	Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o NiMgAl 2.1.1-LDH correspondente à faixa de 30 – 250 °C.	170
Tabela 43	Distribuição de produtos no biocombustível obtido sobre o MgAl-LDH.	172
Tabela 44	Hidrocarbonetos e oxigenados presentes no produto líquido obtidos a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre o catalisador NiMgAl 2.1.1-LDH.	172

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

LDH	Layered double hydroxides
S_{BET}	Área superficial específica calculada pelo método BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
BET	Brunauer, Emmett e Teller
$S_{\text{Microporo}}$	Área de microporo ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
V_p	Volume de microporo ($\text{mL}.\text{g}^{-1}$)
DRX	Difratometria de Raios-X
GHSV	Velocidade Espacial Horária (Gas Hourly Space Velocity)
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria derivativa
TPD-NH ₃	Dessorção Termoprogramada de Amônia
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
TPD-CO ₂	Dessorção Termoprogramada de CO ₂
TPR	Redução Termoprogramada
EDX	Análise Elementar por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia
FID	Detector de Ionização em chama
TCD	Detector de condutividade térmica
CG	Cromatógrafo a gás
FT-IR	A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
FAME	Éster metílico de ácido graxo (Fatty acid methyl esters)
HDO	Hidrodessoxigenação
HDC	Hidrodecarboxilação
NaOH	Hidróxido de sódio
OSR	Óleo de soja refinado

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	23
OBJETIVOS	29
CAPÍTULO 1 – REVISÃO DA LITERATURA	30
1.1 PETRÓLEO	30
1.2 QUEROSENE	32
1.2.1 Querosene de aviação	32
1.3 PROBLEMAS AMBIENTAIS	34
1.4 BIOQUEROSENE	38
1.4.1 Programa Nacional de Bioquerosene	38
1.4.2 Matérias-primas para bioquerosene	39
1.4.3 Cenário brasileiro	40
1.4.3.1 <i>Soja (Glycine max)</i>	41
1.4.3.2 <i>Pinhão-manso (Jatropha curcas)</i>	43
1.4.3.3 <i>Babaçu (Orbignya phalareta)</i>	44
1.4.3.4 <i>Camelina (Camelita sativa)</i>	45
1.4.3.5 <i>Biomassas não convencionais</i>	45
1.5 SÍNTESE DE FISHER-TROPSCH	47
1.6 DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA	50
1.7 TRANSESTERIFICAÇÃO	52
1.8 OUTROS PROCESSOS	53
1.9 ÓLEOS VEGETAIS	54
1.9.1 Composição e estrutura dos óleos vegetais	55
1.9.2 Características físico-químicas dos óleos vegetais	56
1.10 PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS	59
1.10.1 Craqueamento de óleos vegetais	59
1.10.2 Hidrocraqueamento	61
1.11 CATALISADORES PARA CRAQUEAMENTO E HIDROCRAQUEAMENTO	64
1.11.1 Zeólitos	64
1.11.2 Hidróxido duplos lamelares	69

**CAPÍTULO 2 – PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL POR CRAQUEAMENTO E
HIDROCRAQUEAMENTO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO SOBRE
CATALISADORES ÁCIDOS** **75**

2.1. INTRODUÇÃO	75
2.2. EXPERIMENTAL	79
2.2.1 Síntese dos zeólitos	79
2.2.2 Caracterização dos catalisadores	80
2.2.3 Avaliação catalítica	81
2.2.3.1 <i>Simulação do craqueamento térmico e catalítico</i>	81
2.2.3.2 <i>Testes catalíticos em reator de leito fixo</i>	81
2.2.3.3 <i>Caracterização pós-teste</i>	83
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
2.3.1 Catalisadores zeolíticos	84
2.3.2 Simulação de craqueamento termocatalítico usando análise termogravimétrica	100
2.3.3 Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos	103
2.3.3.1 <i>Análise da fração gasosa</i>	103
2.3.3.2 <i>Análise da fração líquida</i>	104
2.3.4 Caracterização pós-teste (Análise Termogravimétrica)	116
2.3.5 Hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos	117
2.3.5.1 <i>Análise da fração gasosa</i>	117
2.3.5.2 <i>Análise da fração líquida</i>	118
2.4. CONCLUSÃO	126

**CAPÍTULO 3 – PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS POR CRAQUEAMENTO E
HIDROCRAQUEAMENTO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO SOBRE
CATALISADORES DE BÁSICOS** **128**

3.1. INTRODUÇÃO	128
3.2. EXPERIMENTAL	130
3.2.1 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares	130
3.2.2 Caracterização dos catalisadores	130

3.2.3 Avaliação catalítica	131
3.2.3.1 <i>Simulação do craqueamento térmico e catalítico</i>	131
3.2.3.2 <i>Testes catalíticos em reator de leito fixo.</i>	131
3.2.3.3 <i>Caracterização pós-teste</i>	132
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	133
3.3.1 Catalisadores derivados de LDHs	133
3.3.2 Simulação de craqueamento termocatalítico usando análise termogravimétrica	154
3.3.3 Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores básicos	157
3.3.3.1 <i>Análise das frações gasosa e líquida</i>	158
3.3.4 Caracterização pós-teste (Análise Termogravimétrica – TG)	165
3.3.5 Hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre catalisadores básicos	166
3.3.5.1 <i>Análise da fração gasosa</i>	166
3.3.5.2 <i>Análise da fração líquida</i>	167
3.4. CONCLUSÃO	174
CONSIDERAÇÕES FINAIS	176
PERSPECTIVAS FUTURAS	178
APÊNDICE	179
REFERÊNCIAS	182

INTRODUÇÃO

A maior parte da energia convertida e consumida no planeta é originária de fontes fósseis tais como o petróleo, o carvão e o gás natural. Essas fontes têm como desvantagem a limitação para uso visto que, há uma previsão de esgotamento no futuro. Portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. Países desenvolvidos e em desenvolvimento têm criado estratégias tentando diminuir a dependência nos combustíveis fósseis, sendo que estes representam mais de 80% da oferta de energia primária total do planeta^{1,2}. Fontes energéticas de origem fóssil como o petróleo possuem grandes impactos em termos de degradação ambiental. A queima de combustíveis derivados deste emite gases poluentes na atmosfera (SOx, NOx, dentre outros) e, com isso, acabam preocupando os ambientalistas e a sociedade³. Nas últimas décadas houve um aumento no interesse por combustíveis renováveis em contraposição aos derivados do petróleo. O interesse nesses tipos de combustíveis para substituir os derivados de petróleo aumentou devido ao potencial de redução de emissões de gases poluentes e a renovabilidade que estes apresentam. Esse interesse teve destaque também na década de 1970 quando países membros da OPEP (Organização dos países exportadores de petróleo) decidiram restringir a quantidade de óleo a ser utilizada, levando a um aumento substancial no preço do petróleo. Desde então, a procura por fontes renováveis passou a fazer parte da agenda para os governos de todo o mundo⁴.

Nos últimos anos têm-se discutido a respeito de problemas ambientais. Essas discussões passaram a ocupar lugar de destaque nas reuniões de líderes de vários países, fazendo com o que passasse a fazer parte das agendas de decisões destes. Assim, a preocupação com a emissão de gases poluentes a partir da queima de combustíveis fósseis nos mais diversos fins, possui grande destaque nessas discussões⁵.

Estudos realizados pela Organização das Nações Unidas (ONU) mostram que, o uso de combustíveis de origem fóssil tem sido a principal causa do aumento da concentração de gases responsáveis pela intensificação do efeito estufa (os chamados Gases de efeito estufa, GEE) na atmosfera. A ONU ainda revelou que, se nenhuma providência for tomada para a diminuição da emissão desses gases, a

temperatura média da Terra aumentará entre 1,8 e 4°C até o ano de 2100. Como consequência teremos desastres ecológicos tais como o derretimento de geleiras que elevará o nível do mar e provocará mudanças climáticas. Assim, o balanço hídrico do planeta também deverá ser alterado e o índice pluviométrico de algumas regiões mudará significativamente devido a essas mudanças climáticas⁶.

A manutenção do uso de fontes de energia não renováveis, como o petróleo e o carvão, fará com que as nações não atinjam o chamado desenvolvimento sustentável. De acordo com o Relatório Brundtland, desenvolvimento sustentável é “aquele que atende às necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem às suas próprias necessidades”. Com base no protocolo de Quioto, documento redigido em 1997 na Conferência de Quioto, no Japão, e que entrou em vigor em 16 de fevereiro de 2005, os países se comprometeram a diminuir a emissão de gases de efeito estufa (GEE) aumentando assim a utilização de fontes de energia renováveis, de acordo com as disposições do mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL). De acordo com os termos do protocolo, as metas para a redução de emissão de gases de efeito estufa e os mecanismos adicionais para implementação dessas metas deverão ser atingidas no período compreendido entre 2008 e 2012. 37 países de economias em transição comprometeram-se a reduzir as emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) para uma média de 5,2% em relação aos níveis de 1990^{7,8,9,10,11}.

Entre os dias 07 e 18 de dezembro de 2009 ocorreu a Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas em Copenhague (COP 15), na capital da Dinamarca. A reunião contou com o maior número de pessoas registradas (segundo o The New York Times 45.000 pessoas estavam haviam se credenciado para participar). Era grande a expectativa da sociedade civil pois se esperava um novo acordo internacional sobre clima. O encontro teve como principal objetivo estabelecer as metas de redução de gases de efeito estufa para o período que se inicia em 2013 e poderá ser finalizado em 2020. O documento que ficou conhecido como Acordo de Copenhague, aponta a necessidade de manter o aumento da temperatura global abaixo de 2°C¹².

A COP 21 (o Acordo de Paris) que entrará em vigor a partir de 2020, teve como objetivo, conforme o artigo 2 de seu documento, reforçar a resposta mundial à ameaça de mudança climática, no contexto do desenvolvimento sustentável e dos esforços

para erradicar a pobreza, e para isso aumenta: a) manter o aumento da temperatura média mundial abaixo de 2°C com respeito aos níveis industriais e continuar os esforços para limitar esse aumento de temperatura a 1,5°C a respeito de níveis pré-industriais, reconhecendo que eles reduziram consideravelmente o riscos e os efeitos da mudança climática; b) aumentar a capacidade de adaptação aos efeitos adversos da mudança climáticas e promover a resiliência ao clima e um desenvolvimento com baixas emissões de gases de efeito estufa, de um modo que não comprometa a produção de alimentos; c) elevar as correntes financeiras a um nível compatível com uma trajetória que conduza a um desenvolvimento resiliente ao clima e com baixas emissões de gases de efeito estufa¹³. Entre os dias 02 e 13 de dezembro de 2019 ocorreu a COP 25 em Madrid, na Espanha. Nesta conferência prevaleceram as preocupações e incertezas sobre os temas centrais e a adição de metas mais ambiciosas para reduzir a emissão de gases poluentes. Além disso, os países europeus decidiram neutralizar as emissões até 2050. O Brasil teve um destaque negativo nessa conferência recebendo o anti-prêmio “Fóssil Colossal” por culpar ambientalistas por queimadas na Amazônia. O anti-prêmio é concedido a países que tiveram pior pontuação no campo ambiental.

Diante do cenário preocupante em relação a emissões de gases poluentes na atmosfera, tecnologias são desenvolvidas possibilitando a utilização de fontes alternativas de energia, tais como as provenientes de biomassa, da força das ondas, a energia solar, a energia eólica, as células a combustível, a hidrogênio, entre outras. O uso de combustíveis derivados da biomassa tem sido apontado como uma alternativa técnica capaz de minimizar estes problemas para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão^{1,6}.

Especificamente, os biocombustíveis têm sido instrumento estratégico de segurança energética e mitigação na emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE). Como o CO₂ emitido em sua combustão já foi previamente absorvido no crescimento da biomassa, existe, em princípio, uma emissão líquida nula deste gás para a atmosfera, ao contrário da queima de combustíveis fósseis, que emitem carbono estocado no subsolo por milhões de anos².

Vários são os programas que incentivam a produção e o uso de biocombustíveis para a diminuição da poluição. Nas últimas décadas, programas como o do etanol no Brasil e nos Estados Unidos e o do biodiesel, são exemplos cuja

produção industrial foi alavancada na última década em várias regiões do planeta⁶. Com o Programa Pró-Álcool desenvolvido na década de 70, o Brasil tornou-se um dos pioneiros no uso de biocombustíveis onde carros circulavam com álcool, extraídos da cana-de-açúcar, e que atualmente é adicionado à gasolina, pois aquele é cerca de 25% menos poluente do que esta. Além disso, o uso do álcool misturado à gasolina ajudou ao Brasil a atingir a autossuficiência na produção de petróleo⁷.

O biodiesel, óleo combustível obtido a partir de uma reação de óleos vegetais com um álcool, na presença de um catalisador, no processo conhecido como transesterificação, também tem sido alvo de pesquisa no Brasil, estimulado pelo fato de que desde o ano de 2008, foi adicionado em 2% ao diesel em conformidades com a lei 11.097/2005 que dispõe sobre a introdução do biodiesel à matriz energética brasileira⁶.

A presidente Dilma Rousseff sancionou no dia 23/03/16, em cerimônia no Palácio do Planalto, a Lei do Senado nº 13.263/2015. Essa lei eleva a mistura de biodiesel ao diesel vendido ao consumidor para 8% (B8), a partir 23 de março de 2017. O novo percentual incentiva a produção de biodiesel, reduz as importações de óleo diesel e favorece a agricultura familiar e o agronegócio brasileiro.

Atualmente são adicionados 11% de biodiesel ao diesel do petróleo. Este é o percentual mínimo obrigatório de biodiesel estabelecido pela Resolução CNPE nº 16/2018 com aumento gradativo de percentual para 15% até 2023¹⁴.

Para produzir o biodiesel é necessária uma estratégia para que se torne viável o uso dele. Essa estratégia está baseada na elaboração de programas de desenvolvimento e uso do biodiesel. O governo federal também tem participado investindo em projetos. Além disso, visando obter uma maior eficiência nesse mercado, aproxima-se os segmentos agrícola, industrial e de distribuição, integrando-se assim a cadeia produtiva do biodiesel¹⁵.

Para a utilização do biodiesel como combustível é necessário que este obedeça a algumas especificações. No Brasil, este biocombustível deve atender à especificação estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em sua Resolução ANP nº 798/2019, que estabelece as especificações de qualidade de biodiesel para determinar a obrigatoriedade da aditivação do biodiesel com antioxidante e estabelecer novo limite de especificação da característica estabilidade à oxidação¹⁶.

Para que um biocombustível tenha aplicabilidade como combustível capaz de substituir aqueles de origem fóssil, é necessário que o biocombustível possua algumas características, tais como: ser virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; apresentar alto número de cetano (especifica a qualidade de ignição de qualquer combustível para motores de combustão interna do ciclo diesel); apresentar teor médio de oxigênio; ter maior ponto de fulgor (menor temperatura na qual um combustível liberta vapor suficiente para formar uma mistura inflamável com ar, sob condições controladas); emitir menor teor de partículas, HC, CO e CO₂; apresentar caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis¹.

A preocupação mundial com as mudanças climáticas se estende também ao transporte aéreo, visto que este apresenta poucas alternativas aos combustíveis convencionais devido a sua dependência de combustíveis líquidos com alta densidade energética, que permitam longas autonomias de voo sem aumentar o peso e o volume a ser transportado. Algumas estratégias são utilizadas para reduzir as emissões poluentes das aeronaves: o desenvolvimento de aviões e turbinas mais eficientes e a substituição do combustível atualmente utilizado têm sido as estratégias utilizadas. Contudo, nesse sentido, o uso de biocombustíveis pela indústria aeronáutica, diferentemente da automotiva, tem que obedecer a duas exigências: ser biocombustível líquido e drop-in^{17,18}.

Os biocombustíveis empregados na aviação são classificados como *drop-in*. Estes combustíveis podem ser misturados ao querosene de aviação derivado do petróleo até uma proporção específica visto que apresentam propriedades físico-químicas semelhantes, de modo que podem ser usados nos aviões já existentes sem precisar de modificações nas turbinas. Estes biocombustíveis devem ser produzidos a partir de biomassas sustentáveis que não contribuam para o desflorestamento e mitiguem a emissão de gases de efeito estufa, GEE¹⁹. Vários serão os desafios para a viabilidade do uso de biocombustíveis na aeronáutica. Estes devem, além de serem *drop-in*, apresentar uma elevada densidade energética e atender a especificações rigorosas de qualidade; devem apresentar bons indicadores de sustentabilidade ambiental; devem alcançar níveis mínimos de competitividade econômica; e, finalmente, devem reduzir o elevado protecionismo existente no mercado de biocombustíveis¹⁷.

Todas essas características devem estar inerentes aos biocombustíveis para que seja viável a aplicabilidade dos mesmos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Estudar a produção de biocombustíveis sintéticos com aplicabilidade no ramo aeronáutico através do craqueamento e hidrocrackeamento do óleo de soja refinado.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar das condições de craqueamento e de hidrocrackeamento do óleo soja refinado.
- Investigar diferentes catalisadores ácidos e básicos no processo de craqueamento e hidrocrackeamento que possibilitem obter uma mistura líquida com propriedades adequadas para uso como biocombustível aeronáutico;
- Avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores na presença do óleo de soja refinado;
- Estudar as condições reacionais que favoreçam maior seletividade à fração querosene (C9 – C16);
- Avaliar a qualidade do produto obtido produzido de acordo com o catalisador empregado;

1. CAPÍTULO 1 – REVISÃO DE LITERATURA

1.1 PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura oleosa, inflamável, menos densa que a água, formando com esta um sistema bifásico, que apresenta cheiro característico e coloração que varia do preto ao castanho escuro. É uma complexa mistura líquida de compostos orgânicos e inorgânicos, originária da decomposição de animais e vegetais, causada pela pouca oxigenação e por ação de bactérias em condições de elevadas pressões e temperaturas. Esse conjunto de fatores proporcionam reações químicas complexas, formando o petróleo. De acordo com a ASTM - American Society for Testing and Materials:

“O petróleo é uma complexa mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e, ou oxigenados, o qual é, ou pode ser removido da terra no estado líquido”^{20,21}.

Utilizado desde a antiguidade, o petróleo era conhecido por diversos nomes: betume, azeite, asfalto, lama, múmia, óleo de rocha. Sua utilização durante a história da humanidade dependeu da localização geográfica e da cultura dos povos que o utilizavam. No Egito antigo, o petróleo teve grande importância, dentre elas: i) iluminação noturna; ii) processos de impermeabilização de moradias; iii) construção de pirâmides; iv) processos de mumificação dentre outros. O petróleo já apresentava valor comercial desde milênios antes de Cristo. Contudo, foi apenas na segunda metade do século XIX, nos EUA, que o petróleo teve seu marco na indústria moderna. Isso se deveu à iniciativa do americano Edwin L. Drake (conhecido como Coronel Drake e pioneiro em perfurar poços de petróleo nos Estados Unidos da América), que, após várias tentativas frustradas de perfuração, encontrou petróleo²⁰.

Durante o século XIX aumenta a procura ao petróleo. Nessa época o querosene, derivado do petróleo, era utilizado em sistemas de iluminação em substituição ao óleo de baleia, que se tornava cada vez mais caro. Produtos como a gasolina ou o diesel eram simplesmente descartados. Na época, o querosene de

melhor qualidade era o que não incorporava frações correspondentes à gasolina, pois, a presença dessa, levava à probabilidade de explosão. A presença de diesel também era indesejada, pois, geraria chama fuliginosa durante a queima do querosene²².

O petróleo cru não tem aplicabilidade direta e, para se obter seus derivados de utilidade comercial, é necessário que o mesmo passe por processo de refino. A Figura 1 apresenta os principais derivados do petróleo, a partir do processo de refinamento.

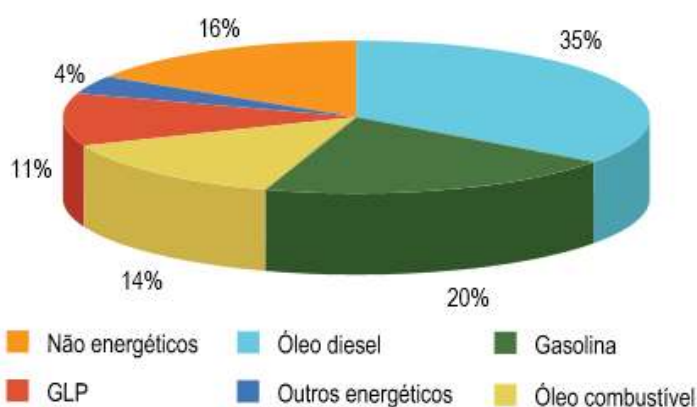


Figura 1. Derivados do petróleo após refino²³.

O tipo de derivado obtido após o refino depende exclusivamente da qualidade do petróleo que pode ser classificado como leve, médio ou pesado. Essas frações são dependentes de fatores como o tipo de solo do qual fôra extraído o petróleo e a composição química do mesmo. O petróleo leve (de grau API $\geq 31^\circ$) pode ser usado para produzir produtos com maior valor comercial, tais como a gasolina, o GLP e a nafta. O petróleo leve é o mais valorizado no mercado. O petróleo de densidades médias (de grau API ≤ 22 e <31) produz principalmente óleo diesel e querosene. Já o petróleo de densidades maiores classificado como pesado (grau API <22), característica do petróleo encontrado na Venezuela e no Brasil, produzem mais óleos combustíveis e asfaltos. O Grau API é uma escala arbitrária que mede a densidade de líquidos derivados do petróleo e foi criada pelo American Petroleum Institute (API)²⁴.

1.2 QUEROSENE

O querosene é um combustível de origem fóssil, derivado do petróleo e obtido a partir da destilação deste na faixa de 150 a 300°C, apresentando-se líquido à temperatura ambiente, predominando as frações parafínicas de 9 a 15 átomos de carbono e utilizado em turbinas aeronáuticas. A concentração de compostos de enxofre e de nitrogênio depende do tipo de petróleo e dos processos de refinamentos utilizados. O querosene é um líquido levemente amarelado com odor característico e insolúvel em água^{21,25}.

1.2.1 Querosene de aviação

Desde a invenção do motor a jato em 1929 pelo inglês Frank Whittle, o querosene teve destaque como combustível nesse tipo de motor. A princípio tentou-se utilizar o diesel como combustível, mas, esse, quando comparado ao querosene de iluminação, tinha a desvantagem de apresentar maior temperatura de congelamento. Tentou-se utilizar a gasolina também, mas não houve êxito. A gasolina quando comparada ao querosene nos quesitos de desempenho e segurança, apresenta desvantagens nas condições de vôo das aeronaves a jato. Devido a sua maior volatilidade em condições de baixa pressão, a gasolina, em elevadas altitudes, causava problemas de funcionamento na turbina. Além disso, problemas durante o escoamento do combustível como formação de bolhas e a presença de compostos tóxicos a base de chumbo, como o chumbo tetraetila, $Pb(C_2H_5)_4$, utilizados no processo de octanagem da gasolina, causavam desgastes mecânicos e reduziam a vida útil da aeronave. Apresentando como características uma queima mais limpa, menor temperatura de congelamento (o que permitiria ser utilizado em temperaturas menores sem risco de congelar) e maior estabilidade térmica, o querosene se apresenta como combustível ideal para a aviação²⁶.

O querosene de aviação produzido e comercializado no Brasil, também conhecido pela sigla QAV-1, denominado internacionalmente JET A-1, contendo cadeias de 11 a 12 carbonos, é o combustível utilizado na aviação civil em aviões e helicópteros dotados de motores à turbina. Este combustível é obtido a partir do fracionamento do petróleo pela destilação fracionada a pressão atmosférica. Após a destilação, o querosene obtido é tratado para obter qualidades que sejam adequadas ao seu uso na aviação. A fração querosene é intermediária à fração da gasolina e a

do diesel. A especificação dos querosenes de aviação no Brasil é determinada pela Resolução ANP n° 778, de 5 de abril de 2019^{27,28}.

O querosene de aviação deve ter poder calorífico elevado ($42,8 \text{ Mj Kg}^{-1}$) aliado a um baixo peso específico ($0,775$ a $0,820 \text{ g mL}^{-1}$), não deve ser corrosivo, ser estável química e termicamente, ser livre de água e ter baixo ponto de congelamento²⁹. São considerados querosene de aviação:

- i) Querosene de Aviação (QAV – 1) – Combustível de origem fóssil, denominado internacionalmente JET A-1, destinado exclusivamente ao consumo em turbinas de aeronaves;
- ii) Querosene de aviação alternativo (QAV alternativo): combustível derivado de fontes alternativas, como biomassa, gases residuais, resíduos sólidos, carvão e gás natural, produzido pelos processos que atendam ao estabelecido nesta Resolução;
- iii) Querosene de aviação C (QAV-C): combustível destinado exclusivamente ao consumo em turbinas de aeronaves, composto de um único tipo de QAV alternativo misturado ao QAV-1 nas proporções definidas nesta Resolução;
- iv) querosene parafínico hidroprocessado e sintetizado por Fischer-Tropsch (SPK-FT, sigla em inglês): querosene parafínico sintetizado obtido de um ou mais precursores produzidos pelo processo Fischer-Tropsch (FT);
- v) querosene parafínico sintetizado com aromáticos (SPK/A, sigla em inglês): querosene parafínico sintetizado a partir de variação do processo Fischer-Tropsh com adição de aromáticos;
- vi) Querosene parafínico sintetizado por ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (SPK-HEFA, sigla em inglês): querosene parafínico sintetizado obtido pela hidrogenação de ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos livres;
- vii) querosene parafínico sintetizado por álcool (SPK-ATJ, sigla em inglês): querosene parafínico sintetizado a partir de álcool etílico ou isobutílico, processado através de desidratação, oligomerização, hidrogenação e fracionamento²⁷.

As principais características físico-químicas dos querosenes de aviação são apresentadas resumidamente na Tabela 1.

Tabela 1. Especificações do querosene QAV-1 (JET A-1)^{26,29}.

Parâmetro	Unidade	ASTM 1655	Def Stan 91-91	ANP n° 37
Densidade a 15°C	g mL ⁻¹	0,775 – 0,840	0,775 – 0,840	0,771 – 0836 (a 20°C)
Viscosidade a – 20°C	mm ² s ⁻¹	8,0 (max)	8,0 (max)	8,0 (max)
Acidez	mg KOH.g ⁻¹	0,100	0,0012	0,015
Ponto de fulgor	°C	38 (min)	38 (min)	38 ou 40
Calor de combustão	Mj Kg ⁻¹	42,8 (min)	42,8 (min)	42,8 (min)
Ponto de congelamento	°C	- 47	- 47	- 47
Enxofre	%	0,3	0,3	0,3
Aromáticos	%	25	25	25
Ponto de fumaça	Mm	25 (min)	25 (min)	25
JFTOT delta P (260°C)	mmHg	25	25	25
Condutividade	pS m ⁻¹	50 – 450	50 – 600	50 – 600
Ponto de ebulição final	°C	300 (max)	300 (max)	300 (max)

1.3 PROBLEMAS AMBIENTAIS

A preocupação com questões ambientais tem sido considerada como prioritária para o estabelecimento de políticas públicas, tanto em países industrializados quanto em países em desenvolvimento. A degradação do meio ambiente, de modo geral, é prejudicial à saúde humana, minimiza a produtividade nos setores econômico e energético e causa transtornos à vida das pessoas. Os transportes têm contribuído para a degradação ambiental, devido à queima de combustíveis de origem fóssil e a

inevitável emissão de poluentes gasosos para a atmosfera (SO_x , NO_x , entre outros). No ano de 2014, a Agência Nacional de Aviação Civil, ANAC, tomando como ano base 2013, publicou o primeiro Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas da Aviação Civil, algo inédito no assunto. Esse documento foi capaz de analisar de forma detalhada a evolução da emissão de gases de efeito estufa GEE (dióxido de carbono, metano e óxido nitroso) além de emissão de poluentes primários (monóxido de carbono, compostos orgânicos voláteis, óxido de nitrogênio, dióxido de enxofre e material particulado) do transporte aéreo^{30,31}.

A sociedade e a comunidade científica mundial têm se preocupado com os impactos ambientais gerados pela atividade aérea tentando minimizar estes problemas de abrangência local, regional e global. Estes são variados, abrangendo poluição do solo, da água e problemas na qualidade do ar. Em outubro de 2013, a Organização Internacional da Aviação Civil (OACI) anunciou que criaria um mecanismo de mercado para limitar as emissões líquidas de gases de efeito estufa aviação civil internacional até 2020. Além de poluir o ar, o uso de combustíveis na aviação polui o solo e a água próximos aos aeroportos. Desde tanques para armazenagem a produtos utilizados na conservação do combustível, todos estes fatores causam poluição do solo e da água. O estudo sobre os impactos das emissões da aviação civil ao nível do solo é decorrente das emissões em várias escalas que variam de, local (~1km), perto do aeroporto (~10 km), regional (~1000 km) e até global (~10.000 km). O estudo também estima a mortalidade prematura por ano associada à exposição da população às emissões da aviação civil. Pessoas que vivem a menos de 20 km de aeroportos são estimadas a morrerem prematuramente a cada ano a longo prazo^{32,33}.

Metais pesados e inúmeros compostos de hidrocarbonetos gerados pelas operações nos aeroportos também causam poluição do solo e da água de aeroportos e de áreas circunvizinhas. Durante os processos de decolagem e aterrissagem também ocorrem emissões de poluentes na atmosfera (Figura 2), principalmente de óxidos de nitrogênio (NO_x). Esses compostos são extremamente danosos ao solo e a água e, conseqüentemente, à saúde humana³⁴.

O transporte internacional, que inclui o transporte aéreo, está entre as fontes que mais crescem nas emissões de gases de efeito estufa geradas pelo homem. Assim, os potenciais efeitos danosos à saúde relacionados à aviação, tem sido objetos

de estudos para analisar as emissões dos motores de combustão das aeronaves. A combustão incompleta nas turbinas das aeronaves resulta na emissão de combustível não queimado, produtos parcialmente oxidados e hidrocarbonetos; compostos finamente particulados de sólidos carbonáceos; e compostos não voláteis bem como compostos orgânicos voláteis. A emissão de particulados é foco de estudos da ação antropogênica sobre a atmosfera e os impactos na saúde humana. O consenso desses estudos é que o principal poluente quando os motores das aeronaves estão operando em marcha lenta e com um impulso muito baixo, ou seja, quando os aviões estão estacionados ou taxiam para a pista, é combustível não queimado, enquanto que em velocidades mais altas do motor, os particulados carbonáceos (PM) constituídos de carbonos elementar e orgânicos são os dominantes^{35,36,37}.



Figura 2: Emissão de particulados por aeronaves: observa-se que a emissão ocorre na aterrissagem, no taxiamento e na decolagem³⁷.

A emissão de gases tóxicos e materiais particulados está diretamente ligada a mudança climática, despertando a atenção de pesquisadores acadêmicos globais, formuladores de políticas e outros profissionais relacionados. A mudança climática causou diversas questões, como aquecimento global, desequilíbrio ecológico, questões tecnológicas, questões econômicas e questões sociais. O aumento da concentração de emissões de gases de efeito estufa, GEE, na atmosfera é considerado uma causa primordial para essas questões. Assim, a redução de gases de efeito estufa tornou-se uma agenda importante na comunidade global. O protocolo de Quioto especificou seis principais gases de efeito estufa que impactam significativamente no meio ambiente: CO₂ (dióxido de carbono), CH₄ (metano), N₂O (óxido nítrico), HFC (hidrofluorcarbonetos), PFC (perfluorcarbonetos) e SF₆

(hexafluoreto de enxofre). Entre eles, o dióxido de carbono tem sido o colaborador mais proeminente das mudanças climáticas globais³⁸.

A aviação civil internacional contribui com cerca de 2% das emissões antrópicas totais de gases de efeito estufa do planeta. Assim, a Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC), começou em 1º de janeiro de 2019 o monitoramento, o reporte e a verificação de dados de emissão de CO₂ relativos ao transporte aéreo internacional, baseado na resolução nº 496, de 28 de novembro de 2018. A medida faz com que o Brasil adote o Mecanismo de Redução das Emissões de Carbono da Aviação Internacional (CORSIA), cujo objetivo ambiental é garantir que as emissões de dióxido de carbono na aviação internacional sejam neutras a partir de 2020³⁹.

Visando minimizar a emissão de gases de efeito estufa e de materiais particulados na atmosfera, a indústria aeronáutica vem desenvolvendo tecnologias que buscam aumentar sua sustentabilidade de seus produtos e serviços. As principais ações da indústria aeronáutica, bem como o avanço das pesquisas tecnológicas de combustíveis sustentáveis para a aviação, são:

- i) Fabricante de motores – Desenvolvimento de motores que apresentem alto desempenho, reduzindo o consumo de combustível e, conseqüentemente, reduzindo as emissões de gases poluentes.
- ii) Fabricantes de aeronaves – Desenvolvimento de aeronaves mais eficientes que auxiliem na redução da queima de combustível e nas emissões de poluentes (aeronaves mais leves e eficientes do ponto de vista aerodinâmico, além da produção de aviões capazes de transportar mais passageiros a uma maior distância, produzindo menos CO₂ por quilômetro percorrido e por passageiro transportado.
- iii) Pesquisa sobre bioquerosene – Nos últimos anos, significativos avanços vêm sendo alcançados no desenvolvimento de combustíveis alternativos para a aviação, em particular uma nova geração de bioquerosenes sustentáveis. Estes devem garantir à aviação alto desempenho, segurança, que não concorram com a produção de alimentos e que sejam competitivos com o custo do querosene tradicional. Neste sentido, existe um forte interesse na prospecção de novas matérias-primas advindas de fontes vegetais, para a produção de combustíveis sustentáveis para a aviação. Dentre as fontes de biomassa, os óleos

vegetais têm sido largamente investigados como candidatos a programa de energia renovável, pois proporcionam uma geração descentralizada de energia e um apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infraestrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e socioambientais de difíceis soluções⁴⁰.

1.4 BIOQUEROSENE

Os esforços para mitigar as emissões de gases de efeito estufa e materiais particulados não param. Visando o desenvolvimento sustentável e devida a limitação de uso de querosene de origem fóssil nas aeronaves, pesquisas têm sido realizadas com o intuito de substituir esse combustível por um obtido a partir de biomassa. Diante dessa situação, merece destaque as pesquisas e testes realizadas no transporte aéreo para a produção de bioquerosene, que segundo a resolução nº 20 de 24.6.2013 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e considerando o disposto na Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011, define bioquerosene de aviação como substância derivada de biomassa renovável que pode ser usada em turborreatores ou turbopropulsores aeronáuticos ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil. O bioquerosene pode ser um combustível complementar ao querosene de origem fóssil visto que, apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes. Além disso, deve atender aos parâmetros estabelecidos pela ANP. As pesquisas para o desenvolvimento de um combustível a partir da biomassa visa diminuir as emissões de gases de efeito estufa. Em comparação ao querosene fóssil, o uso de bioquerosene pode reduzir em até 80% esses poluentes^{41,42,43}.

1.4.1 Programa Nacional de Bioquerosene

O Projeto de Lei do Senado Federal, Nº 9.321 de 2017, dispõe sobre a criação do Programa Nacional do Bioquerosene como incentivo à sustentabilidade ambiental da aviação brasileira e dá outras providências.

Esta Lei estabelece o Programa Nacional do Bioquerosene como incentivo à⁴⁴:

- i) Pesquisa e o fomento da produção de energia a base de biomassas, que não concorram com a produção de alimentos, voltados para a sustentabilidade da aviação brasileira;
- ii) Desenvolvimento de tecnologia limpa na produção de biocombustível do tipo *drop in* (bioquerosene) totalmente compatível com as tecnologias atuais, e que, misturados em proporções adequadas com o querosene de aviação de origem fóssil ou podendo substituir totalmente este, não requeiram alterações nos motores, aeronaves e infraestrutura de distribuição já existentes, desde que não comprometa a segurança do sistema de aviação.

1.4.2 Matérias-primas para bioquerosene

Há uma grande variedade de matérias-primas que pode ser utilizada para produzir bioquerosene. Além disso, existem processos de conversão que potencialmente podem ser aproveitados para a produção de bioquerosene de aviação. A partir disso, é de suma importância que o querosene obtido a partir de biomassa seja economicamente competitivo, apresente potencial para redução de emissões de gases de efeito estufa e tenha outros indicadores socioambientais positivos, tais como não competir com a indústria de alimentos nem ameaçar a biodiversidade. Para ter noção das possibilidades, quase todas as matérias-primas agrícolas e resíduos de biomassa podem se candidatar para a produção de bioquerosenes aeronáuticos sustentáveis¹⁸.

Na atualidade, em escala mundial, os biocombustíveis com propriedades físico-químicas capazes de substituir o querosene de aviação são essencialmente obtidos a partir de óleos vegetais de diversificada origem, tratados em processos termoquímicos (craqueamento catalítico) ou transesterificados de forma convencional e ajustados para as especificações exigidas pela ANP. No Brasil há grande variedade de oleaginosas. Vegetais como a soja e a macaúba (palma brasileira nativa) apresentam um grande potencial para produzir bioquerosene. Além disso, açúcares e microalgas também são matérias-primas para produzir bioquerosene^{17,44}.

O processo de aprovação de combustível alternativo de aviação utiliza o sistema de aviação internacional ASTM (*American Society for Testing na Materials*) para coordenar a avaliação dos dados dos testes de combustíveis e o estabelecimento

dos critérios de especificação para combustíveis alternativos para aviação. O padrão ASTM 7566 especifica o padrão para combustível de turbina de aviação contendo hidrocarbonetos sintetizados⁴⁵.

1.4.3 Cenário Brasileiro

O Brasil, com sua extensão continental, pode ser considerado um dos países mais privilegiados quando o assunto é vocação agrícola no mundo. O País possui localização privilegiada na região tropical, o que permite que a incidência dos raios solares seja alta; uma regularidade no regime pluviométrico; além disso, conta com grandes extensões de terras agricultáveis, o que permite um planejamento do uso agrícola em matrizes sustentáveis, sem comprometer os grandes biomas nacionais. Isso torna o Brasil um dos poucos países do mundo em que é possível produzir alimento e energia sem competição direta por área e por recursos naturais. Existem, no Brasil, cerca de 90 milhões de hectares de áreas para a expansão agrícola, sem considerar mais de 200 milhões de hectares de pastagens com algum grau de degradação que, depois de recuperadas, podem ser usadas na produção de alimentos e, além disso, produção de bioenergia. Todas estas condições favoráveis tornam o Brasil um país com grande potencial para a produção de alimentos, de biocombustíveis e de outros derivados de óleos vegetais para atender tanto o mercado nacional quanto o mercado internacional⁴⁶.

Para que determinada matéria-prima seja apta para a produção de bioquerosene deve apresentar algumas características, tais como: não ameaçar a biodiversidade, não interferir nos ecossistemas naturais e ser produzida de forma que o solo e a água não sejam sobrecarregados, não necessitar de grandes quantidades de insumos agrícolas, proporcionar redução de emissão e conteúdo energético maior ou igual comparados ao combustível tradicional, não concorrer com o setor de alimentos, agregar valor socioeconômico às comunidades locais, ser cultivado em terras não utilizadas para a produção de alimentos e terras marginais⁴¹.

Existe no Brasil muitas espécies nativas e exóticas que produzem óleo em frutos e grãos, com diferentes potencialidades e adaptações naturais a distintas condições de clima e solo do País. Os desafios quanto ao uso das matérias-primas oleaginosas e as estratégias do desenvolvimento da cadeia de produção de bioquerosene de aviação no Brasil passam por gargalos técnico-científicos-políticos

relativos à sua produção, seu processamento industrial e à sua integração com cadeias produtivas regionalizadas⁴⁶.

Dentre as oleaginosas cultivadas, a soja se destaca atualmente como a principal candidata a fonte de matéria-prima oleaginosa para a produção de bioquerosene em curto prazo, já que é a única entre todas que atende na totalidade a três parâmetros básicos e essenciais para a sustentabilidade de um programa de bioquerosene no Brasil. O primeiro parâmetro refere-se ao domínio de um pacote tecnológico, em que o Brasil é a referência mundial no desenvolvimento de tecnologias para a produção de soja em áreas tropicais e subtropicais. O segundo parâmetro refere-se à escala de produção, sendo a soja a principal oleaginosa produzida no Brasil, com a produção representando quase 50% da produção nacional de grãos, fazendo deste o maior produtor de soja do mundo junto aos Estados Unidos. Por fim, o terceiro critério refere-se à logística de distribuição espacial da matéria-prima ao longo do território nacional, sendo a soja uma das únicas matérias-primas com produção em todas as regiões do país⁴⁶.

1.4.3.1 Soja (*Glycine max*)

A soja (*Glycine máxima*) é reconhecida como uma das mais antigas plantas cultivadas no mundo. As primeiras citações sobre seus grãos são datadas do período 2883 – 2838 a.C contudo, alguns autores acreditam que as referências à soja sejam ainda mais antigas. Nativa da costa leste da Ásia, a soja é uma oleaginosa que faz parte da alimentação humana há centenas de anos. Atualmente apresenta-se muito diferente de sua origem, quando eram plantas rasteiras. Após estudos de botânicos da antiga China, sua evolução foi obtida a partir de cruzamentos naturais de espécies nativas e que foram posteriormente domesticadas. A partir da China a soja difundiu para países como Coreia, Japão e Indonésia e, por muitos séculos, sua produção ficou restrita à civilização oriental. Somente no século XVIII, mais especificamente em 1712, chegou à Europa e, em 1790, foi cultivada pela primeira vez no Jardim Botânico Real, na Inglaterra. No século seguinte foi levada aos Estados Unidos, sendo muito apreciada. A soja chegou ao Brasil em 1882, oriunda dos Estados Unidos⁴⁷.

O óleo de soja, extraído a partir de sua semente, é obtido por prensagem mecânica e/ou extração por solvente, tendo uma composição média concentrada em cinco ácidos graxos principais: i) ácido graxos saturados: palmítico (16:0) e esteárico

(18:0); ii) ácidos graxos insaturados: oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3). O óleo de soja tem sua principal utilização na indústria alimentícia, sendo também utilizado com sucesso na produção do biocombustível⁴⁸.

Todas essas características fazem da soja a principal fonte de matéria-prima para produzir bioquerosene contudo, não é estratégico para a indústria de biocombustíveis depender unicamente de uma única fonte de matéria-prima. Assim, torna-se necessária a procura por outras oleaginosas com potencial energético que sejam viáveis para obtenção de biocombustíveis. Além disso, critérios relacionados à diversificação e regionalização devem ser observados também. Das oleaginosas disponíveis para diversificar a produção de biocombustíveis em médio prazo, pode-se considerar as opções como o pinhão-manso, o babaçu e a camelina⁴⁶.



Figura 3. Vagem aberta da soja.

A composição em ácidos graxos do óleo de soja é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição em ácidos graxos saturados e insaturados do óleo de soja (% em massa, do total de ácidos graxos)⁴⁹.

Ácidos Graxos	Composição do óleo de soja		Total
	Ácido graxo ^a	Teor (%)	
Saturados	14:0	0,2	15,85
	16:0	11,35	
	18:0	4,15	
	20:0	0,15	
	22:0	-	
Insaturados	14:1	-	84,15
	16:1	0,05	
	18:1	25,3	
	18:2	50,6	
	18:3	8,2	

^a Número de átomos de carbono: número de ligações duplas

1.4.3.2 *Pinhão-manso (Jatropha curcas L)*

O pinhão-manso, uma oleaginosa imprópria para consumo humano e animal, é uma das alternativas disponíveis para diversificar a produção de biocombustíveis mais pesquisadas. É considerada uma planta de poucas exigências, não precisando de tecnologia sofisticada visto que, se adequa facilmente a climas secos e a solos fracos. O pinhão-manso é provavelmente originário da América do Sul, sendo amplamente cultivado na América Central, Ásia e África. Dentre as diversas espécies de pinhão, no Brasil, especificamente no Nordeste, as espécies mais conhecidas são a *Jatropha molíssima*, *Jatropha gossypifolia L.* e *Jatropha curcas L.* Sua colheita se dá apenas um ano após o cultivo. É uma planta que apresenta considerável produtividade de sementes sendo que estas possuem teor de óleo de 30 a 40%. O óleo de pinhão-manso após passar por processamento é misturado ao querosene convencional de aviação. Este óleo é composto basicamente por ácidos graxos insaturados com 18 átomos de carbono, como o ácido linoleico (18:2) e ácido oleico (18:1). É a única planta oleaginosa que possui o ciclo produtivo que se estende por mais de quarenta anos, o que faz com que o custo de produção fique reduzido. Tais características conferem bom potencial para a produção de biocombustíveis e tem motivado um grande interesse nesse vegetal^{17,41,50,51}.



Figura 4. Fruto e arbusto do pinhão-manso⁵².

1.4.3.3 *Babaçu (Orbignya phalerata)*

O babaçu é uma palmeira de grande porte (até 20 m) da família das Arecaceae, nativa na região de transição entre a caatinga e a floresta amazônica, dotada de frutos drupáceos com sementes oleaginosas e comestíveis dos quais se extrai um óleo (representando cerca de 7% do peso total do fruto), empregado na alimentação e com potencial para a produção de biocombustíveis. Os principais componentes do óleo do babaçu são ácidos graxos saturados: 50% ácido láurico (12C), 20% ácido mirístico (14C) e 11% ácido palmítico (16C), sendo um óleo mais leve que a maioria dos óleos vegetais e mais adequado à produção do bioquerosene^{17,41}.



Figura 5. Planta de babaçu nativa com frutos⁵³

1.4.3.4 *Camelina (Camelina sativa)*

Camelina sativa, também conhecida como camelina, “falso linho”, “ouro do prazer”, dentre outros, é uma planta oleaginosa tipo arbusto da família da *Brassicaceas* (ou *cruciferae*), considerada rústica, pois é resistente à seca e tolerante aos solos fracos, suas sementes podem apresentar cerca de 35% de óleo. O óleo produzido a partir das sementes é parcialmente utilizado como óleo comestível. Além disso, é utilizado como produto medicinal caseiro, sendo considerado útil para o tratamento de úlceras estomacais/duodenais e aplicados topicamente no tratamento de queimaduras, feridas e inflamações oculares. Do ponto de vista nutricional, o óleo de camelina é composto predominantemente por ácidos graxos insaturados, como: ácidos linolênico, linoleico e oleico, com 18 átomos de carbono^{17,41,54}. O óleo de camelina, muito rico em ésteres metílicos insaturados (quase 85% em massa), pode ser misturado sem destilação prévia em até 20% de volume com querosene de origem fóssil, apresentando excelente comportamento do fluxo a frio⁵⁵.



Figura 6. Arbusto e sementes de camelina.⁵⁶

1.4.3.5 *Biomassas não convencionais*

Biomassas não convencionais também têm sido utilizadas na produção de bioquerosene para aviação. Pesquisas estão sendo desenvolvidas com matérias-primas como grãos, madeira, resíduos agrícolas e fibras, além da cana-de-açúcar. Para o desenvolvimento dessas tecnologias, as mais diferentes matérias-primas, divididas em grupos, estão sendo testadas: i) derivados de açúcares vegetais, como a cana-de-açúcar; ii) fibras vegetais, como a da cana e do eucalipto; e iii) resíduos

agrícolas. A cana, por exemplo, é uma biomassa não convencional com bom indicador de sustentabilidade, além de ser uma cultura já muito usada para a produção de biocombustíveis no Brasil⁵⁰.

O bioquerosene obtido a partir da cana-de-açúcar é uma mistura de hidrocarbonetos resultante de uma das etapas da produção do etanol. Após a etapa de fermentação do caldo da cana, o material que originará o bioquerosene é separado por centrifugação em lugar da destilação, dando origem a uma espécie de "etanol" para aviões¹⁸.

As microalgas são biomassas não convencionais para os biocombustíveis da terceira geração, tendo como característica principal o crescimento rápido e alta eficiência de fixação de carbono contudo, devido ao alto conteúdo de proteínas em comparação com a biomassa lignocelulósica, o biocombustível gerado apresenta nitrogênio e isso representa a principal desvantagem⁵⁷.

Patentes desenvolvidas pelo Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e Instituto Militar de Engenharia (IME) utilizam essas biomassas não convencionais - resíduos como casca de laranja e eucalipto. Estes resíduos de biomassa são convertidos em bioquerosene através de processos catalíticos¹⁷.

Os biocombustíveis produzidos de forma sustentável reduzem as emissões de CO₂ em todo o seu ciclo de vida, quando comparado aos combustíveis fósseis. O dióxido de carbono absorvido pelas plantas durante o crescimento da biomassa é equivalente à quantidade produzida quando o combustível é queimado num motor de combustão, quando será devolvido para a atmosfera (Figura 7). Esse processo permite que o biocombustível receba a condição de carbono neutro durante o seu ciclo de vida, tornando a emissão virtualmente nula⁵⁸.

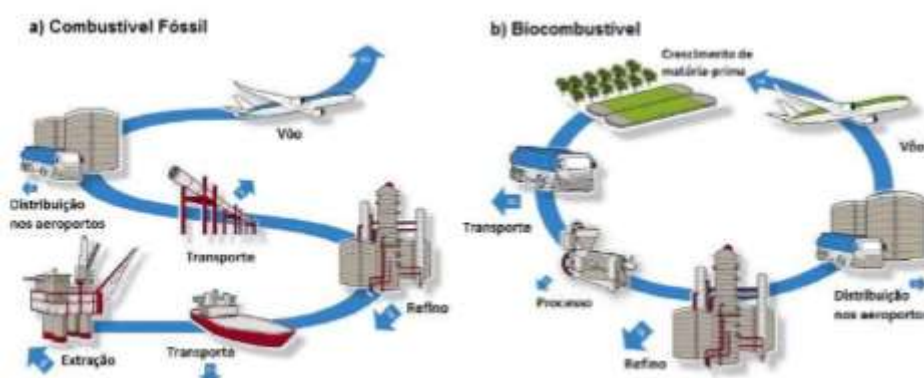


Figura 7. Ciclo do carbono para (a) combustível fóssil e (b) biocombustível utilizado na aviação⁵⁸.

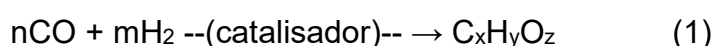
Há um grande esforço para desenvolver, extrair e viabilizar o bioquerosene para torná-lo apto a ser misturado em partes iguais com o querosene de origem fóssil. Isso ocorre devido ao fato da composição química das biomassas a serem utilizadas ser semelhante ao querosene de origem fóssil, contendo cadeias carbônicas entre 9 e 16 carbonos e com poder calorífico igual ou superior a 42, 8MJ/Kg. Dentre as várias matérias-primas que estão sendo estudadas para se tornarem o melhor insumo na produção podemos destacar: o pinhão-manso, a camelina, o sebo, a alga, a soja, a canola, a palma, o coco, a cana-de-açúcar e as plantas halófitas¹⁷.

A refinadora sul-africana Sasol foi a primeira empresa a comercializar combustível para jatos a partir de fontes não-petrolíferas. Algumas empresas como a Air New Zealand, Continental Airlines, Japan Airlines e Virgin Atlantic, realizaram vôos experimentais com a utilização da mistura do habitual Jet A-1 com bioquerosene. Os resultados das análises pós-vôo demonstraram que o emprego desse combustível foi bem-sucedido. Em termos de emissões de CO₂, essas fontes, de fato, demonstraram ser, em alguns casos, até 80% mais eficientes do que o Jet A-1^{58,59}.

No Brasil, a União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene – Ubrabio, lançou a Plataforma Brasileira do Bioquerosene (PBB). Esta foi marcada pelo primeiro vôo comercial abastecido com querosene sustentável, bioquerosene, operado pela companhia Gol Linhas Aéreas. O evento contou com autoridades brasileiras e internacionais do setor e com a presença de parceiros e associados à entidade a bordo. O vôo partiu do estado de São Paulo (Congonhas) para o Rio de Janeiro (Santos Dumont). O lançamento da PBB foi possível graças à parceria entre a Boeing, a Petrobrás Distribuidora, a AirBP (distribuidora da British Petroleum), o Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID) e a Curcas Diesel, associada Ubrabio, especializada no desenvolvimento de projetos de energia renovável⁴³.

1.5 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

A síntese de Fischer-Tropsch, descoberta no início de 1920 pelos químicos alemães Franz Fischer e Hans Tropsch, pode ser definida como uma reação de oligomerização redutiva de monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese) sobre um catalisador heterogêneo (equação 1):



A reação de Fischer-Tropsch produz parafinas e olefinas além de produtos oxigenados, tais como: álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos e ésteres. Como é habitual a reações de oligomerização, os produtos são uma mistura complexa sem formação seletiva a produtos individuais. A probabilidade de formação diminui na ordem parafinas > olefinas > produtos oxigenados. Dentro do grupo de n-alcanos, a probabilidade de formação diminui com o comprimento da cadeia, enquanto no grupo das n-olefinas essa ordem é revertida. Além disso, fatores como temperatura, pressão, estrutura do catalisador e tipo de reator afetarão consideravelmente a massa molecular média dos produtos, formando hidrocarbonetos que vão desde o metano, etano, gasolina, nafta, óleo diesel, querosene e até óleos lubrificantes, graxas e ceras^{60,61,62}.

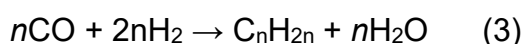
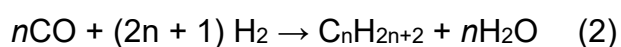
O rutênio é um dos catalisadores mais ativos para a reação de hidrogenação do monóxido de carbono contudo, não encontrou aplicação comercial significativa como catalisador de Fischer-Tropsch. Uma desvantagem é seu alto custo em comparação ao ferro e ao cobalto, que são comumente utilizados como catalisadores de Fischer-Tropsch. Mesmo assim, o comportamento catalítico é bastante interessante. Por exemplo, o rendimento para oxigenados é baixo quando é utilizado rutênio ao invés de ferro. Assim, há uma forte motivação para estudar o comportamento do rutênio e explorar os efeitos de promotores ou aditivos nas seletividades dos produtos⁶³.

Os hidrocarbonetos obtidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch são hidrocarbonetos de alta qualidade, apresentando baixa aromaticidade e ausência de compostos sulfurados e nitrogenados (responsáveis pela chuva ácida), além de permitir a estocagem e transporte estando eles na fase líquida. O *Fischer-Tropsch synthetic paraffinic kerosene* (FT-SPK) é um querosene parafínico sintético produzido a partir de uma matéria-prima proveniente da gaseificação, seguido de um processo de síntese por Fischer-Tropsch. Ultimamente o processo Fischer-Tropsch usado na produção de bioquerosene atingiu seu ápice, uma vez que amplamente utilizado em vários outros processos, o que levou a incentivos em seu estudo, demonstrando a possibilidade de converter também a biomassa lenhosa em ésteres de cadeia longa. A primeira via de combustível a jato alternativo aprovada pela ASTM (American Society for Testing and Materials) foi o querosene parafínico sintético produzido

através da síntese FT (FT-SPK). A síntese de FT pode usar matérias-primas distintas, tais como o carvão, o gás natural ou a biomassa. As duas principais características da síntese de Fischer-Tropsch são (1) a possibilidade de produção de uma vasta gama de cadeias de hidrocarbonetos; e (2) a liberação de grandes quantidades de calor dado que as reações são altamente exotérmicas. Apesar de apresentar um bom potencial, esse meio de síntese de biocombustíveis ainda enfrenta alguns desafios para finalmente entrar no mercado. Em escala global, são necessários altos investimentos para administrar essas instalações. Além disso, existem outros problemas ambientais primordialmente técnicos, como produção de catalisadores e tratamento de resíduos, levando em consideração os materiais utilizados para catálise e subprodutos produzidos separadamente^{64,65,66,67}.

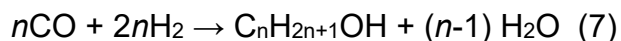
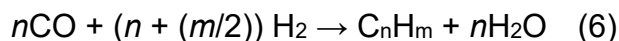
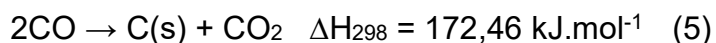
O processo Fischer-Tropsch pode ser catalisado em pressões de 10 a 60 bar e temperaturas de 473 a 573K e entendido como uma reação de polimerização de superfície, onde os reagentes, CO e H₂, adsorvem, dissociam na superfície do catalisador e reagem para formar o radical metil CH₃ –, o monômero metileno CH₂ = e água. Os hidrocarbonetos são formados pela inserção do CH₂ = nas ligações entre o metal do catalisador e os radicais alquil com subsequente hidrogenação para formar olefinas e parafinas⁶⁸.

Os principais produtos da síntese são hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos, cujas reações são mostradas respectivamente nas equações 2 e 3. Estas reações são fortemente exotérmicas, com $\Delta H_{298} \approx -167 \text{ kJ mol CO}^{-1}$, tornando a etapa de remoção de calor do reator um ponto crítico da síntese de Fischer-Tropsch⁶⁹.



Além de reações contendo os principais produtos (parafinas e olefinas), ocorrem também reações secundárias incluindo a produção de metano (4), de carbono sólido pela reação de Boudouard (5) e de outros materiais carbonáceos (6), além da produção de álcoois (7)⁶⁹.





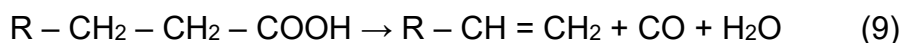
No dia 23/10/2013, foi realizado o primeiro vôo comercial do Brasil abastecido por FT-SPK, respeitando a Resolução ANP Nº 20 de 24.06.2013 que estabelece que o querosene de aviação alternativo poderá ser adicionado ao querosene de aviação (QAV) até o limite máximo de 50% (cinquenta por cento) em volume para consumo em turbinas de aeronaves. O vôo G3 1408 saiu de São Paulo (SP), e desembarcou em Brasília. Óleos vegetais e gordura animal foram as biomassas utilizadas na produção desse bioquerosene^{42,58}.

O óleo hidroprocessado, conhecido também como *Hydroprocessed Renewable Jet* (HRJ), é um combustível composto de parafinas, n-parafinas e cicloparafinas, produzidos pela refinação de triglicérides e ácidos graxos presentes naturalmente em óleos vegetais e gorduras residuais de origem animal, os quais sofrem processo de hidrogenação e desoxigenação catalítica. Neste, o óleo é submetido a altas temperaturas, pressão (de H₂), na presença de catalisador. O HRJ também é referido como querosene sintético parafínico bioderivado ou "bio-SPK"^{58,66}.

1.6 DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA

A desoxigenação catalítica de ácidos graxos, comumente realizada em reatores semibatelada, proporciona uma fonte renovável de hidrocarbonetos, os quais podem ser convertidos em combustíveis de transporte convencionais, tais como a gasolina, óleo diesel e QAV⁵⁸.

O processo de desoxigenação pode conduzir a formação de produtos saturados e/ou insaturados, através de duas rotas reacionais: descarboxilação (8), gerando hidrocarbonetos saturados; e a descarbonilação (9), gerando hidrocarbonetos insaturados⁷⁰



Ácidos graxos e seus derivados, tais como o ácido esteárico, foram utilizados como um composto modelo na desoxigenação catalítica. Tratamento intensivo do catalisador foi realizado a 300°C sob 6 bar de hélio sobre diferentes catalisadores pré-reduzidos com hidrogênio. Os melhores catalisadores foram Pd e Pt suportados em carvão ativado microporoso. A desoxigenação catalítica dos ácidos oleico e linoleico também foi investigada. Catalisador de Pd/C microporoso a 300°C num reator semi-batelada sob 5% em volume de hidrogênio em argônio utilizando a concentração inicial de ácido 0,83 mol / l em mesitileno como solvente⁷¹.

Simakova e colaboradores estudaram a descarboxilação de ácidos graxos com cadeias variando entre 18 e 22 átomos de carbono, obtendo resultados semelhantes independentemente do tamanho da cadeia, sob ação do catalisador Pd/C⁷⁰.

Catalisadores metálicos suportados contendo 5% em massa de Pd sobre sílica, alumina e carvão ativado foram avaliados quanto à desoxigenação em fase líquida dos ácidos esteárico (octadecanoico), laurico (dodecanoico) e caprico (decanoico) sob H₂ a 5% a 300°C e 15 atm. O catalisador Pd/C mostrou-se altamente ativo e seletivo para a descarboxilação de ácido esteárico nas condições de teste. Em contraste, a desoxigenação do ácido esteárico em relação a Pd/SiO₂ ocorreu principalmente via decarbonilação e a uma taxa muito mais lenta. Pd/Al₂O₃ exibiu elevada atividade de descarboxilação inicial, mas, desativava nas condições de teste⁷².

1.7 TRANSESTERIFICAÇÃO

Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um ácido ou base fortes, formando uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (Figura 8). O processo geral é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados mono e diglicerídeos como produtos intermediários. Vários fatores, incluindo o tipo de catalisador (ácido ou básico), relação molar álcool/óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes e conteúdo de ácido livre influencia no fluxo da transesterificação⁷³.

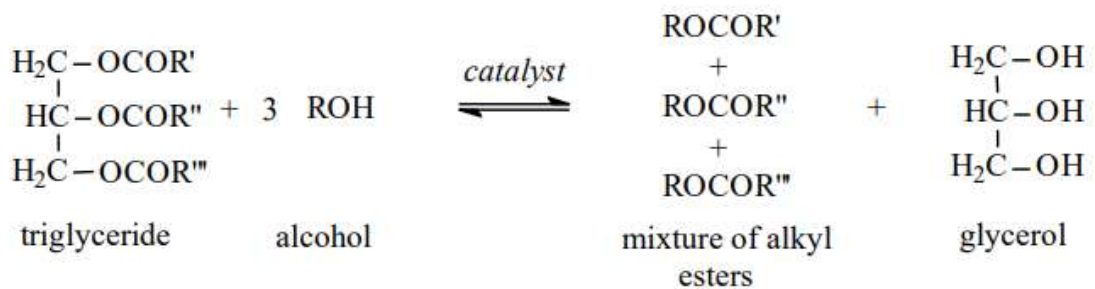


Figura 8. Transesterificação de óleos vegetais⁷³.

Os produtos obtidos a partir da transesterificação de óleos vegetais, seguidos de separação das frações mais leves por destilação, podem ser utilizados para a produção de biocombustível. Para a produção do bioquerosene, considerando as especificações necessárias para o uso aeronáutico, é necessária uma etapa posterior de purificação e separação das frações mais leves (Figura 9), semelhantes à faixa de destilados correspondentes ao querosene fóssil⁷⁴.

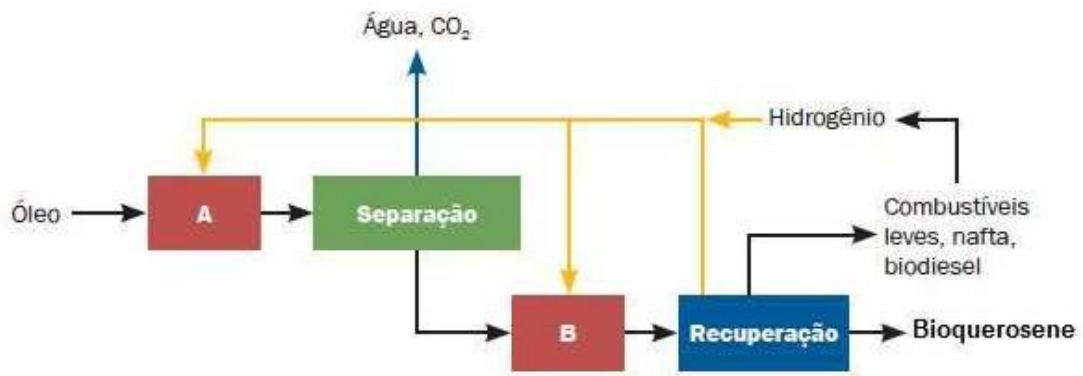


Figura 9. Processo de obtenção de bioquerosene⁴¹.

Óleo vegetal não comestível de baixo custo, como óleos vegetais residuais e pinhão manso têm sido usados como matéria-prima para a produção de biocombustíveis a jato com influência positiva na mudança climática mundial. Estes foram convertidos nos seus ésteres metílicos através de uma reação catalítica de dois passos. Prepararam-se várias misturas dos ésteres metílicos produzidos com JET A-1 e caracterizaram-se para determinar a proporção mais adequada com base nas especificações de combustível para aviões. As caracterizações confirmam que o biocombustível de jato com 10 e 20% de éster metílico tem propriedades comparáveis com o combustível de aviação disponível comercialmente⁷⁵.

Os óleos de babaçu e camelina foram transesterificados com metanol e foram obtidos bons rendimentos. O éster metílico de ácido graxo de babaçu (FAME) foi submetido a destilação fracionada à vácuo e a fração de ponto de ebulição baixo foi misturada com dois tipos de querosene fóssil, um corte de destilação atmosférica de destilação direta (hidrotratado) e um JET-A1 comercial. A camelina FAME foi misturada com o querosene fóssil sem destilação prévia. As misturas de bioquerosene de babaçu e Jet-A1 cumpriram algumas das especificações selecionadas para o estudo da norma ASTM D1655: ponto de fumaça, densidade, ponto de fulgor, ponto de turvação, viscosidade cinemática, estabilidade oxidativa e menor valor de aquecimento. Por outro lado, as misturas de bicarbonato e corte de destilação atmosférica apenas atingiram o parâmetro de densidade e a estabilidade oxidativa. As misturas de camelina FAME e corte de destilação atmosférica cumpriram as seguintes especificações: densidade, viscosidade cinemática a -20 °C e menor valor de aquecimento. Com estes resultados preliminares, pode concluir-se que seria viável misturar o bioquerosene de babaçu e camelina preparados desta forma com JET-A1 comercial até 10% em volume da primeira, se estas misturas provarem cumprir todas as normas ASTM D1655-09 padrões⁵⁵.

1.8 OUTROS PROCESSOS

Os processos biológicos consistem na descoberta de microrganismos, fungos ou bactérias, capazes de digerir a (hemi)celulose em seus açúcares primários. A hidrólise enzimática é uma das formas de degradação de maior prática na indústria, mas de custo elevado. Recentemente, têm sido desenvolvidos processos que utilizam

a catálise heterogênea para a despolimerização da (hemi)celulose. Catalisadores sólidos ácidos como materiais carbonáceos de alta área superficial e funcionalizados com grupos ácidos de Brønsted como $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, foram investigados a 323-393 K usando uma rede neural artificial (ANN) e uma metodologia de superfície de resposta (RSM), além de óxidos puros e mistos de metais de transição como zircônio, nióbio e tungstênio, apresentam elevados rendimentos, próximos a 80%, em glicose livre^{76,77}.

1.9 ÓLEOS VEGETAIS

Visando minimizar o uso de combustíveis de origem fóssil (derivados de petróleo, por exemplo) o governo brasileiro juntamente com a sociedade tem debatido sobre a matriz energética do país. Esses debates têm como propósito escolher fontes alternativas de energia que substituam os combustíveis de origem fóssil e, os óleos vegetais e as gorduras animais têm um destaque no processamento de biocombustíveis⁷⁸.

De todos os produtos extraídos das plantas na atualidade os óleos vegetais representam a principal classe. A maior parte da produção mundial (cerca de dois terços) é usada em produtos alimentícios e o resto é utilizado em uma variedade de produtos industriais. Estes óleos extraídos, grande parte também faz parte da dieta humana. Mais de 90% dos óleos produzidos são de origem vegetal, usados em comidas e nos mais variados produtos industrializados comestíveis^{79,80}.

O termo “óleo” refere-se às misturas de triacilgliceróis (> 95%) e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis que se encontram, em geral, no estado líquido. Devido a presença de insaturação nas cadeias dos óleos as interações moleculares são dificultadas. O resultado disso faz com que os óleos tendam a se apresentar, à temperatura ambiente, no estado líquido^{79,81}. Além dos triglicerídeos, outro composto importante presente nos óleos são os fosfatídeos. Estes compostos são derivados dos triacilglicerídeos, onde pelo menos um ácido graxo é substituído pelo ácido fosfórico ou um derivado⁸². A Figura 10 mostra alguns compostos presentes nos óleos.

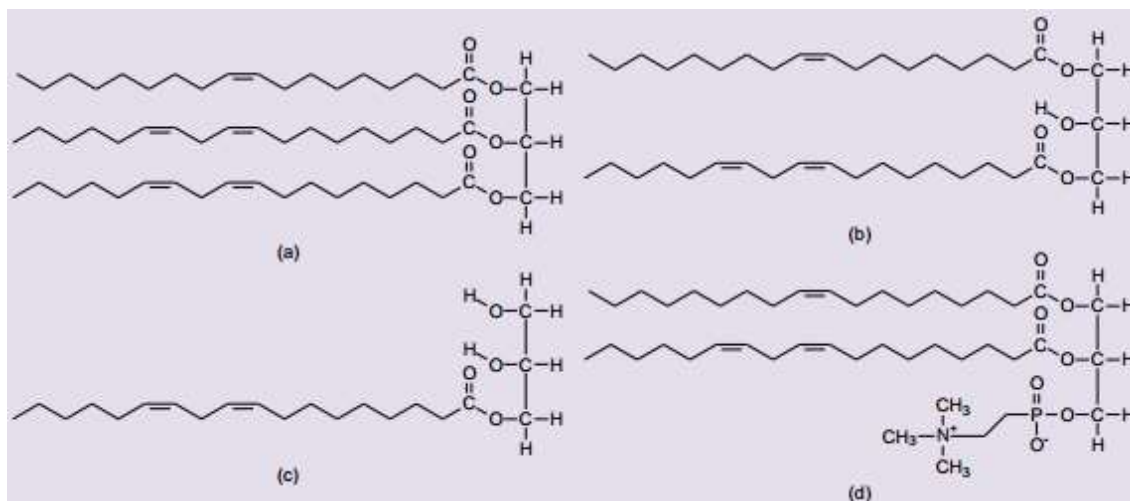


Figura 10. Alguns compostos presentes em óleos: (a) Triacilglicerídeo; (b) diacilglicerídeo; (c) monoacilglicerídeo; (d) lecitina⁸².

Desde a época da civilização egípcia até o séc. XX os óleos tiveram grande importância como fontes de combustíveis líquidos. Estes eram usados em sistemas dos quais podemos destacar: i) de iluminação, tais como as lamparinas, ou; ii) de lubrificantes para engrenagens mecânicas. Contudo, durante o séc. XX estes sofreram forte concorrência com os derivados de petróleo. Somente no final do século voltaram a ser matérias primas para a indústria de combustíveis, devido a consciência do grande impacto advindo do uso de derivados de petróleo⁸².

1.9.1 Composição e estrutura dos óleos vegetais

Os óleos vegetais são formados principalmente por ácidos graxos e seus derivados. Os lipídios são substâncias que apresentam elevada solubilidade em solventes orgânicos e comportamento hidrofóbico. Em sua maioria derivam de ácidos graxos e são saponificáveis. Já os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeias longas que podem ser saturadas e insaturadas. Quando insaturados podem ser denominados monoinsaturados, no caso de existir apenas uma ligação dupla na cadeia, ou poliinsaturados, no caso de duas ou mais ligações duplas. Estas impedem a rotação entre os átomos de carbono originando isômeros nas configurações *cis*, a mais comum entre os óleos vegetais, e *trans*. Os ácidos graxos são representados pela simbologia C_x:y(z), em que C_x indica o número de átomos de carbono que forma a cadeia linear, y e z indicam a quantidade e as posições de ligações duplas presentes na molécula, respectivamente^{82,83,84,85}.

A grande maioria dos ácidos graxos naturais apresenta um número par de átomos de carbono (4 a 30) e não apresenta ramificações, devido à rota bioquímica

de síntese que se inicia a partir de unidades acetato da acetil coenzima A. Existem também ácidos graxos que apresentam um número ímpar de átomos de carbono. Estes são classificados como incomuns⁸⁵.

Ácidos graxos de ocorrência natural em óleos, em geral, possuem cadeia longa constituída de átomos de carbono, hidrogênio e um grupo terminal carboxila, grupo característico de ácidos orgânicos. A diferença entre estes está no comprimento da cadeia carbônica, no número e na posição das insaturações. Estas diferenças estruturais influenciam diretamente nas propriedades físicas e químicas dos óleos⁸³.

Uma fonte oleaginosa costuma apresentar mais de 10 ácidos graxos diferentes, constituindo aos óleos uma quantidade muito grande de derivado de ácidos graxos. Outras substâncias lipídicas tais como: impurezas; outros lipídios, como os esteróides, carotenóides e ceras também podem ser encontrados. Além destes, substâncias não lipídicas, tais como glicosídeos, isoflavonas e complexos metálicos como a clorofila também fazem parte da constituição dos óleos. É importante salientar que os derivados de ácidos graxos não têm cor, odor ou sabor, sendo essas propriedades conferidas pelas impurezas, sendo, assim, características da fonte oleaginosa⁸².

1.9.2 Características físico-químicas dos óleos vegetais

a) *Viscosidade*

A viscosidade de um material pode ser definida como a propriedade física dos fluidos que caracteriza a sua resistência ao escoamento⁸⁶. É tida como a mais importante das propriedades dos óleos vegetais por causa dos efeitos imediatos e visíveis que podem surgir quando os valores deste parâmetro não são adequados. Altos valores de viscosidade de um óleo vegetal são a causa de uma combustão incompleta e da conseqüente formação de depósitos e desgaste do mecanismo⁸⁷. Experimentalmente, a viscosidade de um líquido pode ser representada de forma geral pela equação de Andrade (Equação 10):

$$\ln \eta = A + B/T \quad (10)$$

onde η é a viscosidade e T é a temperatura absoluta⁸⁸. A Equação 10 pode ser reescrita (Equação 11)⁸⁹:

$$\eta = Ae^{B/T} \quad (11)$$

A viscosidade dos óleos vegetais está diretamente relacionada ao grau de insaturação e ao comprimento da cadeia carbônica dos ácidos graxos. Esta diminui quando aumenta o número de ligações duplas e aumenta com o aumento da cadeia. Além disso, a viscosidade está relacionada com as configurações das duplas ligações: configuração *cis* ocasiona menores viscosidades que configurações *trans*⁸⁷.

Outro parâmetro determinante na viscosidade dos óleos vegetais é a temperatura, sendo aquela sensível a esta. Um aumento na temperatura corresponde a uma diminuição não linear na viscosidade^{87,89}.

b) Densidade

Densidade absoluta (ou simplesmente densidade, d), ou massa específica (ρ) de um corpo homogêneo é a razão entre sua massa m e seu volume V . Para os óleos vegetais essa é sempre menor que a unidade e, com isso, eles são menos densos que a água. A densidade pode ser expressa em quilograma por metro cúbico (kg/m^3) ou grama por centímetro cúbico (g/cm^3)⁹⁰. Além disso, a densidade dos óleos vegetais cresce com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia, diminui com o número de insaturações, e, em geral, diminui linearmente com o aumento da temperatura^{88,91}.

A correlação entre a densidade e a temperatura é expressa na Equação 12 onde ρ é a densidade, T é a temperatura, b é a intercepção e m é a variável dependente⁸⁸.

$$\rho = b + mT \quad (12)$$

c) Acidez

Dentre as várias características inerentes aos óleos vegetais podemos destacar a acidez, responsável por conferir qualidade aos mesmos. A acidez é definida como a quantidade de hidróxido de potássio, KOH, (em mg) necessária para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de óleo vegetal. Reações de hidrólise e degradação térmica dos triacilglicerídeos contribuem efetivamente para o aumento da acidez, porém, o principal fator é o tratamento dado ainda às sementes durante a colheita e o armazenamento. Assim, a acidez está diretamente relacionada com a

qualidade da matéria-prima, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação dos óleos vegetais^{82,92}.

d) Índice de Iodo

O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do grau de insaturação pela absorção de halogênios nas cadeias graxas e é expresso em termos de número de centigramas de iodo absorvido por grama de amostra (% de iodo absorvido). O uso desse método é importante para indicar provável desenvolvimento de degradação da matéria graxa, sendo usado para determinar as propriedades físico-químicas dos óleos. O método de Wijs é aplicado a todos os óleos e gorduras normais que não apresentem duplas ligações não conjugadas. A adição de iodo ou de outros halogênios ocorre nas duplas ligações dos óleos e gorduras⁹³.

Quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior também será o índice. Valores elevados para o índice de iodo podem indicar maior propensão à ocorrência de processos oxidativos na molécula do ácido graxo insaturado^{94,95}.

e) Índice de saponificação

O índice de saponificação é definido como a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para saponificar totalmente 1 grama de óleo ou gordura. É inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes é importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos, de baixo peso molecular, em misturas com outros óleos e gorduras. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação, grosseiramente; para as gorduras vegetais, quanto mais altos os índices de saponificação mais se prestam para fins alimentares e maior a quantidade de catalisador utilizado, influenciando no custo final do produto^{92,96}.

1.10 PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS

A utilização de óleos vegetais para a produção de combustíveis líquidos pelos mais variados métodos tem sido objeto de estudo desde os anos 80, através da retomada de pesquisas de oleaginosas já iniciado nos períodos de crises mundiais⁹⁷.

Os processos de obtenção de biocombustíveis com perspectivas de substituir o querosene de aviação podem ser: a) químicos, como os produzidos por transesterificação ou hidrocraqueamento catalítico, em ambos os casos utilizando como matéria-prima óleos vegetais ou gorduras animais, b) termoquímicos, utilizando em geral biomassa lignocelulósica, inicialmente gaseificada, com posterior produção de hidrocarbonetos líquidos, ou ainda óleos vegetais e/ou gorduras animais que por craqueamento (pirólise térmica ou catalítica) produzem ácidos graxos, compostos oxigenados e hidrocarbonetos semelhantes àqueles obtidos a partir do petróleo; e c) bioquímicos, empregando leveduras ou bactérias modificadas, capazes de processar açúcares e produzir hidrocarbonetos^{17,98}. Neste trabalho será dado destaque aos processos termoquímicos e químicos do craqueamento (pirólise) e do hidrocraqueamento, respectivamente.

1.10.1 Craqueamento de óleos vegetais

O craqueamento de óleos vegetais já era feito na China desde a década de 40 do século passado com óleo de tungue. Durante a guerra industrial, processos de craqueamento foram conduzidos na China para produzir combustível de motor a partir de óleos vegetais. Nesse período o óleo de tungue serviu como principal matéria-prima. Desde então, muitos estudos vêm sendo realizados com fontes vegetais e animais diferentes, tais como soja, babaçu, canola, dendê, gordura suína, dentre outros, para produzir biocombustíveis^{99,100}.

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos vegetais e gorduras, como ilustrado de forma genérica na reação (i) da Figura 11, ocorre na faixa de temperatura de 350 °C a 500 °C, na presença ou ausência de um catalisador. Durante o processo de craqueamento as moléculas de triglicerídeos são quebradas, levando a formação de uma mistura de vários compostos químicos. Dentre os produtos podemos destacar os hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos,

alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. A característica dos compostos obtidos depende da estrutura química dos óleos utilizados no processo, levando em consideração o tamanho e o grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos além de reações consecutivas dos produtos formados. Os hidrocarbonetos obtidos apresentam propriedades físico-químicas muito semelhantes àsquelas encontradas nos combustíveis fósseis, constituindo um ótimo substituinte na geração de energia em motores de explosão^{101,102}.

O processo do craqueamento pode ser térmico ou catalítico. Os compostos obtidos pelos dois processos são praticamente os mesmos para o mesmo óleo e sob condições semelhantes. Contudo, modunças nas condições de ocorrência do processo, como na temperatura, presença e na natureza do catalisador e co-alimentação com vapor ou hidrogênio, provocam mudanças significativas na distribuição dos produtos¹⁰³.

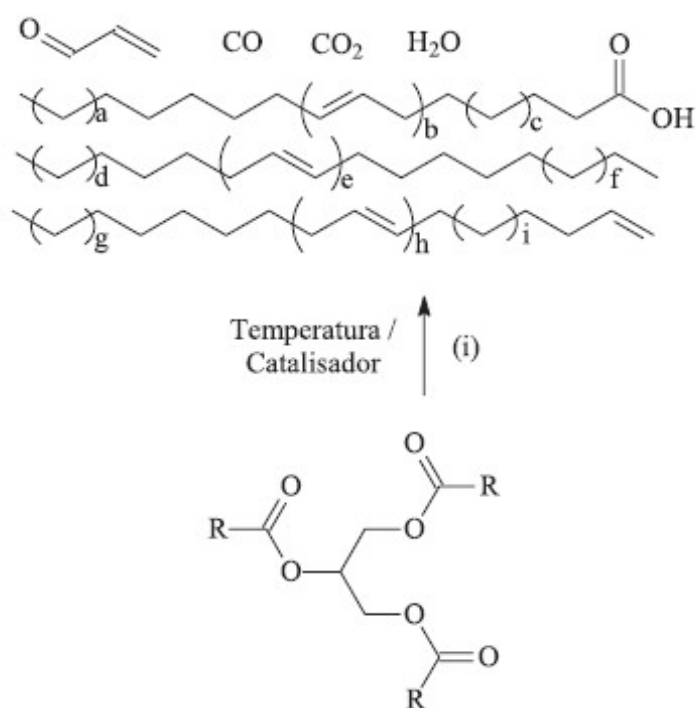


Figura 11: Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pela reação de craqueamento (adaptada)¹⁰¹.

Durante o craqueamento, o triglicerídeo é decomposto levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos (Figura 12). Estes últimos, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico formado na primeira etapa do processo, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e

hidrocarbonetos. A Figura 12 mostra que, no primeiro caso (ii) têm-se a formação de água, monóxido de carbono (CO) e um hidrocarboneto com uma nova instauração terminal, enquanto que no segundo são gerados dióxido de carbono (CO₂) e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações¹⁰¹.

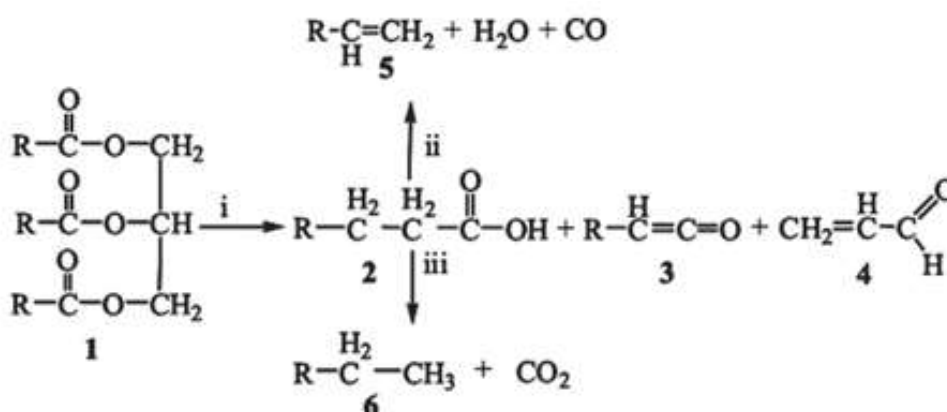


Figura 12: Pirólise de triglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. As equações não estão balanceadas e os grupos R podem ser diferentes em cada caso¹⁰¹.

Diversos estudos têm sido realizados com a finalidade de verificar a influência de sólidos no processo de pirólise de óleos vegetais com o intuito de se obter uma mistura com características cada vez mais próximas dos combustíveis de origem fóssil. Catalisadores com características ácidas e básicas têm sido utilizados no craqueamento de óleos vegetais e, dentre estes, podemos destacar os zeólitos com suas propriedades ácidas e os óxidos derivados de hidróxidos duplos lamelares com propriedades básicas. Estes são indicados para a desoxigenação via descarboxilação, onde o oxigênio é eliminado como CO₂, sendo uma rota interessante para produzir biocombustíveis, enquanto aqueles apresentam acidez, tamanho e distribuição de poros que os tornam bastante ativos e seletivos no craqueamento catalítico de óleos vegetais^{104,105}.

1.10.2 Hidrocraqueamento

A hidrogenação de óleos e gorduras ganhou importância econômica quando foi preciso modificar as características de um óleo. Óleos polinsaturados têm baixa estabilidade a agentes oxidantes e, a hidrogenação parcial destes aumenta a estabilidade. A hidrogenação tem como objetivo a saturação de ligações duplas dos

ácidos graxos insaturados. Este processo tem como objetivo aumentar o ponto de fusão das gorduras e reduzir o teor de ácidos polinsaturados, aumentando a estabilidade dos óleos. Durante o império de Napoleão III, no sec. XIX, devido ao alto preço da manteiga, foi desenvolvida a margarina a partir do processo de hidrogenação de gorduras vegetais.

Uma tecnologia alternativa para a tecnologia de produção de biocombustíveis, que emprega a infraestrutura existente nas refinarias de petróleo, é o hidrocessamento catalítico do óleo vegetal. O processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de óleos e gorduras sob altas pressões de hidrogênio e na presença de catalisadores é chamado de hidrocraqueamento^{106,107}.

Neste contexto, a hidrogenação se apresenta como uma possibilidade para obtenção de hidrocarbonetos, uma vez que este processo já é utilizado para a desoxigenação de ésteres de ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados presentes no petróleo. Os acilglicerídeos e os ácidos graxos reagem com o hidrogênio conforme mostrado na Figura 13¹⁰⁸.

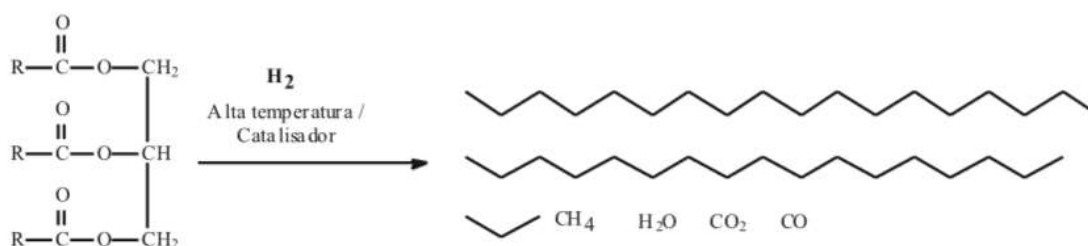


Figura 13. Reação de hidrocraqueamento de triacilglicerídeos¹⁰⁸.

Comparado com os inconvenientes da FAME, como falta de antioxidação e sensibilidade à hidrólise, o produto obtido a partir de hidrocraqueamento de óleos vegetais mostra alta qualidade devido a suas composições químicas serem semelhantes aos combustíveis fósseis¹⁰⁹. Os óleos vegetais tratados com hidrogênio têm melhores propriedades de combustível do que o biodiesel produzido via transesterificação e seu uso melhora a economia de combustível do motor¹¹⁰.

A hidrogenação tem como objetivo eliminar grupos funcionais insaturados pela adição de átomos de hidrogênio. Para que isso ocorra é necessário dois tipos de fontes de hidrogênios capazes de tal façanha: i) hidrogênio elementar, H¹ e ii) e os hidretos metálicos (NaBH₄, por exemplo). A reação é extremamente favorável do ponto de vista termodinâmico, contudo, o uso de hidrogênio elementar exige sempre a presença de catalisadores. A ausência destes exigirá condições drásticas de

temperatura e de pressão para a realização do processo. Isso é devido ao fato da incompatibilidade de simetria de orbitais do hidrogênio molecular e do orbital π do grupo insaturado, necessitando de alta energia de ativação. O catalisador é geralmente formado por metais de transição que, ao reagir com o H^1 , gera hidreto e este se adiciona ao grupo insaturado. O hidreto é uma base forte de Lewis que ataca nucleofilicamente o carbono do grupo insaturado (Figura 14)¹⁰⁸.

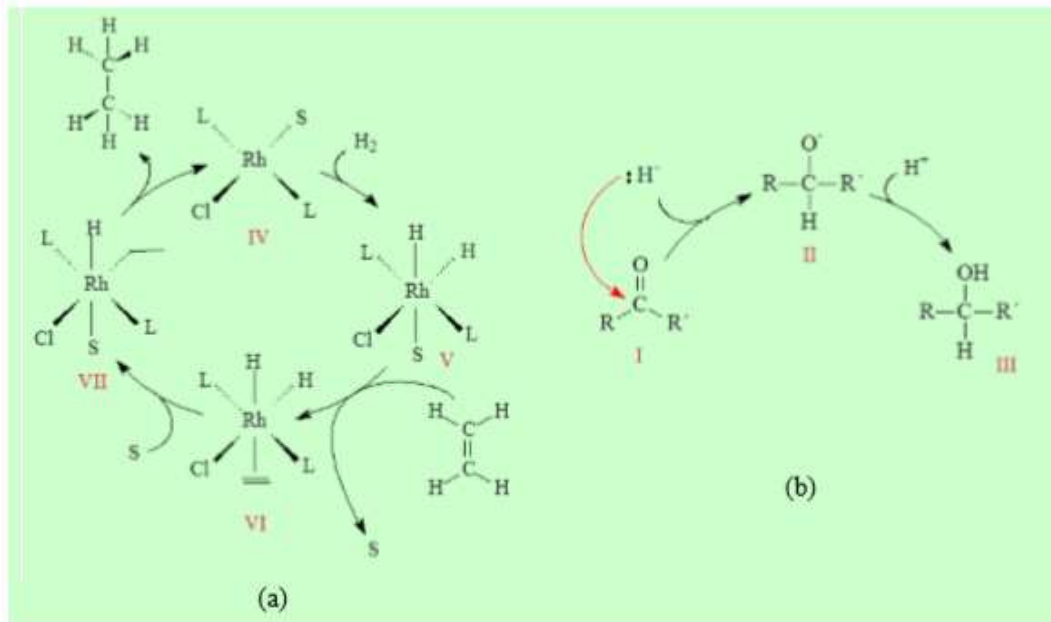


Figura 14. Mecanismo de hidrogenação: (a) reação catalítica utilizando hidrogênio molecular; (b) reação estequiométrica usando hidretos¹⁰⁸.

O processo de hidrogenação ocorre misturando-se o óleo vegetal ao hidrogênio gasoso na presença de um catalisador sólido finamente dividido. As características do óleo a ser hidrogenado, a natureza e a concentração do catalisador, pressão e temperatura são alguns fatores importantes na velocidade da reação. Durante o processo, o óleo vegetal e o H^1 são adsorvidos na superfície do catalisador tendo as ligações $C = C$ e $H - H$ parcialmente rompidas. Dentre os metais mais eficientes podemos destacar a platina e paládio, entretanto seus preços são bastante elevados tornando o uso do níquel mais viável¹¹¹.

A hidrogenação total de triglicerídeos produz hidrocarbonetos (n-alcenos) como principais produtos e propano, água, CO e CO_2 como subprodutos. Os hidrocarbonetos são produzidos por duas reações: (i) hidrodessoxigenação (HDO) e (ii) hidrodacarboxilação (HDC). Os n-alcenos originários de HDO têm o mesmo número de carbono como a cadeia de ácidos graxos original, isto é, mesmo número de carbono, tipicamente 16 ou 18. Os principais subprodutos da reação são água e

propano. Por outro lado, os HDC produzem hidrocarbonetos com um número ímpar de carbono; eles têm um carbono a menos na molécula que a cadeia original de ácidos graxos. Os produtos dominantes são CO, CO₂ e propano¹¹².

O primeiro esquema cinético da reação de hidrogenação foi apresentado por Bailey, que propôs reações consecutivas dos triglicerídeos insaturados. As taxas de reação do mecanismo foram consideradas pseudo primeira-ordem em relação ao hidrogênio devido ao excesso de triglicerídeos. Gut et al. propuseram um modelo cinético que explica a formação dos isômeros cis e trans durante a hidrogenação do óleo de girassol. Seu modelo assumiu que ambos os cis e TFAs (trans fatty acids) são adsorvidos de forma idêntica nos locais do catalisador e que a ligação dupla adsorvida poderia isomerizar enquanto adsorvida. Várias tentativas foram feitas para tratar a hidrogenação catalítica de óleos triglicerídeos cineticamente. O modelo cinético é aplicável à hidrogenação de óleos de algodão por Hashimoto et al, usado por outros autores para o projeto de plantas de hidrogenação¹¹³.

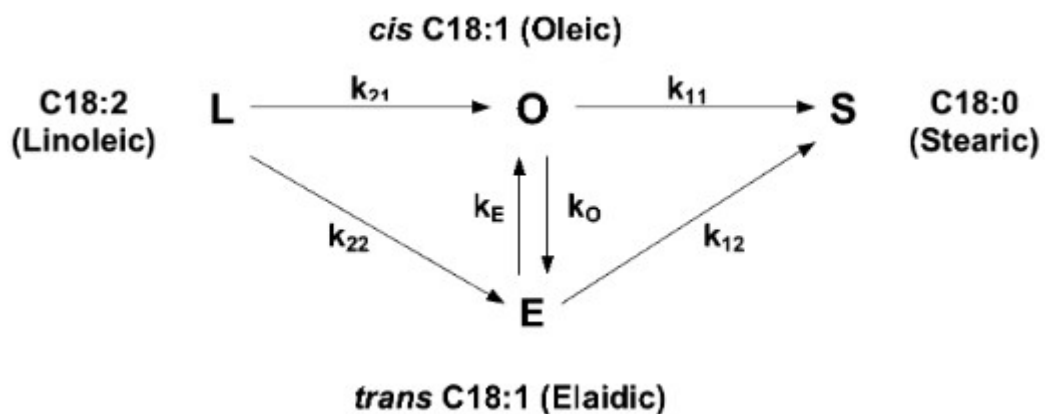


Figura 15. Interconversão de triglicerídeos aceita durante a hidrogenação de óleos vegetais (H₂ não mostrado)¹¹³.

1.11. CATALISADORES PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

1.11.1. Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente sódio ou cálcio, de larga aplicação industrial. A história dos zeólitos começa em 1756 quando o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt descobriu o primeiro zeólito mineral, a estilbita (NaCa₂Al₅Si₁₃O₃₆.14H₂O)^{114,115}.

O termo zeólito (zeo e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve, devido à eliminação de vapor de água retida nos microporos do mineral^{116,117}. Em 1845, Way

descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, no entanto apenas em 1926 as características de adsorção dos zeólitos (em especial a chabazita) foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5 Å de diâmetro, que possibilitam a inserção de pequenas moléculas excluindo as maiores, surgindo, assim, o termo “peneira molecular”¹¹⁶.

Nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades dos zeólitos tomaram um impulso muito grande. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização dos zeólitos em processos industriais¹¹⁶.

No início dos anos 50 foram sintetizados os zeólitos de maior importância comercial: A, X e Y. Os zeólitos X e Y possuem a mesma estrutura (Figura), sua diferença está na relação Si/Al. Enquanto o zeólito X tem uma relação Si/Al compreendida entre 1 e 1,5, o zeólito Y tem relação Si/Al maior que 1,5¹¹⁸.

A partir da aplicação pioneira em 1962 em processos de craqueamento de petróleo, os zeólitos assumiram hoje a posição de catalisadores mais importantes na indústria química. No final dos anos 60 na Mobil Oil Corporation, Weisz e colaboradores apresentaram o primeiro processo que fazia uso da seletividade de forma em catálise, visando aumentar a octanagem da gasolina¹¹⁸.

Em 1974, Henkel introduziu o zeólito A nos detergentes, para permitir sua utilização com águas duras, em substituição aos fosfatos até então usados e nocivos ao meio ambiente. Ao longo da década de 70, o zeólito Y passou a dominar o mercado de catalisadores de craqueamento e vários outros processos comerciais, tais como alquilação, isomerização e aromatização, foram desenvolvidos baseados em zeólitos^{118,119}.

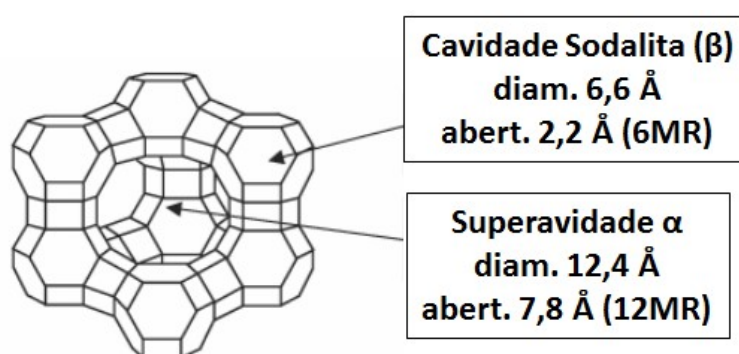


Figura 16: Estrutura da Zeólito X e Y¹¹⁹.

Nos anos 80 começaram a ser realizados tratamentos pós-síntese tais como a desaluminação e substituição isomórfica. Nessa mesma década, começaram as

sínteses de aluminofosfatos, incorporados com átomos de silício (SAPO), aluminofosfatos de cátions como Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} e outros (MeAPO), etc., aplicados à *isodewaxing* (isodesparafinização), e conversão de metanol em olefinas, conhecido como *MTO* (*Methanol to olefins*) e a síntese de titanossilicatos TS1, aplicados à hidroxilação de fenol^{120,121}.

Os zeólitos apresentam uma estrutura composta por uma rede cristalina tridimensional de tetraedros AlO_4^- e SiO_4 , onde os átomos de silício ou alumínio, chamados de átomos T, ocupam a posição central e os átomos de oxigênio, os vértices (Figura 17). Esses tetraedros são ligados entre si pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos. Com isso, existem duas vezes mais átomos de oxigênio que átomos T na estrutura zeolítica^{102,116}.

Como pode ser observado na Figura 18, tanto os átomos de silício quanto os de alumínio podem ocupar o centro do tetraedro formado por átomos de oxigênio. O tetraedro SiO_4 é neutro enquanto o AlO_4 possui uma carga negativa, isto devido à valência de cada átomo que compõe cada um dos tetraedros. Sendo assim, para cada átomo de Al que compõe a rede cristalina existe um cátion fora da rede para compensar a carga negativa existente.

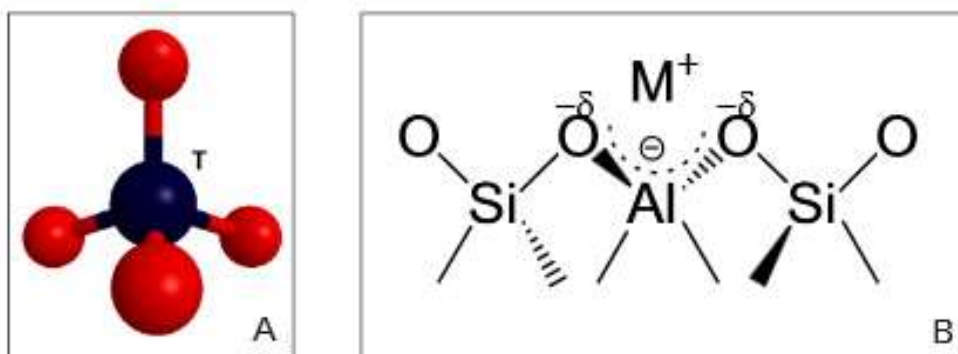


Figura 17. a) Esquema da unidade básica do zeólito; b) Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitos e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al¹¹⁵.

Estes cátions podem ser Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , H^+ , NH_4^+ , entre outros. Estando eles situados fora da rede cristalina podem ser facilmente trocados por outros em solução. Esta característica dá ao zeólito a propriedade de troca iônica^{122,123}.

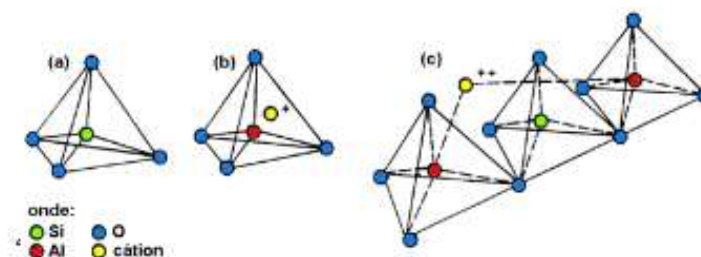
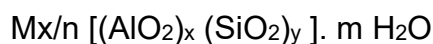


Figura 18. Unidades estruturais básicas dos zeólitos. (a) Tetraedro com um átomo de Si no centro e átomos de O nos vértices. (b) Tetraedro com átomo de Al no centro ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas de dois átomos de Al separados por um átomo de Si¹¹⁶.

A fórmula química por célula unitária é:



Onde:

M = cátion de valência n+

m = número de moléculas de água

x + y = número de tetraedros por célula unitária

O motivo pelo qual a utilização de zeólitos como catalisadores ácidos sólidos (catálise heterogênea) tornou-se uma tecnologia promissora foi, principalmente, por conta das vantagens que tais catalisadores mostram em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos. A acidez dos zeólitos encontra-se no seu interior, portanto pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo. Além disso, alguns tipos possuem acidez cerca de 10 milhões de vezes maior do que o ácido sulfúrico concentrado¹²⁴.

A força ácida de sítios de Brønsted depende também de seu ambiente, i.e., depende da composição química e da estrutura do zeólito. Isso indica que a acidez mais forte de aluminossilicatos cristalinos em relação aos amorfos pode estar relacionada à estrutura altamente ordenada de longo alcance dos zeólitos, e que o melhor modo de distinguir grupos hidroxila de forças ácidas diferentes é usando a energia de suas dissociações heterolíticas. Sítios ácidos de Lewis (sítios que aceitam pares de elétrons) estão relacionados à formação de agregados de óxidos ou íons dentro dos poros dos zeólitos. Essas espécies são tipicamente alumina ou sílica-alumina, formadas por extração do alumínio da rede, ou íons metálicos trocados pelos prótons de sítios ácidos de Brønsted¹²⁴.

A acidez, o tamanho e a distribuição de poros tornam os zeólitos bastante ativos e seletivos em processos de craqueamentos de óleos vegetais¹⁰⁴. Estes têm sido amplamente utilizados para diminuir o teor de oxigênio nos óleos produzidos pelo processo de craqueamento. Muitas moléculas formadas no processo de craqueamento possuem tamanho adequado para adentrar nos poros dos zeólitos¹²⁵.

O zeólito mais estudado em trabalhos de craqueamento catalítico é o HZSM-5. Sua elevada acidez (sítios ácidos de Lewis e de Brønsted) vinculada a sua alta seletividade (canais internos 5,1 x 5,5 nm e 5,4 x 5,4 nm) ocasiona a formação de hidrocarbonetos lineares de cadeia curta, cíclicos, alifáticos e aromáticos, diminuindo a quantidade de resíduos formados e aumentando conseqüentemente o rendimento em produtos líquidos, principalmente aromáticos (BTX – benzeno, tolueno e xileno) e gasosos comparáveis a fração gasolina de petróleo. Outros tipos de catalisadores como HY, H-Mordenita, USY, sílica, silicalita e sílica-alumina tiveram resultado comparado aos do HZSM-5¹⁰².

O catalisador zeolítico seletivo para o craqueamento de óleo de canola foi capaz de converter de 60 a 95% deste óleo a hidrocarbonetos na faixa de ebulição da gasolina e gases leves. Foi relatado que o uso de HZSM-5 resultou principalmente hidrocarbonetos aromáticos a partir de óleo de canola¹²⁶. Avaliando o desempenho do HZSM-5, silicato, sílica, alumina- γ , CaO e MgO durante a conversão do óleo de canola num reator de leito fixo a 400 e 500 °C, obtiveram resultados interessantes. Foi verificado que a decomposição inicial (craqueamento primário) do óleo em hidrocarbonetos de cadeia longa e compostos oxigenados foi independente das características dos catalisadores, porém, o craqueamento secundário, é afetado pelas características dos materiais¹²⁵.

O craqueamento catalítico de óleo de palma para combustíveis foi estudado em um microrreator de leito fixo operado à pressão atmosférica, uma temperatura de reação de 350-450 °C e velocidades horárias de velocidade horárias (WHSV) de 1-4 h⁻¹. Utilizaram-se outros zeólitos com tamanhos de poro diferentes para estudar os efeitos da temperatura de reação e WHSV na conversão de óleo de palma e rendimentos de gasolina. A eficiência de zeólitos durante o craqueamento do óleo de palma é devida a atividade e seletividade dos catalisadores depende de fatores como acidez, tamanho e distribuição de poros¹²⁷. A partir de zeólitos obtêm-se gás

combustível, gasolina e destilados leves (combustível de aviação, querosene e óleos)¹⁰⁴.

1.11.2. Hidróxidos duplos lamelares

A hidrotalcita, um mineral que pode ser facilmente triturado em um pó branco similar a talco, foi descoberto na Suécia por volta de 1842, é também conhecida como hidróxido duplo lamelar ou argila aniônica. Consistindo em camadas tipo brucita, a hidrotalcita é um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio e ocorre na natureza como lâminas contorcidas e folheadas e/ou massa fibrosa^{128,129,130,131}. Na estrutura da hidrotalcita, parte dos cátions Mg^{2+} é substituída por um cátion metálico trivalente tipo Al^{3+} . É possível substituição parcial ou total do Mg^{2+} e Al^{3+} por cátions divalentes ($M^{2+} = Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$) e cátions trivalentes ($M^{3+} = Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ni^{3+}$)^{132,133,134,135}. Além de cátions divalentes e trivalentes, cátions monovalentes e de alta valência tais como Li^+ , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , etc., também podem ser acomodados nos sítios octaédricos da camada, dando origem a uma variedade de composições dos LDHs¹³⁶.

Os compostos tipo hidrotalcita apresentam fórmula química geral: $M^{2+}_x M^{3+}_y (OH)_2 (A^{n-})_x / y n H_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} são respectivamente cátions metálicos di e trivalentes (Figura 19).

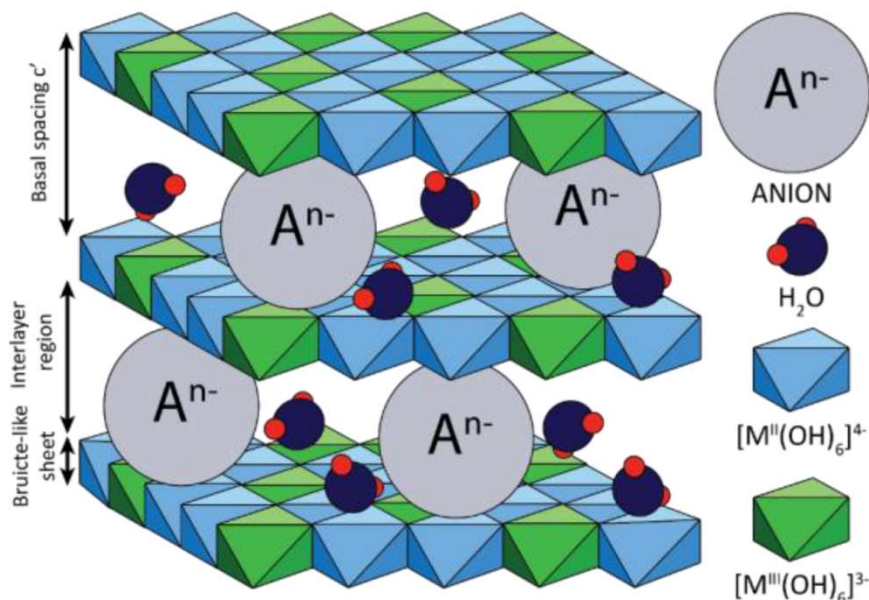


Figura 19. Modelo da estrutura cristalina para a hidrotalcita¹³⁷.

A razão $[M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})]$ varia tipicamente entre 0,17 e 0,33 e A^{n-} é um ânion com carga n . A hidrotalcita apresenta fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, sendo esta

obtida da estrutura brucita, $Mg(OH)_2$. Nesta estrutura primária, os íons Mg^{2+} são coordenados octaedricamente por grupos hidroxila e os octaedros compartilham arestas, formando camadas infinitas. As lâminas octaédricas da hidrotalcita compartilham as extremidades para formar infinitas lamelas empilhadas umas sobre as outras, via ligações de hidrogênio^{138,139,140}.

O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares se constitui essencialmente de moléculas de água e ânions. Muitos ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, heteropoliânions, complexos aniônicos e complexos metalorgânicos pode ocupar este domínio, sendo o ânion carbonato o preferido. Os ânions e a água estão localizados na região interlamelar, sendo livres em movimento, formando e rompendo ligações. As características físicas dos LDHs, como propriedades de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas confirmam este estado desordenado^{129,134,141}.

Os átomos de oxigênio das moléculas de água e do grupo carbonato são distribuídos próximo ao eixo de simetria que passa através dos grupos hidroxila das camadas tipo brucita adjacentes. Esses grupos hidroxila são arrumados diretamente aos grupos carbonato ou através de pontes de hidrogênio das moléculas de água: $OH \cdots CO_3 \cdots HO$ ou $OH \cdots H_2O \cdots CO_3 \cdots HO$. Os grupos carbonato situados no plano interlamelar estão ligados fracamente às moléculas de água: eles podem ser eliminados sem destruir a estrutura lamelar¹²⁹.

As camadas tipo brucita podem se empilhar uma sobre as outras com duas maneiras diferentes: romboédrica e hexagonal. No sistema romboédrico, com o parâmetro "c" da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial $R\bar{3}m$, e um sistema hexagonal, com "c" igual a duas vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial $P6_3mmc$. Uma terceira sequência de empilhamento foi descrita na literatura, pertencente ao sistema hexagonal, designada como 1H, essencialmente relacionada com uma variedade de LDHs altamente hidratados, contendo sulfato^{129,134,140}. A Figura 20 mostra a diferença entre os politipos 3R, 2H e 1H.

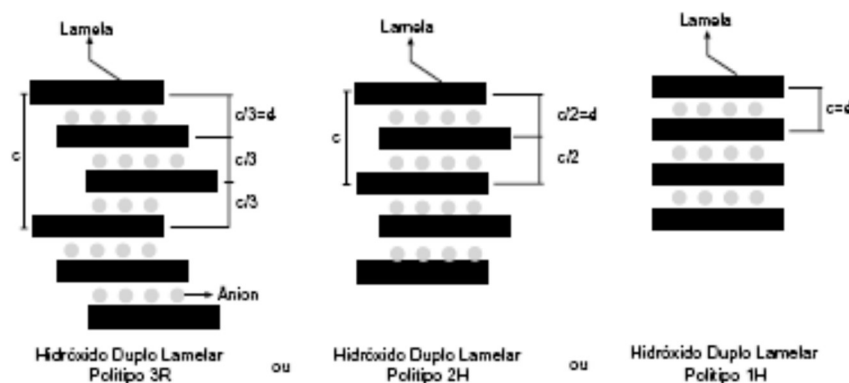


Figura 20. Esquema representando os possíveis polítipos para os hidróxidos duplos lamelares¹³⁴.

Na Tabela 3 estão listadas várias argilas aniônicas naturais, com as respectivas composições e o nome dado ao mineral com cada tipo de simetria encontrada.

Tabela 3. Algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados¹³⁴.

M^{2+}	Composição		Nome do mineral	
	M^{3+}	A^{m-}	Romboédrico (3R), R3m	Hexagonal (2H), P6 ₃ mmc
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	Hidrotalcita	Masseita
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	OH ⁻	-	Hidrocalumita
Ni	Al	CO ₃ ²⁻	-	Tacovita
Ni	Fe	CO ₃ ²⁻	Reevesita	-
Ni	Fe	SO ₄ ²⁻	Honessita	-

a) A natureza dos cátions M^{2+} e M^{3+}

A fórmula $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-}_{x/n})_yH_2O$ reflete o conteúdo atômico para o elemento estrutural de dois polítipos de estruturas e indica a possibilidade de sintetizar um número de compostos com diferentes estequiometrias. Para materiais naturais o valor de x é geralmente igual a 0,25 e o ânion carbonato é um dos mais comuns. É possível sintetizar LDHs com a fórmula acima, com mais de dois metais e mais de dois ânions. Através da fórmula geral, pode-se prever infinitas combinações de cátions que poderiam originar LDHs^{129,134}.

Cátions divalentes e trivalentes tendo raio iônico semelhante ao do íon Mg²⁺ podem ser acomodados nos sítios octaédricos das camadas tipo brucita e formar argila aniônica. O cátion Cu²⁺ tem o raio adequado, contudo ele precipita

preferencialmente como fases tipo malaquita por causa do efeito Jahn-Teller onde, a configuração d^9 favorece a formação de estruturas octaédricas distorcidas. Outros cátions (Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}), que podem formar estruturas octaédricas regulares, favorecem a entrada do Cu^{2+} na fase ternária com a razão Cu^{2+}/M^{2+} próximo a 1¹⁴¹.

A razão entre os cátions di e trivalente nos HDLs (M^{2+}/M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de $0,141 > x > 0,5$. Uma fase pura de hidrotalcita só é formada na faixa de $0,2 < x < 0,34$. Pode ocorrer a formação de fase hidrotalcita pura quando se trabalha com excesso de Al^{3+} . Nesses casos, é possível que a formação de $Al(OH)_3$ amorfo (não detectável em análise de DRX) também ocorra. A razão (M^{2+}/M^{3+}) determina a densidade de carga na lamela do LDH, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica. De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material; o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica: uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente à troca e o contrário diminui a capacidade total de troca^{129,134,141}.

b) A natureza do ânion interlamelar

Praticamente não existe limitação na natureza dos ânions que podem compensar as cargas positivas das camadas tipo brucita; um problema pode ser relatado na preparação de material puro e bem cristalizado. Por exemplo, quando LDHs são preparados com ânions diferentes de carbonato é muito difícil evitar a contaminação de CO_2 presente na solução aquosa. Outro problema que pode acontecer é referente à estabilidade do ânion na faixa de pH em que os LDHs são sintetizados^{129,134}.

Na literatura encontra-se a intercalação de inúmeras espécies aniônicas, dentre as quais podem ser mencionadas:

- i) ânions inorgânicos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(ClO_4)^-$, $(NO_3)^-$, $(IO_3)^-$, OH^- , $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(WO_4)^{2-}$, $(CrO_4)^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[SiO(OH)_3]^-$;
- ii) Heteropoliácidos: $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ e outros;
- iii) Ácidos orgânicos: adípico, oxálico, succínico, malônico, sebáceo, acil e arilsulfonados; ácido clorocianímio e complexo metalorgânico;
- iv) Compostos lamelares como $Mg_2Al(OH)_6^+$, $[Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}]^{-129,134,139}$.

O tamanho, a orientação e a força de ligação entre os ânions e os grupos hidroxilas da camada tipo brucita determinam a espessura da região interlamelar. Os átomos de oxigênio pertencentes ao grupo carbonato e às moléculas de água da região interlamelar estão posicionados em grupos de sítios, distribuídos quase em volta do eixo de simetria que passa através dos íons hidroxilas adjacentes da camada tipo brucita. Em cada grupo, visto que a posição dos átomos de oxigênio está próxima, apenas um sítio é ocupado. Três átomos de oxigênio de três grupos de sítios adjacentes formam um grupo carbonato, com o átomo de carbono localizado na posição central. No caso das moléculas de água, estas podem assumir uma configuração tetraédrica por formação de ligação de hidrogênio com os átomos de hidrogênio próximo a grupos de sítios de oxigênio, ou grupos hidroxilas adjacentes às camadas tipo brucita. Esse arranjo interlamelar é similar nos ânions hidróxidos, nitrato, cloreto e carbonato¹²⁹.

Raros são os exemplos de LDHs contendo mais de um ânion em seu domínio interlamelar. Uma fase contendo dois ânions intercalados, distribuídos ao acaso, deve se apresentar como uma única fase no padrão de raios-X no pó. Assim não é possível se provar a existência de dois ânions interlamelares por este método. Outras técnicas que podem ser utilizadas são a análise química e a espectroscopia no infravermelho¹³⁴.

Na preparação de LDHs um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o LDH se formará. Outro fator importante, relacionado à natureza do ânion intersticial, é a labilidade do ânion para troca iônica. A afinidade dos LDHs pela incorporação de ânions interlamelares segue a seqüência: $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-} \gg \text{OH}^- \gg \text{F}^- \gg \text{Cl}^- \gg \text{Br}^- \gg \text{NO}_3^-$. Ânions fracamente mantidos entre as camadas de hidróxido são mais facilmente trocados. A alta seletividade dos íons carbonato para ocupar os espaços interlamelares dos LDHs dificulta a substituição por outros ânions^{134,139}.

O tratamento térmico de hidróxidos duplos lamelares, com suas etapas de desidratação, desidroxilação e perda de ânion interlamelar, modifica a estrutura do LDH e induz à formação de óxidos mistos, de forma que estes materiais, naturais ou sintéticos, são interessantes como percussores na preparação de óxidos ativos cataliticamente no craqueamento de óleos vegetais. Estes são indicados para a

desoxigenação via descarboxilação, onde o oxigênio é eliminado como CO₂, sendo uma rota interessante para produzir biocombustíveis. Portanto, a decomposição térmica controlada dos LDHs gera os correspondentes óxidos metálicos e óxidos mistos metálicos, com propriedades básicas, dispersos, não estequiométricos, e com boa estabilidade hidrotérmica, normalmente requeridas em catálise heterogênea^{129,141}.

A descarboxilação é também uma etapa importante no acoplamento de duas moléculas de ácidos carboxílicos para formar uma cetona. Essa reação tem sido investigada a partir de ácido acético utilizando um catalisador à base de hidrotalcita tipo MgAl-CO₃²⁻. Estudos realizados sobre craqueamento de óleos vegetais sugerem uma maior descarboxilação frente a descarbonilação nos sítios básicos, hidrotalcita e MgO, do que nos sítios ácidos de zeólitos, tais como o ZSM-5 e ZSM-5-P. A maior descarboxilação dos catalisadores básicos é uma característica desejada, contudo, eles apresentaram maior formação de coque quando comparado aos catalisadores ácidos¹⁴².

Os hidróxidos duplos lamelares têm sido estudados para produção de biodiesel, já que seus óxidos possuem alta atividade catalítica e são bastante resistentes à presença de água e ácidos graxos livres, tornando-os sugestivos para a reação de transesterificação de óleos vegetais¹⁴³.

CAPÍTULO 2 – PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS POR CRAQUEAMENTO E HIDROCRAQUEAMENTO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO SOBRE CATALISADORES ÁCIDOS

2.1. INTRODUÇÃO

O craqueamento consiste na decomposição térmica de uma biomassa na ausência de oxigênio ou de qualquer outro composto oxidante. Dependendo do tempo de permanência do reagente na zona aquecida, fala-se em pirólise, pirólise rápida e até pirólise instantânea, sendo essa última em tempos de permanência da ordem de alguns segundos. O craqueamento tem recebido atenção cada vez maior, já que as condições do processo podem ser otimizadas para produzir bio-óleo de alta densidade de energia em adição ao carvão e gases derivados. Além disso, o craqueamento é simples, de construção barata e provavelmente é adequado para plantas de pequena escala localizadas perto da fonte de material em bruto. A proporção de produtos gasosos, líquidos e sólidos depende muito da técnica de craqueamento usada e dos parâmetros da reação^{144,145}.

Atualmente, alguns pesquisadores estão concentrando-se em fontes alternativas e renováveis de combustíveis líquidos que são “amigáveis ao meio ambiente”. Os óleos vegetais estão atraindo um interesse crescente nesse sentido. Pesquisadores de diversas áreas melhoraram a produção de hidrocarbonetos e produtos químicos a partir de óleos vegetais, usando processos de quebra catalítica da estrutura dos triglicerídeos. O craqueamento produz materiais resultantes de simples quebra de ligações e de possíveis reformas térmicas dos produtos primários a vários produtos secundários, dependendo da severidade das condições experimentais^{127,144}. O processamento de biomassa, particularmente biomassa rica em triglicerídeos por craqueamento catalítico, representa uma alternativa promissora para a produção de combustíveis líquidos, no entanto, os óleos derivados de biomassa contêm alto teor de oxigênio, quimicamente diferente das matérias-primas de petróleo; portanto, é necessário o desenvolvimento de catalisadores de craqueamento adequados para a conversão eficiente de matérias-primas de

triglicerídeos. A biomassa, diferentemente do combustível fóssil, é uma fonte de energia renovável e fornece combustíveis sintéticos mais limpos^{146,147}.

Catalisadores com características ácidas e básicas têm sido utilizados no craqueamento de óleos vegetais. Os zeólitos apresentam acidez, tamanho e distribuição de poros que os tornam bastante ativos e seletivos no craqueamento catalítico de óleos vegetais. Verificou-se que o HZSM-5 é eficiente no processo de craqueamento de óleo de óleo vegetal para a produção de combustível líquido orgânico. Estudos sobre a decomposição de óleos vegetais tais como óleo de milho, amendoim, rícino e jojoba sobre a HZSM-5, a temperaturas de 673-773 K, e sob pressão atmosférica, resultaram na obtenção de misturas de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos com pontos de ebulição menor do que 443 K¹⁴⁸.

Óxidos isolantes puros, incluindo SiO_2 e Al_2O_3 , representam um importante grupo de catalisadores. Em seu estado puro, eles não são notavelmente ácidos e a principal atividade é a desidratação. A alumina (Al_2O_3) pode existir de várias formas e, dependendo do método de preparação e tratamento, pode ser ativada (ácida), o que significa que apresenta alta atividade catalítica. Um catalisador de alumina comum é a γ -alumina, que é preparada por aquecimento e evaporação da água de um tri-hidrato inicialmente formado por hidrólise de aluminato de sódio. Foi demonstrado que a alumina ativada é um catalisador eficaz para descarboxilação de ácidos graxos à pressão atmosférica e a 450 °C. A pirólise do óleo de canola bruto, 2-undecanona e dodecil aldeído sobre alumina ativada em WHSVs entre 0,28 e 0,46 hl, permitiu a proposta de uma via geral do grupo funcional para a produção de alcenos de cadeia linear a partir de triglicerídeos. Esses resultados são significativos, pois fornecem caminhos distintos pelos quais os lipídios desoxigenam para hidrocarbonetos sobre catalisadores ácidos inorgânicos, como a alumina ativada. A elucidação dessas rotas também pode fornecer algumas dicas sobre a biogênese do petróleo, que pode ocorrer de maneira relacionada^{104,149}

Catalisadores de Pd/SiO_2 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostraram-se ativos em fase gasosa na descarboxilação do ácido heptanóico em octano. A descarboxilação em fase gasosa é eficaz com o catalisador de Ni contido, parece estar restrita aos ácidos carboxílicos alifáticos terciários, aromáticos e aralifáticos. Além da tendência de hidrogenar os anéis aromáticos em temperaturas abaixo de cerca de 250 °C, a catálise de Ni também pode resultar em clivagem de ligação C-C inativada em temperaturas entre 150 °C e

280 °C). Essa reação diminui a seletividade do processo em temperaturas mais altas. A intolerância do catalisador Ni em relação a todos os outros grupos funcionais) é outra desvantagem. Temperaturas mais baixas são melhores para evitar reações colaterais, mas a maioria dos ácidos carboxílicos de interesse não será volátil a 180 °C ou conterá grupos funcionais adicionais^{150,151}.

Maier *et al* investigaram rotas catalíticas simples para a preparação de dodecaedranos e descobriram que o paládio catalisa a descarboxilação com mais eficiência do que o níquel. Em particular, os ácidos alifáticos não ativados, ácidos heptanóico e octanóico, foram descarboxilados quantitativamente na presença de Pd/SiO e H, a 330 °C. Em contraste com a catálise de Ni, os ácidos heptanóico e octanóico, bem como o ácido ciclo-octanocarboxílico e a ϵ -caprolactona foram submetidos à descarboxilação limpa por catálise com Pd. O ácido benzóico e o ácido fenilacético são transformados em hidrocarbonetos aromáticos sem subprodutos hidrogenados. Mesmo o ácido 3,3-dimetilbutírico estereoquimicamente impedido é convertido suavemente em neopentano. A descarboxilação fácil dos ácidos norbornanocarboxílico e norbornanacético demonstra que o paládio, em contraste com o níquel, não atrapalha o esqueleto de carbono nas condições empregadas

Prasad et al observaram que o uso do HZSM-5 no craqueamento de óleo vegetais o produto resultante foi um hidrocarboneto levemente aromático a partir de propriedades de tamanho de poros e de seletividade. Adjaye et al. também observaram alta conversão (superior a 75%) de óleo de canola sobre o HZSM-5 na condição de temperatura de 370-410 °C. As altas conversões foram provavelmente devidas à efetividade do catalisador HZSM-5 em converter triglicerídeos como oleico, linoleico e palmitico pertencentes aos grupos carboxílicos), que são a fração da gasolina. Observou-se que, o grupo funcional carboxílico, houve alta reação sobre o HZSM-5 com conversões acima de 72,5% a uma temperatura de 400 °C e velocidade espacial horária horária de 1,8 h⁻¹. Além disso, a zircônia do sul foi denominado como um catalisador superácido, que é um forte catalisador sólido, eficaz para a hidro-isomerização de n-butano tem peratura e quebras relativas de parafinas de cadeia longa e encontrou vários usos como um catalisador comercial em qualquer processo industrial¹⁵².

O craqueamento catalítico de óleos vegetais é uma técnica efetiva para a obtenção de biocombustíveis com propriedades físico-químicas semelhantes àquelas

encontradas nos combustíveis fósseis. Estes combustíveis têm a vantagem de serem virtualmente livres de nitrogênio e enxofre além de mitigar a emissão de gases de efeito estufa, tais como o dióxido de carbono, CO_2 , visto que, este é absorvido durante o processo de fotossíntese da oleaginosa e, na queima do biocombustível, o CO_2 é reenviado à atmosfera causando uma emissão virtualmente nula. Contudo, embora o processo do craqueamento de óleos vegetais seja bastante efetivo, ainda assim, produtos oxigenados são obtidos nesse processo. Um processo que visa melhorar a qualidade dos biocombustíveis é o hidrotratamento, cujo principal objetivo é hidrodessoxigenar o biocombustível e com isso estabilizar o mesmo. O hidrotratamento visa também diminuir as insaturações presentes no biocombustível. Dentre os processos de hidrotratamento podemos destacar o hidrocraqueamento.

O hidrocraqueamento consiste basicamente na quebra de moléculas existentes por ação de catalisadores em condições de elevadas temperaturas e pressões, utilizando-se hidrogênio gasoso como gás reagente. A partir do hidrocraqueamento (HCC) acontece a hidrodessoxigenação (HDO), processo que consiste na remoção de oxigênio de uma molécula. O produto obtido, em geral, tem um alto valor calorífico, alto número de cetanos, aumento no nível de saturação e estabilidade a oxidação. Catalisadores convencionais com metais de transição (Ni, Mo, W) suportados em Al_2O_3 , são comuns para a produção de biocombustíveis a partir de hidrocraqueamento de óleo vegetal de óleo vegetal. O primeiro trabalho publicado na literatura apresentava o estudo do hidrocraqueamento do óleo de soja empregando catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3 , nas formas reduzidas e sulfetadas, respectivamente^{109,153}.

Neste trabalho, o processo utilizado para obtenção do produto orgânico líquido (um bioóleo) foi o craqueamento térmico e catalítico e o hidrocraqueamento do óleo de soja refinado. Esta reação possibilita a conversão do óleo em compostos com propriedades físico-químicas semelhantes àsquelas dos óleos de origem fóssil. Nesse processo, o aquecimento das moléculas de óleo ou gordura provoca a quebra das cadeias carbônicas resultando numa mistura de hidrocarbonetos e alguns compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e acroleína. No processo para obtenção de biocombustíveis podem ser utilizados de forma econômica catalisadores homogêneos e heterogêneos. Neste capítulo será descrita a produção

de bioóleo pelas rotas de craqueamento catalítico e hidrocraqueamento, utilizando catalisadores heterogêneos zeolíticos.

2.2 EXPERIMENTAL

2.2.1 Síntese dos Zeólitos

O método utilizado para a síntese do zeólito MCM-22, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, foi o proposto por Carriço et al¹⁵⁴. O método utilizado na síntese do zeólito ZSM-5, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, foi adaptado da metodologia preconizada pela IZA¹⁵⁵. Os géis obtidos foram submetidos a tratamento hidrotérmico na temperatura de 150 °C, durante 10 dias.

Após o término dos respectivos tempos de cristalização, as autoclaves foram resfriadas e os sólidos foram filtrados, lavados com água deionizada, secos a 60 °C por 24h, triturados e peneirados a 100 mesh e calcinados na faixa de temperatura de 25 °C até 500 °C sob fluxo de nitrogênio (50 mL min⁻¹), numa taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹, e então o nitrogênio foi substituído por ar sintético (fluxo de 50 mL min⁻¹) permanecendo nesta temperatura por 6 horas. As amostras foram então resfriadas sob fluxo de ar sintético e armazenadas em dessecador. A calcinação tem como finalidade eliminar o direcionador orgânico. Os zeólitos ZSM-5 e MCM-22 foram submetidos ao processo de troca iônica com solução 0,1 mol L⁻¹ de NH_4NO_3 , com a finalidade de convertê-los às formas protônicas HZSM-5 e HMCM-22, respectivamente. A troca iônica foi conduzida com o zeólito após a calcinação, na qual os íons Na^+ ligados aos grupos silanóis foram substituídos por íons NH_4^+ , tendo como finalidade o aumento da acidez de Brønsted mas com a possibilidade de gerar também sítios ácidos de Lewis¹⁵⁶.

Zeólitos contendo níquel foram preparados a partir do zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 pelo método da impregnação. A impregnação foi realizada dispersando-se os zeólitos na forma ácida, em uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de modo a obter concentrações de 2% para o HMCM-22 e 2, 5 e 10% para o HZMS-5 em níquel no sólido final. Após essa etapa, os zeólitos foram secos a 70 °C por rotaevaporação e, por último, calcinado em ar sintético a 400 °C por 4h.

2.2.2 Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas de raios X dos catalisadores foram obtidos através do método de pó, em um equipamento Shimadzu XRD6000, empregando radiação $\text{CuK}\alpha$, sob uma tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e monocromador de grafite. O ângulo de varredura variou de 5 a 50° (2θ), com velocidade de 2° min^{-1} e fendas de 0,5° para divergência, 0,5° para espalhamento e 0,30 mm para recepção.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Shimadzu IR Affinity, entre 4000 – 400 cm^{-1} , 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , usando pastilhas de 0,5% em KBr.

As análises de termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG/DTG) foram realizadas num equipamento Shimadzu TG 50, com aproximadamente 5,0 mg de amostra, taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob fluxo de N_2 de 50 mL min^{-1} , na região de temperatura de 25 a 1000 °C.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras foram coletadas na temperatura de -196 °C em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 e foram tratadas matematicamente pelos métodos BET, t-plot, BJH e NLDFT para determinar as propriedades texturais. Os catalisadores foram pré-tratados a 350 °C por 3 h sob alto vácuo (2 μmHg) para realizar a limpeza da superfície das amostras.

Os perfis de dessorção termoprogramada de amônia foram obtidos através do equipamento Micromeritics Chemsorb 2720. Aproximadamente 100 mg das amostras foram pré-tratadas a 300°C por 1 h sob vazão de hélio (30 mL min^{-1}). Em seguida a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente (25 °C) com o objetivo de remoção de possíveis espécies fisissorvidas na superfície da amostra. Após o pré-tratamento é iniciada a etapa de quimissorção sob vazão de 30 mL min^{-1} de 10,01% de amônia em hélio na temperatura ambiente, 25 °C, por 1 h. Depois o sistema é purgado com hélio a temperatura ambiente por 1 h (30 mL min^{-1}) e, com a finalidade de eliminar as moléculas de amônia fisissorvidas, a amostra passa por um tratamento térmico a 150 °C por 1 h em vazão de hélio a 30 mL min^{-1} sendo depois resfriada até a temperatura ambiente. Após essa etapa, dá-se início à análise de dessorção termoprogramada, aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 800°C numa taxa de 10°C min^{-1} em vazão de hélio (30 mL min^{-1}) e a quantidade de amônia dessorvida é monitorada por um detector de condutividade térmica. Os perfis de dessorção foram deconvoluídos e quantificados pela injeção de padrões de NH_3 .

Os catalisadores contendo níquel foram caracterizados pela técnica da redução termoprogramada (TPR). Esta é aplicada na catálise para medir o consumo de H₂ de um fluxo de gasoso. O consumo de H₂ é associado à redução de espécies presentes num material em função da temperatura. Como resultado desta técnica, é possível verificar a temperatura máxima de redução, além do consumo total de hidrogênio. Os experimentos foram conduzidos num equipamento Chemsorb 2720, Pulse Chemisorption System da Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), reator de quartzo e um sistema de alimentação de gases. A técnica consiste em um pré-tratamento inicial da amostra, a 350 °C por 1 h sob fluxo de ar sintético (30 mL min⁻¹), este tratamento tem a finalidade de remoção da umidade e possíveis voláteis presentes na amostra, além de certificar que o material esteja completamente oxidado. Após o pré-tratamento, a amostra é resfriada e então submetida a uma mistura redutora de 10,08% de H₂ em argônio (25 mL min⁻¹) e aquecida até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O sinal correspondente ao consumo de hidrogênio detectado no TCD é processado no software Chemsorb TPx.

2.2.3. Avaliação catalítica

2.2.3.1 Simulação do craqueamento térmico e catalítico

Os ensaios de craqueamento térmico e catalítico do óleo de soja refinado (OSR) foram realizados em uma termobalança com forno vertical Shimadzu TGA50. As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo-se as amostras de OSR puro, ou na presença dos catalisadores, na razão de 1:100 em massa de zeólito/OSR, partindo da temperatura ambiente até 700 °C, sob vazão de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹. Para cada ensaio foi utilizado um cadinho de platina contendo a mistura dos materiais.

2.2.3.2. Testes catalíticos em reator de leito fixo

Os testes catalíticos foram realizados com uma amostra de óleo de soja comercial, de composição química e propriedades físicas conhecidas^{157,158}. Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator tubular de leito fixo conforme esquematizado na Figura 21.

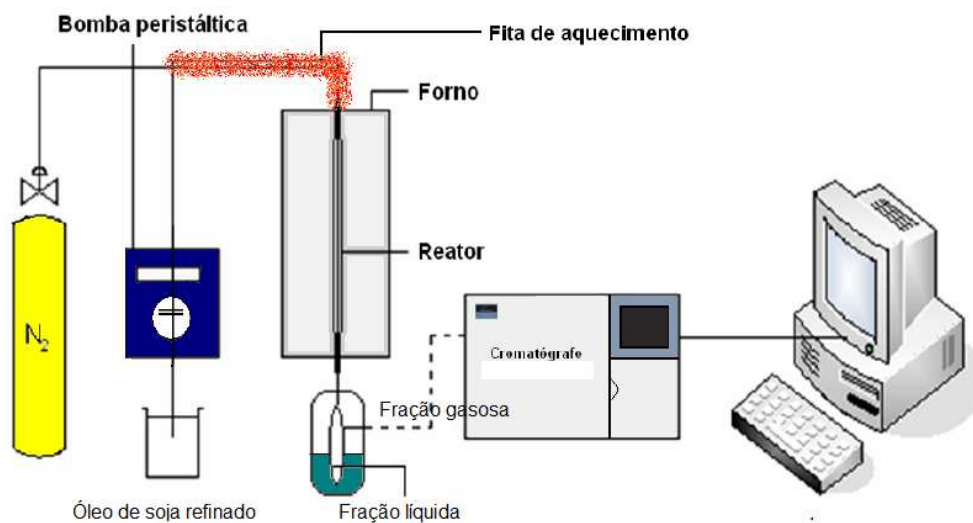


Figura 21. Esquema experimental do teste catalítico para reação de craqueamento do óleo de soja refinado.

Foram realizados testes de craqueamento catalítico do óleo de soja refinado, sem purificação adicional, com os catalisadores do grupo ácido (HZSM-5 e HMCM-22) com o objetivo de investigar a atividade destes, além do craqueamento térmico.

O óleo de soja refinado foi bombeado para dentro do reator por meio de uma bomba peristáltica Ismatec MCP a uma vazão de óleo de aproximadamente $0,054 \text{ g min}^{-1}$ junto ao gás de reação a uma vazão aproximada de 30 mL min^{-1} . O óleo de soja foi craqueado sob pressão atmosférica, com temperatura de reação de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ com velocidade espacial $\text{WHSV} = 30 \text{ h}^{-1}$. Os produtos provenientes do craqueamento térmico e do craqueamento catalítico sobre os catalisadores básicos foram analisados por cromatografia gasosa CG-FID, CG-TCD, CG-MS e por Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A massa de catalisador utilizada foi de 100 mg . Os catalisadores contendo níquel foram testados no hidrocrackeamento do óleo de soja. As condições reacionais foram iguais às realizadas no craqueamento, tendo como gás reacional o hidrogênio.

Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo GC-17A, com detector de condutividade térmica (TCD) e com detector de ionização em chama (FID). A identificação dos picos dos compostos foi realizada com injeção de misturas gasosas padronizadas utilizando uma coluna capilar Elite Plot Q de $30 \text{ m} \times 0,56 \text{ } \mu\text{m}$. A análise foi realizada com a seguinte programação: temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mantida por 30 min .

A análise dos produtos líquidos foi realizada em cromatógrafo gasoso Shimadzu GC2014 com injeção automática, operando com uma coluna DB5 30 m x 0,25 mm. A programação do forno foi a seguinte: i) temperatura inicial de 30 °C, mantida por 2 min; ii) a temperatura foi aumentada linearmente até 105 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, e mantida nesta temperatura por 10 min; iii) em seguida a temperatura sofreu um aumento linear de 10 °C min⁻¹ até 150 °C, sendo mantida por 10 min nesta temperatura; e iv) por último, um aumento linear de 15 °C min⁻¹ até 250 °C, com tempo de permanência de 15 min.

Foram também realizadas análises da fase líquida por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Cerca de 20 µL de produto obtido do craqueamento catalítico (sobre o óxido derivado do MgAl-LDH) e do hidrocraqueamento (sobre o óxido derivado do NiMgAl 2.1.1-LDH) foram diluídos em 200 µL de hexano. 20 µL da solução formada foram injetados no cromatógrafo GC-MS 5799A, da marca Agilent. A separação foi realizada em uma coluna de HP-5M de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, trabalhando entre 50 e 250 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. A presença de diferentes classes de compostos presentes nos produtos foi confirmada através do cromatograma de íons totais (TIC) e das análises de fragmentograma de massa de íons selecionados, além de padrões de fragmentação e correspondência bibliográfica (NIST).

2.2.3.3 Caracterização pós-teste

Visando determinar a quantidade de depósito de resíduos carbonáceos, foram realizadas análises termogravimétricas dos catalisadores utilizados nos testes catalíticos de craqueamento e hidrocraqueamento. As análises de termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG/DTG) foram realizadas num equipamento Shimadzu TG 50, com aproximadamente 5,0 mg de amostra, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de ar sintético de 50 mL min⁻¹, na região de temperatura de 25 a 1000 °C.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Catalisadores zeolíticos

A Figura 22 mostra os difratogramas de raios X dos zeólitos ZSM-5 e MCM-22 obtidos pela síntese hidrotérmica e calcinados.

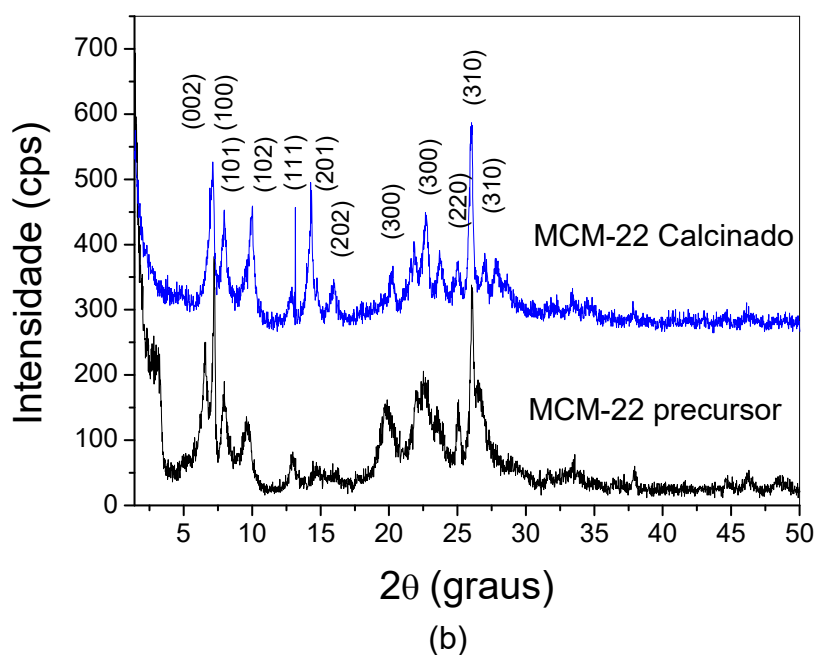
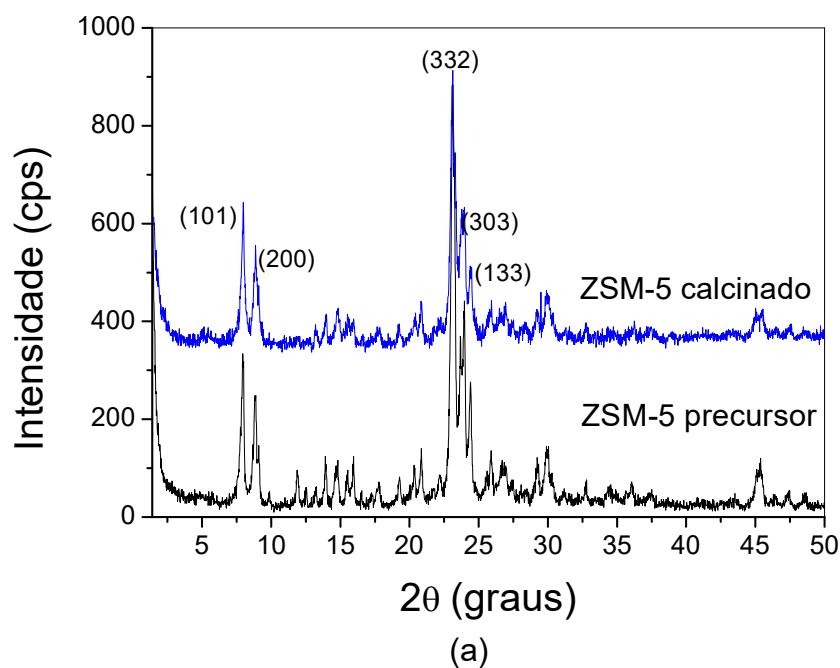


Figura 22. Difratogramas de raios-X dos zeólitos: (a) ZSM-5 recém-sintetizado (precursor) e calcinado e (b) MCM-22 recém-sintetizado (precursor) e calcinado.

Observam-se os padrões de difração característicos dos zeólitos ZSM-5 e MCM-22 com picos intensos e bem definidos característicos da estrutura do grupo MFI nos intervalos de $2\theta = 7-9^\circ$ e $23-25^\circ$, referentes aos planos (101), (200), (501), (151) e (133), característicos da estrutura ZSM-5 e; estrutura do grupo MWW nas regiões de $2\theta = 12-25^\circ$ (caracterizada pela presença de picos agudos e separados) e $2\theta = 26-29^\circ$, respectivamente. O material precursor MCM-22(P) apresenta nesta região dois picos largos e centrados em $2\theta = 26,07^\circ$ e $26,60^\circ$, enquanto no zeólito MCM-22 esta característica é substituída por quatro picos agudos, ocorrendo respectivamente na região de $2\theta = 26,23^\circ$, $27,14^\circ$, $28,08^\circ$ e $28,84^\circ$ ^{159,160}.

Verificou-se que a estrutura zeolítica do ZSM-5 foi mantida após o processo de calcinação e troca iônica. Já no MCM-22 podem-se observar mudanças significativas quanto aos difratogramas da amostra recém-sintetizada e da amostra calcinada e trocada são comparados. Essas diferenças se devem à condensação das lamelas do precursor do MCM-22 em uma estrutura tridimensional, que só se completa após a calcinação. Após a calcinação o pico referente a (002) desaparece e torna-se sobreposto ao pico (100), localizado em $2\theta = 7,12$. O deslocamento do pico para valores maiores assim como o mesmo tornar-se mais agudo é resultado da diminuição do parâmetro de cela unitária. c. Os demais picos permanecem praticamente inalterados após a calcinação.

A Figura 23a apresenta os difratogramas de raios-X dos catalisadores derivados do HZSM-5 após a impregnação de níquel. Verificou-se que a estrutura zeolítica foi mantida após o processo de impregnação de níquel. Os picos intensos e bem definidos nos intervalos $2\theta = 7 - 9^\circ$ e $23 - 25^\circ$, característicos da estrutura do grupo MFI, para o HZSM-5, são mantidos. O mesmo acontece com o catalisador derivado do HMCM-22 (Figura 23b) após a impregnação de níquel: a estrutura com picos agudos ocorrendo na região $2\theta = 26^\circ - 28^\circ$ também é preservada

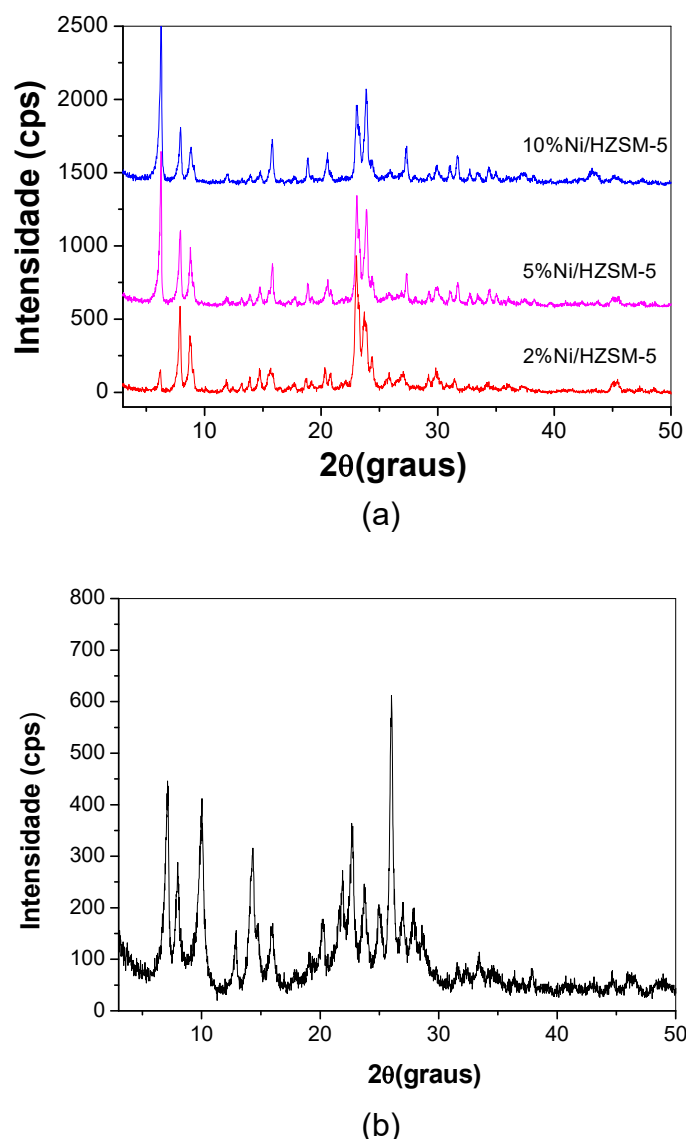
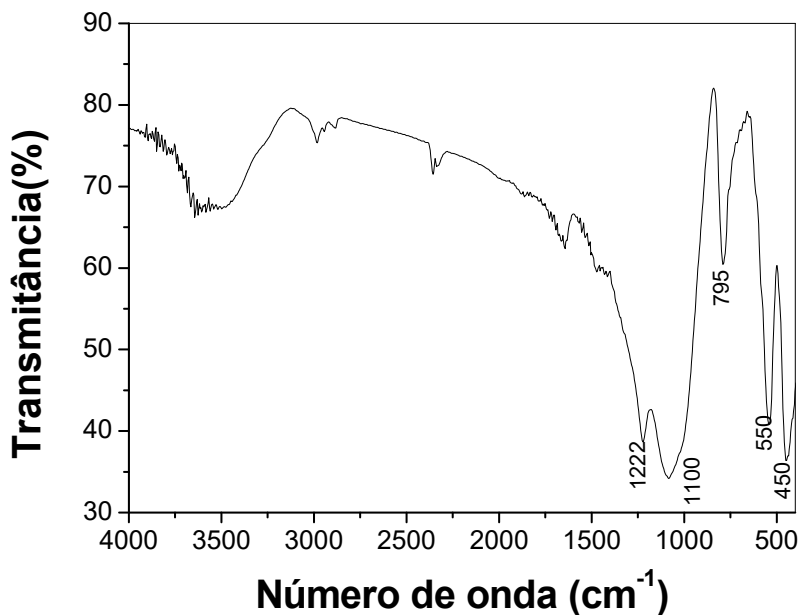


Figura 23. Difratoograma de raios X dos catalisadores derivados após a impregnação do níquel em (a) 2, 5 e 10% no HZSM-5 e (b) 2% no HMCM-22.

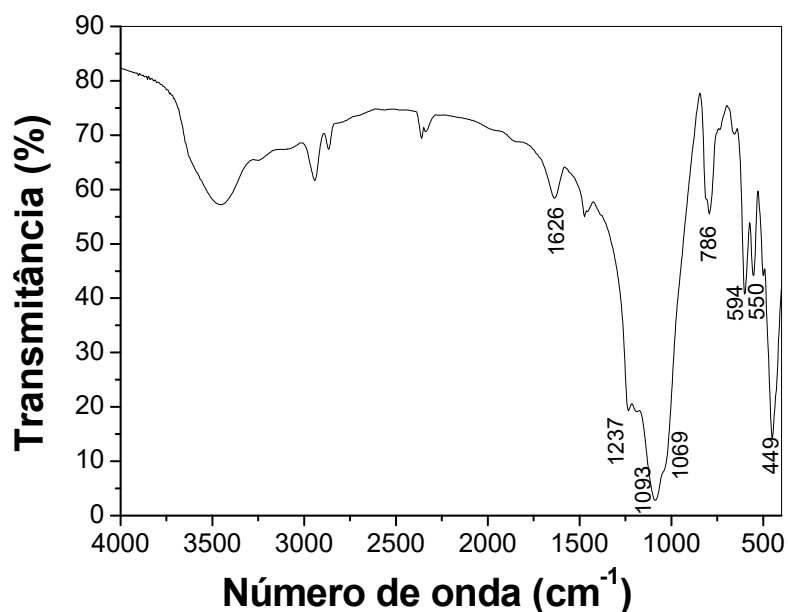
A Figura 24a apresenta o espectro de FTIR do HZSM-5. Nesta figura observam-se as bandas características dos zeólitos ZSM-5: 450 cm^{-1} (banda T-O); 550 cm^{-1} (anel duplo de 5 membros); 795 cm^{-1} (estiramento simétrico) e 1100 cm^{-1} (vibrações assimétricas internas aos tetraedros)¹⁶¹. Além das vibrações de bandas características dos zeólitos podemos citar também as vibrações em 1222 e 550 cm^{-1} . Essas são as que diferem o zeólito ZSM-5 de outros zeólitos.

As vibrações intrínsecas dos tetraedros TO_4 não são sensíveis a modificações na estrutura, e fornecem as chamadas bandas “internas”, ou bandas intratetraedros. Entretanto, os tetraedros adjacentes na estrutura excitam-se mutuamente com frequências específicas, dependendo da topologia estrutural, fornecendo as

chamadas bandas “externas”, ou as bandas intertetraedros, que por sua vez são úteis no estudo das estruturas.



(a)



(b)

Figura 24. Espectros de FT-IR(a) Espectros do FT-IR do ZSM-5; (b) Espectros de FT-IR do MCM-22.

Na Figura 24b “é possível verificar a presença das bandas relativas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações T-O presentes na amostra precursora MCM-22 (P). A banda localizada em 786 cm⁻¹ é referente ao estiramento simétrico externo. A banda localizada em 1237 cm⁻¹ refere-se ao estiramento

assimétrico externo, enquanto as bandas localizadas em 1095, 1070 cm^{-1} são referentes ao estiramento assimétrico interno. Em 594 e 550 cm^{-1} encontram-se as bandas referentes aos anéis duplos presentes na estrutura MCM-22 (P). Em 1626 cm^{-1} encontra-se a banda atribuída à deformação angular da ligação N-H e água. A banda em 449 cm^{-1} é relativa à deformação interna das ligações T-O¹⁵⁹.

A Figura 25 apresenta os espectros FT-IR dos zeólitos impregnados com níquel. As bandas características da estrutura zeolítica são preservadas após a impregnação de níquel.

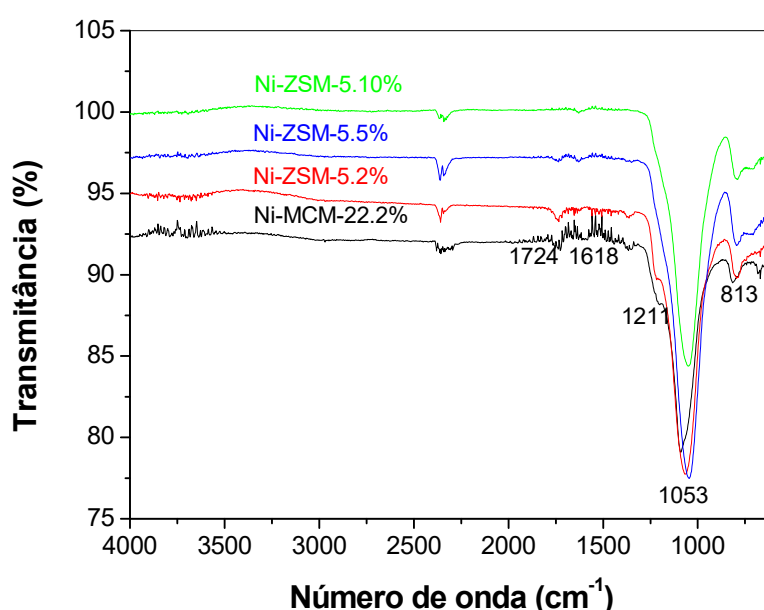
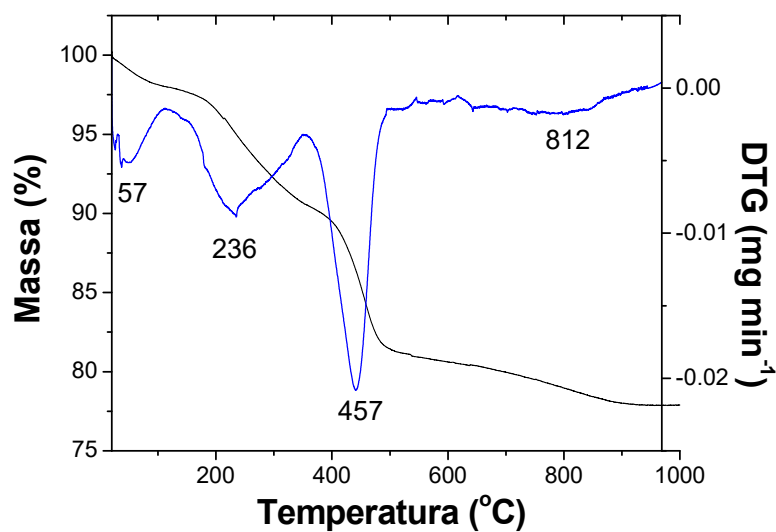


Figura 25. Espectros de FT-IR dos zeólitos contendo níquel.

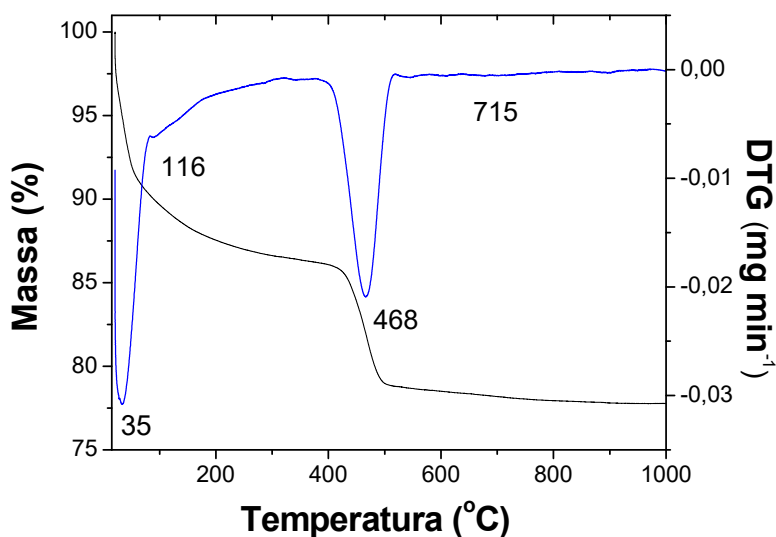
A Figura 26a “revela a presença de quatro inflexões de perda de massa da amostra precursora MCM-22 (P), que estão localizadas nos seguintes intervalos: 25-170 °C; 170-300 °C; 300-540 °C e acima de 540 °C. A primeira inflexão é correspondente a uma perda associada à dessorção da água. A segunda e a terceira inflexões são perdas relacionadas à matéria orgânica (HMI) e a água precedente da condensação dos grupos sinalois. A quarta inflexão, acima de 540 °C, correspondendo a perda atribuída à remoção da matéria orgânica residual ainda presente. As perdas de massa encontrada na segunda e terceira inflexões estão relacionadas ao direcionador orgânico estrutural (HMI) fortemente ligado dentro dos sistemas porosos da zeólita MCM-22. O direcionador encontra-se presente em dois tipos de

localizações: dentro dos canais de 10 membros (interação forte) e dentro das cavidades de 12 membros (interação mais fraca)”¹⁵⁹.

Comparando-se as curvas da Figura 26b, verificam-se duas regiões distintas: i) entre 100 e 250°C, atribuída à desidratação dos zeólitos e ii) acima de 300°C, atribuída à decomposição térmica com liberação de vários produtos gasosos, dos cátions TPA⁺ ocluídos na estrutura MFI¹⁶². A perda de massa em zeólitos é atribuída, principalmente, à eliminação de direcionador orgânico e de água da sua estrutura.



(a)



(b)

Figura 26. (a) Termogravimetria e Termogravimetria derivada: (a) zeólito MCM-22 recém-sintetizado (precursor); (b) zeólito ZSM-5 recém-sintetizado (precursor).

Os zeólitos MCM-22 e ZSM-5 apresentam três estágios de perda de massa (transição) com seus respectivos máximos de temperatura (Tabela 4). A primeira região de perda de massa, de 25 °C até aproximadamente 350 °C, compreende a dessorção de água não ligada à estrutura da zeólita, também chamado de água de hidratação. A região entre 350–500 °C corresponde à decomposição dos agentes direcionadores orgânicos, estas etapas encontram-se sobrepostas. Acima de 500 °C a perda de massa pode ser devido à desidroxilação que é retirada do interior dos poros do zeólito¹⁶³.

A curva termogravimétrica do ZSM-5 apresenta liberação de massa em baixa temperatura, atribuída à perda de água fisissorvida. Em 468 °C é observado um máximo de temperatura que pode ser atribuído à decomposição do direcionador TPA⁺ adsorvido aos sítios ácidos do catalisador.

Tabela 4. Perdas de massa com faixas de temperatura para os zeólitos.

Amostra	T_m (T°C)	Perda de massa (%)	Atribuição
MCM-22	57	1,86	Água fisissorvida
	236	7,44	HMI nos canais de 10MR
	457	12,1	HMI nas cavidades de 12MR
	812	4,35	Desidroxilação / Resíduos carbonáceos
ZSM-5	35	8,35	Água adsorvida
	116	5,6	Água no interior dos poros
	468	9,96	Decomposição do direcionador TPA ⁺
	715	1,32	Desidroxilação e decomposição de resíduos carbonáceos

A Tabela 5 apresenta os resultados por análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia para os zeólitos HZSM-5 e HMCM-22

Tabela 5. Análise elementar por EDX dos zeólitos HZSM-5 e HMCM-22.

Amostra	Componente	Teor (%)	Razão Molar SiO₂/Al₂O₃
HZSM-5	SiO ₂	92,87	22
	Al ₂ O ₃	7,01	
HMCM-22	SiO ₂	92,23	21
	Al ₂ O ₃	7,44	

A amostra ZSM-5 apresentou razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 22, determinada experimentalmente por Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX). A amostra MCM-22 apresentou razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 21.

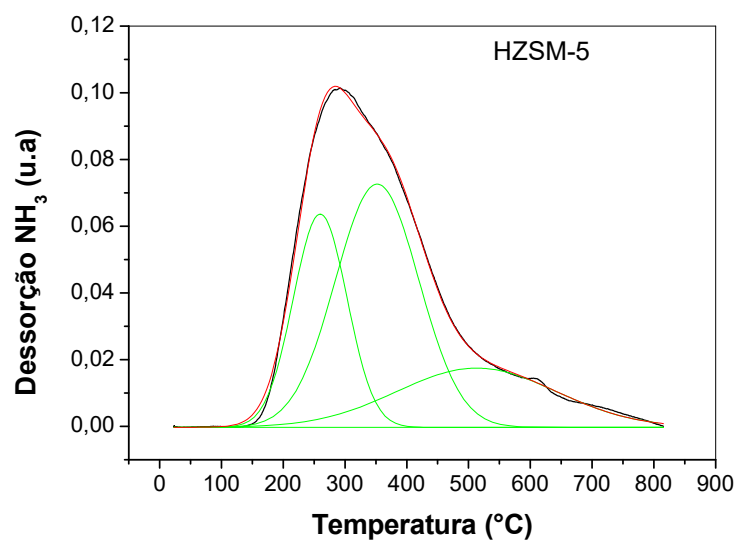
Os resultados de análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) para os zeólitos contendo níquel são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Análise elementar por EDX dos zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 contendo níquel.

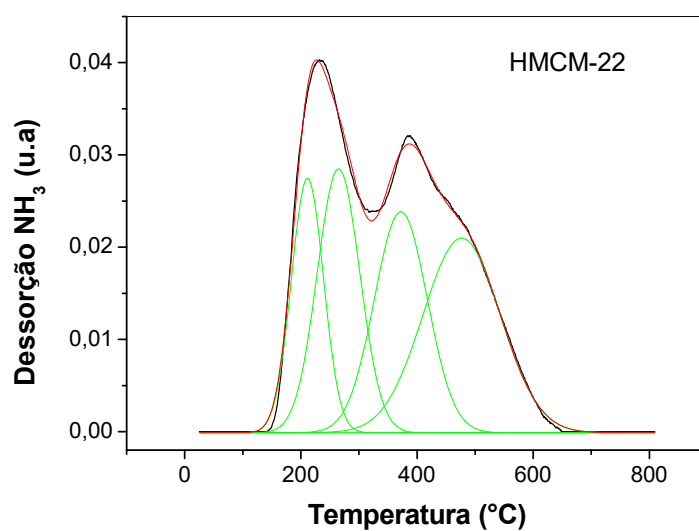
Amostra	Componente	Teor (%)	Razão Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
2%Ni/HZSM-5	SiO_2	81,6	10,46
	Al_2O_3	13,7	
	NiO	4,4	
5%Ni/HZSM-5	SiO_2	69,65	7,18
	Al_2O_3	16,3	
	NiO	13,7	
10%Ni/HZSM-5	SiO_2	60,09	6,25
	Al_2O_3	16,61	
	NiO	23,11	
2%Ni/HMCM-22	SiO_2	86,22	18
	Al_2O_3	8,98	
	NiO	4,72	

Para entender a distribuição da acidez superficial e da resistência dos sítios ácidos dos zeólitos, foi realizado um estudo sistemático das medições de TPD- NH_3 , utilizando NH_3 como adsorvente. Os perfis de TPD- NH_3 dos zeólitos HMCM-22 e HZSM-5 são apresentados na Figura 27.

A Tabela 7 apresenta os resultados de análise quantitativa dos perfis de TPD- NH_3 dos catalisadores, obtidos após deconvolução com coeficiente de correlação $r^2 > 0,99$. Nesta são mostradas as temperaturas máximas de dessorção, a quantidade de NH_3 dessorvido, a densidade de sítios ácidos e a região de distribuição de força dos mesmos. Os padrões de dessorção são comumente atribuídos à NH_3 que foi quimicamente adsorvido em sítios ácidos fracos, médios e fortes, respectivamente. A acidez de cada pico foi determinada de acordo com a quantidade de NH_3 dessorvida.



(a)



(b)

Figura 27. Perfis de dessorção de NH_3 nos zeólitos: (a) HZSM-5 e (b) HMCM-22.

Tabela 7. Análise quantitativa dos perfis de TPD- NH_3 .

Amostra	T_m (°C)	Sítios ácidos (mmol g ⁻¹)	Densidade total de sítios ácidos (mmol g ⁻¹)
HZSM-5	260	0,711	2,557
	352	1,260	
	513	0,587	
HMCM-22	211	0,195	1,102
	265	0,268	
	372	0,279	
	477	0,359	

Os sítios ácidos que ocorrem na superfície dos zeólitos tornam esses sólidos materiais interessantes para a catálise heterogênea. Os sítios ácidos que podem ser encontrados na estrutura de um zeólito e, de sólidos em geral, são de Bronsted (protônicos) e de Lewis (não-protônicos). A acidez em um zeólito é originada pelos átomos de silício e alumínio (átomos "T") da rede zeolítica que estão quimicamente ligados pelo compartilhamento de átomos de oxigênio nos vértices de um tetraedro. O ângulo formado por T – O – T (dentro do tetraedro) varia no intervalo de 130 a 180°, aumentando o número de estruturas zeolíticas conhecidas. A introdução de cátions trivalentes de alumínio na estrutura tetraédrica gera mudanças na carga negativa que são balanceadas com cátions extras tais como Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e NH₄⁺. Os prótons atuando como cátion compensador próximo aos centros de alumínio se comportam como sítios ácidos de Bronsted sob certas condições. A melhor descrição dos sítios ácidos de Bronsted nos zeólitos é um próton fracamente ligado de um grupo hidroxila em ponte entre dois átomos coordenados tetraedricamente, tipicamente Si e Al^{164,165}.

Além disso, diferentes estruturas para sítios ácidos, com átomos de silício tricoordenados, localizados em defeitos de estrutura, atuando como aceptores de elétrons, ou seja, como ácidos de Lewis, podem existir na estrutura zeolítica. Outros sítios ácidos de Lewis podem ser criados na estrutura dos zeólitos, tais como por desequilíbrios locais de carga originários de defeitos estruturais, por desidroxilação ou colapso térmico, presença de metais ativos e defeitos de superfície, etc. estes sítios são importantes em reações catalíticas que envolve etapas redox¹⁶⁵.

Uma configuração comum do perfil do TPD de amônia não permite distinguir a dessorção dos sítios ácidos de Bronsted dos de Lewis. Para isso, seria necessário fazer medidas de espectroscopia na região do infravermelho com piridina adsorvida. O perfil típico de um zeólito em sua forma protônica apresenta dois tipos de picos de dessorção: *l-peak* (em baixa temperatura) e *h-peak* (em alta temperatura). As moléculas de amônia primeiramente adsorvem nos sítios ácidos de Bronsted e fortes de Lewis para formar complexos de amônio. A intensidade dos picos depende da concentração dos sítios ácidos e das condições do pré-tratamento, enquanto a sua posição no eixo da temperatura depende da força da interação da amônia com o sítio ácido. Geralmente, o pico de baixa temperatura é atribuído à dessorção de amônia a partir de em sítios ácidos fracos de Brønsted, silanóis, ou está relacionado à dessorção de amônia interagindo com outros tipos de amônia adsorvida via ligação de hidrogênio

(amônia fisicamente adsorvida). O pico de alta temperatura é geralmente atribuído aos sítios ácidos fortes de Brønsted. Em alguns casos, o pico de dessorção a temperaturas ainda mais altas, em torno de 550 °C, é observado e atribuído ao forte sítio de Lewis. Além disso, um terceiro pico de adsorção pode existir. Este é atribuído ao Al fora da rede do zeólito, que atua como um sítio ácido forte de Lewis¹⁶⁶.

A Tabela 8 apresenta os resultados de análise quantitativa dos perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores derivados do HZSM-5 e H-MCM-22 contendo níquel.

Tabela 8. Análise quantitativa dos perfis de TPD-NH₃ para os zeólitos impregnados com níquel.

Amostra	T_m (°C)	Sítios ácidos (mmol g⁻¹)	Densidade total de sítios ácidos (mmol g⁻¹)
2%Ni/HZSM-5	246	4,912 (18,1%)	26,1
	321	6,351 (24,3%)	
	438	5,810 (22,3%)	
	597	5,787 (22,2%)	
	824	3,222 (12,3%)	
5%Ni/HZSM-5	277	8,368 (35,4%)	23,6
	450	12,493 (52,9)	
	706	0,748 (3,17)	
	764	1,511 (6,4%)	
10%Ni/HZSM-5	275	12,196 (49,8%)	24,5
	464	10,540 (43%)	
	680	0,3160 (1,3%)	
	750	1,4131 (5,7%)	
	251	4,594 (21,2%)	
2% Ni/HMCM-22	421	3,035 (13,9%)	21,7
	607	12,656 (58,3)	
	877	1,4162 (6,5)	

No entanto, o catalisador contendo 2% de Ni no zeólito HZSM-5 registra dois picos que merecem atenção: um novo pico correspondente à alta temperatura, relacionado a sítios ácidos de Lewis acima de 800° C, e um pico aparece a cerca de 247° C, o que pode estar relacionado à quimisorção em locais ácidos fracos gerados pelo Ni, ou à interação do NH₃ com o Ni na superfície. A impregnação do zeólito ZSM-5 com Ni diminui a quantidade de sítios Brønsted. Esse efeito de dopagem na moderação da acidez do HZSM-5 é consistente com o estudo da natureza dos locais ácidos por Zhang et al., que determinaram que o doping do zeólito diminui o conteúdo dos locais Bronsted (sítios ácidos fortes) e aumenta a razão Lewis/Brønsted, especialmente na superfície externa dos cristais de zeólito^{167,168}.

Os perfis de dessorção de NH_3 dos zeólitos contendo níquel são apresentados na Figura 28.

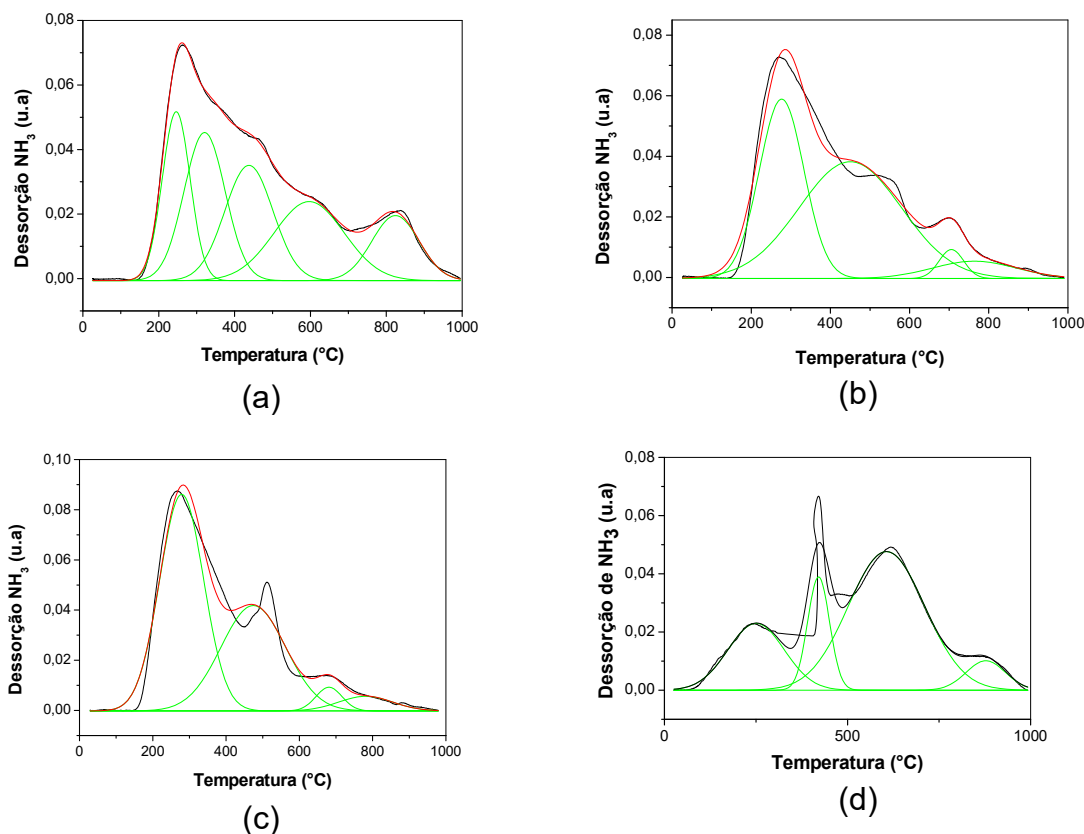


Figura 28. Perfil de dessorção de NH_3 nos zeólitos: (a) 2%Ni/HZSM-5; (b) 5%Ni/HZSM-5; (c) 10%Ni/HZSM-5 e (d) 2%Ni/HMCM-22.

Às análises do TPD de NH_3 devem ser consideradas um possível problema acima de 500-600 $^{\circ}\text{C}$ visto que, a amônia pode não dessorver de maneira molecular e, provavelmente, numa forma dissociada. A amônia é um redutor que pode reduzir o NiO a partir de 400-500 $^{\circ}\text{C}$, e assim, o perfil de TPD pode mostrar outras espécies químicas além da amônia.

As isotermas de adsorção de N_2 dos zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 são apresentados na Figura 29. A isoterma do catalisador HZSM-5 é do tipo I, característica de materiais microporosos, sem a presença de loop de histerese^{169,170}. A distribuição de poros por NLDFT confirma que maior fração do volume total adsorvido é de microporos. É importante ressaltar que o método BET, que admite adsorção em múltiplas camadas é inadequado para descrever materiais microporos. A área estimada pelo método DFT é de 814 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, enquanto o método BET apresenta apenas 671 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

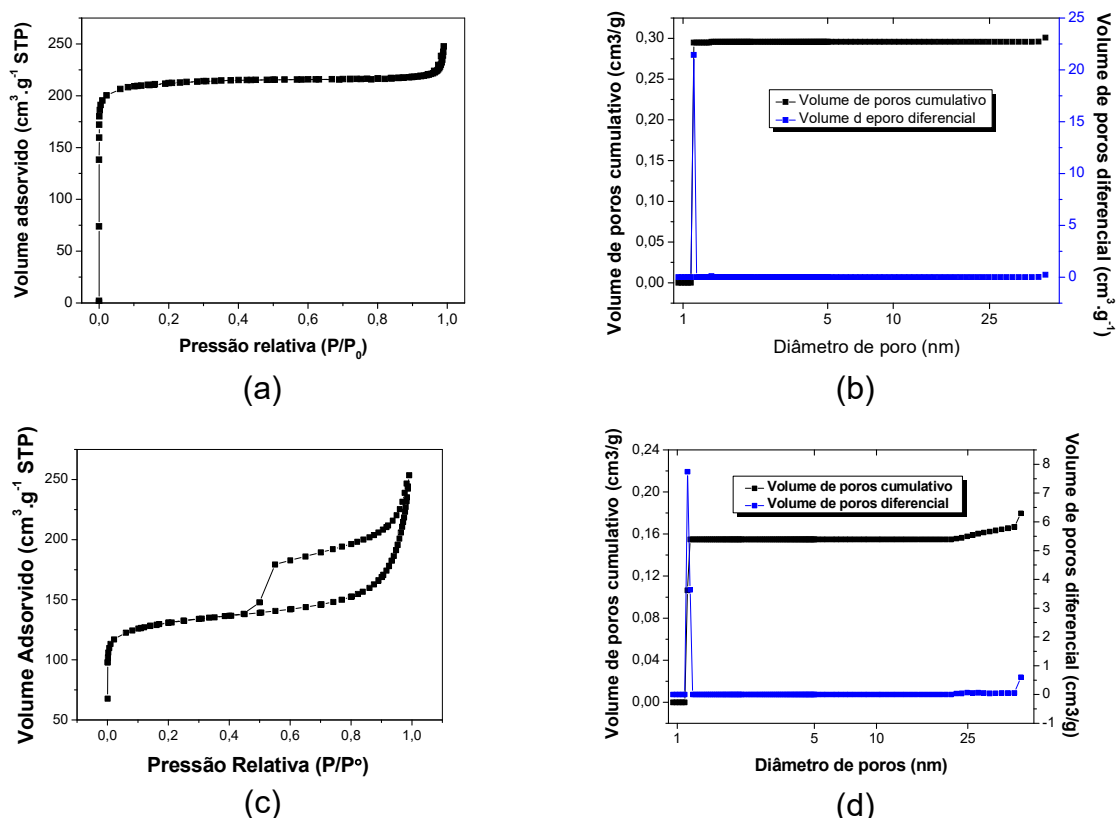


Figura 29. (a) Isotherma de adsorção de N₂ para o HZSM-5; (b) Distribuição de tamanho de poros por NLDFT para o HZSM-5; (c) Isotherma de adsorção de N₂ para o HMCM-22; e (d) Distribuição de tamanho de poros por NLDFT para o HMCM-22.

A isoterma apresentada pelo zeólito HMCM-22 possui uma forma que sugere que ela seja do tipo IV, conforme definido pela IUPAC, característica de materiais mesoporosos. No entanto, a baixa pressão relativa de P/P_0 ($0,0 < P/P_0 < 0,1$) um aumento acentuado na adsorção corresponde ao preenchimento de microporos com nitrogênio. A análise de distribuição de poros pelo método NLDFT, mostra que 86% do volume total adsorvido é devido a microporos e apenas 14% devido a mesoporos. A abertura do loop de histerese H3 em $P/P_0 > 0,45$ indica condensação capilar de nitrogênio em mesoporos, com fechamento tendendo a P/P_0 infinito. A presença de *loop* de histerese do tipo H3 é característica de materiais que apresentam um sistema de mesoporos em forma de fendas, formados por agregado não-rígido de partículas em forma de placas, que é a morfologia típica dos cristais do zeólito MCM-22¹⁵⁴. Neste caso, observa-se uma área específica BET de 419 m² g⁻¹ versus 494 m² g⁻¹ pelo método NLDFT. Observe na Tabela 9, que o volume de microporos determinado pelo método t-plot, que usa os resultados de BET em suas estimativas, é muito próximo de volume de microporos determinado pelo método NL-DFT. Por outro lado, o volume

médio de mesoporos determinado pelo método BJH está superestimando o volume de mesoporos realmente existente na amostra, que deve ser mais próximo daquele estimado pelo método NLDFT.

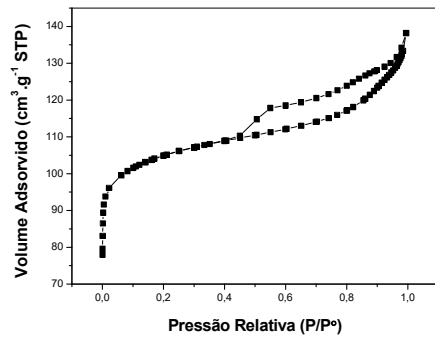
Tabela 9. Propriedades texturais dos zeólitos HZSM-5 e HMCM-22.

Método	Propriedades texturais	Amostra	
		HZSM-5	HMCM-22
BET	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	671	419
t-plot	S_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	595	305
	S_{Externa} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	75	114
	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,2954	0,1526
BJH	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,0682	0,2609
	D_{meso} (nm)	9,41	6,71
DFT	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,2957	0,1549
	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,0051	0,0248

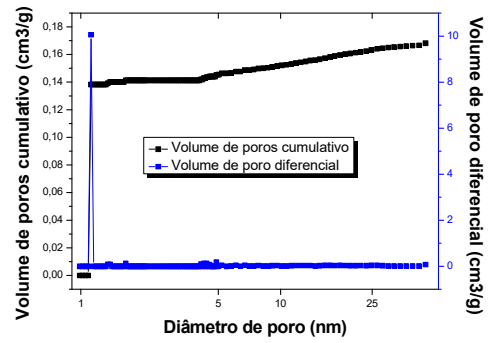
Os valores de área superficial (S_{BET}) e volume de poros, calculados a partir das isotermas de adsorção de N_2 dos derivados dos zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 contendo níquel são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Propriedades texturais dos derivados dos zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 contendo Ni.

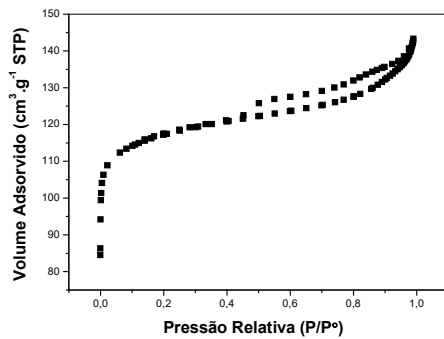
Método	Propriedade textural	Amostra			
		2%Ni/ HZSM-5	5%Ni/ HZSM-5	10%Ni/ HZSM-5	2%Ni/ HMCM-22
BET	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	335	373	363	386
t-plot	S_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	257	302	57	279
	S_{Externa} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	77	71	58	107
	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,0579	0,0461	0,0396	0,1786
BJH	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,0800	0,0637	0,0543	0,2369
	D_{meso} (nm)	5,14	4,9	5,2	6,1
NLDFT	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,1412	0,1583	0,1605	0,1803
	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,0269	0,0186	0,0178	0,0237



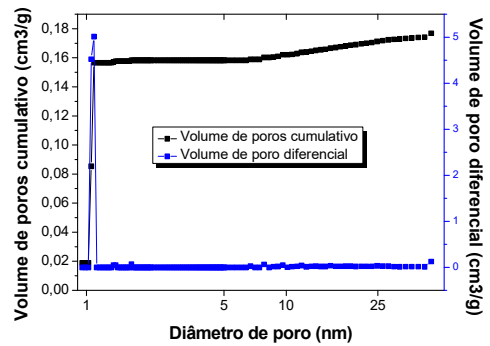
(a)



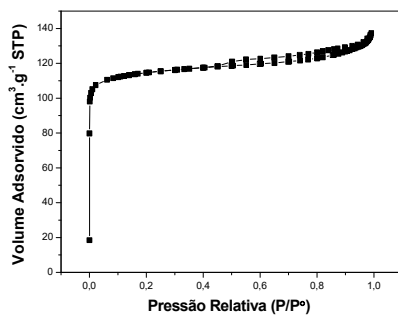
(b)



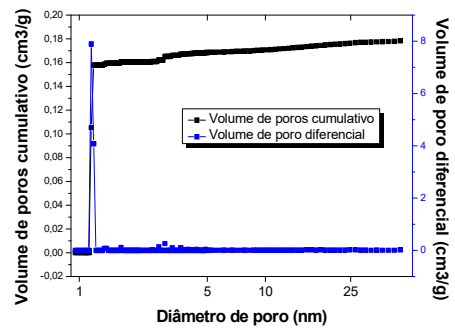
(c)



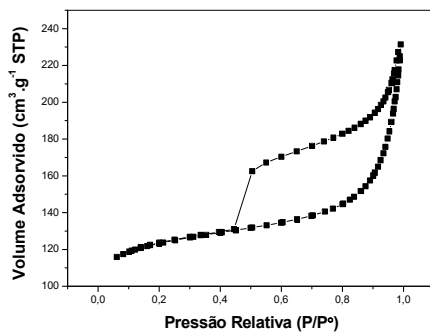
(d)



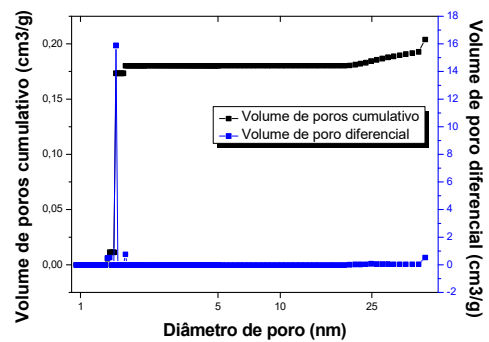
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 30. Isotermas de adsorção de N₂ para os catalisadore zeolíticos contendo níquel: (a) 2%Ni/HZSM-5; (a) 5%Ni/HZSM-5; (c) 10%Ni/HZSM-5 e (d) 2%Ni/HMCM-22.

O composto 2%Ni/H-MCM-22 apresenta uma isoterma “híbrida” entre os tipos I e IV segundo a classificação da IUPAC, onde são evidenciados micro e mesoporos com loop de histeres tipo H4, confirmado a partir da análise da curva de distribuição de tamanho de poros obtida pelo método NLDFT (Figura 30g)

Observa-se que a impregnação de teores de níquel nos zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 causam uma diminuição na área superficial BET e no volume de microporos, o que é devido ao bloqueio parcial de certos microporos pelas espécies de níquel¹⁶⁸.

A redução com temperatura programada foi realizada para determinar a redutibilidade das espécies de Ni. Os perfis de TPR dos %Ni-Zeólitos são mostrados na Figura 31. Através do perfil de redução termoprogramada (TPR), procura-se estabelecer uma comparação entre os catalisadores e o suporte, a partir da modificação das características de redução dessas espécies.

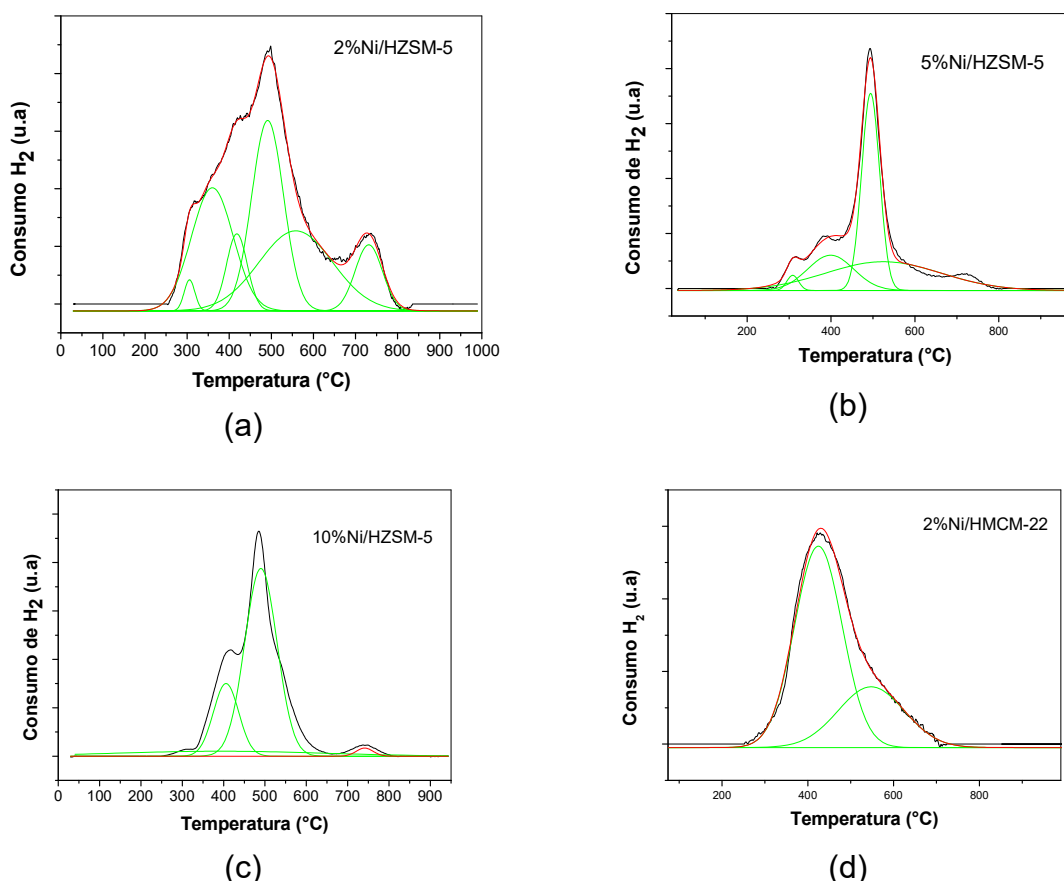


Figura 31. Os perfis de TPR para os Ni-zeólitos: (a) 2%Ni/HZSM-5; (b) 5%Ni/HZSM-5; (c) 10%Ni/HZSM-5 e (d) 2%Ni/HMCM-22.

Observa-se, na Figura 31, a formação de redução em todos os catalisadores abaixo de temperatura de 500 °C. Isto indica que a maioria dos íons Ni²⁺ está

localizada na grande cavidade. Os picos em temperaturas mais baixas correspondem à redução de óxido de níquel segregado, não-estequiométrico (NiO_{1+x} onde x varia de 0,01 a 0,04) com fraca interação com o suporte, sendo que quanto maior a temperatura, maior esta interação. Picos de redução em temperaturas mais elevadas podem ser atribuídos íons Ni que regiram com o suporte para formar óxidos Ni-Al não estequiométricos e/ou a íons Ni^{2+} localizados no zeólito¹⁷¹.

Tabela 11. Consumo nominal e experimental dos catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares contendo níquel.

Amostra	Temperatura (°C)	n H ₂ (mmol)	Consumo H ₂ (mmol.g ⁻¹)	
			Experimental	Nominal
2%Ni/HZSM-5	305,7	$2,70 \times 10^{-3}$	1,28	0,58
	360	$4,18 \times 10^{-2}$		
	418,18	$1,30 \times 10^{-2}$		
	491,33	$4,94 \times 10^{-2}$		
	558,10	$4,81 \times 10^{-2}$		
	731,46	$1,47 \times 10^{-2}$		
5%Ni/HZSM-5	308,59	$6,08 \times 10^{-3}$	2,96	1,83
	399,12	$5,56 \times 10^{-2}$		
	494,33	$1,21 \times 10^{-1}$		
	524,70	$1,13 \times 10^{-1}$		
10%Ni/HZSM-5	286,00	$8,03 \times 10^{-3}$	8,97	3,09
	413,13	$3,22 \times 10^{-1}$		
	483,51	$2,14 \times 10^{-1}$		
	521,35	$3,20 \times 10^{-1}$		
	736,66	$3,33 \times 10^{-2}$		
2%Ni/HMCM-22	424,6	$1,22 \times 10^{-1}$	1,73	0,63
	547,7	$5,11 \times 10^{-2}$		

2.3.2. Simulação de craqueamento termocatalítico usando análise termogravimétrica

Nesse momento, a capacidade de craqueamento do óleo de soja refinado sobre os zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 foi avaliada usando os resultados de termogravimetria, numa faixa de temperatura entre 30 e 700 °C, em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de gás de 100 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Os ensaios de craqueamento térmico e catalítico do óleo de soja refinado (OSR) foram realizados em uma termobalança com forno vertical Shimadzu TGA50. As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo-se as amostras de OSR puro,

ou na presença dos catalisadores, na razão de 1:100 em massa de zeólito/OSR, partindo da temperatura ambiente até 700 °C, sob vazão de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹. Para cada ensaio foi utilizado um cadinho de platina contendo a mistura dos materiais.

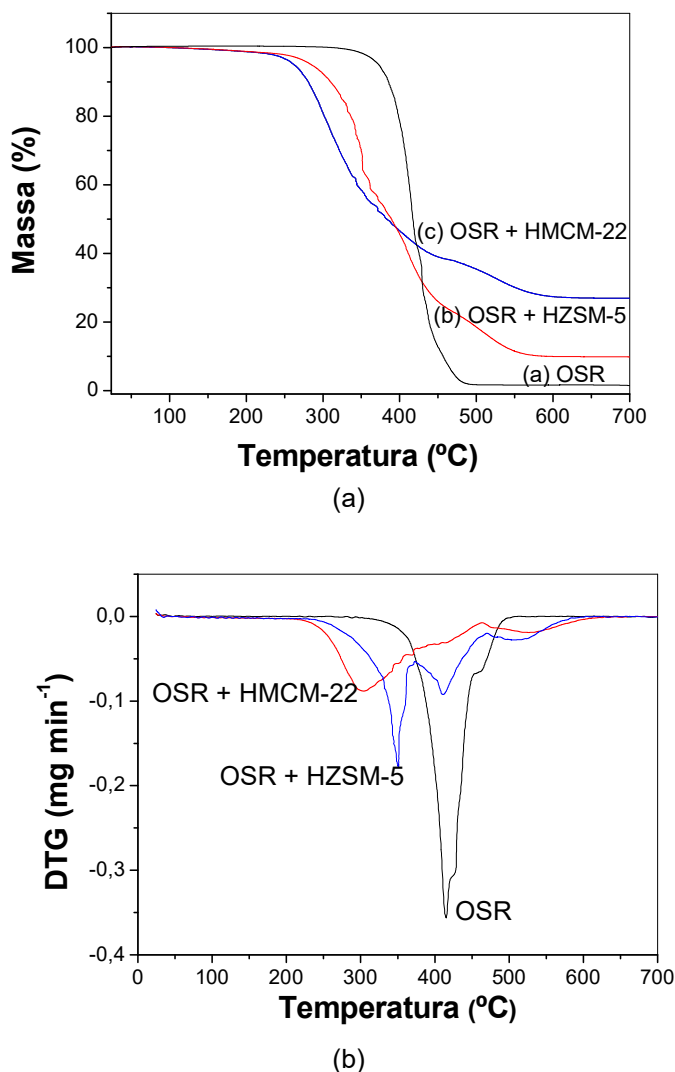


Figura 32. (a) Termogravimetria e (b) termogravimetria derivada para o OSR, na ausência e na presença dos catalisadores HZSM-5 e HMCM-22.

As curvas TG do óleo de soja refinado sobre os catalisadores HZSM-5 e HMCM-22 são mostradas também na Figura 32a. A perda de massa, comum às curvas TG do óleo de soja refinado e dos zeólitos HZSM-5 e HMCM-22, ocorreu na faixa de 228-600 °C. Comparando as curvas obtidas na presença dos catalisadores com aquela do óleo de soja refinado, observamos que as temperaturas de início do processo de craqueamento foram significativamente menores quando os zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 foram empregados. O formato das curvas DTG são resultado

dos diferentes mecanismos térmicos ou termocatalíticos de craqueamento do óleo de soja, mas também de efeitos de difusão nos poros dos zeólitos e de configuração dos experimentos de TG/DTG (Figura 32b). Na presença dos catalisadores, a massa final é não somente a massa do resíduo de catalisador, mas também os depósitos carbonáceos termoestáveis até 1000 °C.

Tabela 12. Faixas de temperatura do craqueamento do óleo/zeólito e do óleo de soja refinado com as curvas TG.

Amostras	Faixas de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)	C (%)
Óleo de soja refinado	311-511	98,04	1,96	1,96
Óleo/HZSM-5	261-579	89,95	10,05	9,05
Óleo/HMCM-22	228-594	72,84	27,16	26,16

A atividade catalítica dos materiais testados é devida à acidez dos sólidos utilizados no craqueamento catalítico do óleo de soja refinado. Os zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 apresentaram atividade para o estudo do craqueamento termocatalítico do óleo de soja usando análise termogravimétrica. Estes, com suas propriedades exclusivas, tais como: micro/mesoporosidade uniforme, capacidade de troca iônica, elevada área superficial, estabilidade térmica e acidez interna, mostraram-se ativos à reação estudada.

No craqueamento catalítico, apenas os íons hidrogênio na superfície do catalisador (acidez de Bronsted) devem ser eficazes. Em outras palavras, os íons hidrogênio dentro dos sólidos não estão disponíveis para as reações e, portanto, não são eficazes. A atividade do catalisador deve aumentar à medida que a área superficial do catalisador aumenta e deve aumentar à medida que a concentração de íons hidrogênio na superfície aumenta¹⁶⁴

2.3.3. Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos

O craqueamento de cada ácido graxo tem uma distribuição distinta do produto. Os resultados típicos obtidos com o óleo de soja são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Frações obtidas no craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos.

Catalisador	Frações (%)				
	Conversão média ^a	Gasosa ^b	Líquida ^b	Sólida ^b	Coque/depósitos ^c
HZSM-5	88,1	10,3	89,4	0,28	29,9
HMCM-22	86,7	26,5	73,3	0,20	21,7

^a Média ponderada para os ácidos oleico, linoleico e linolênico

^b Frações calculadas com base na vazão mássica de OSR.

^c Teor de depósitos carbonáceos com base na massa de catalisador, determinado por TG em ar.

A quantidade de produtos gasosos no processo de craqueamento do óleo de soja refinado sobre os catalisadores ácidos (zeólitos) foi determinada por cromatografia gasosa (FID e TCD). A conversão foi calculada a partir da diferença entre a massa de óleo e a massa dos produtos brutos (gases, hidrocarbonetos, oxigenados, água e resíduos carbonáceos). A fração líquida orgânica teve a massa pesada e, a partir desta e das quantificações de produtos gasosos através da integração das áreas destes últimos, foi possível quantificar a fração sólida e os depósitos carbonáceos formados para o balanço de massa de carbono.

Os rendimentos gerais dos produtos gasosos são sensíveis à temperatura na qual a reação de craqueamento ocorre. O rendimento da fração gasosa se aproximou de 25% em alguns casos. Os líquidos foram identificados como uma mistura complexa de hidrocarbonetos insaturados e compostos oxigenados. A fração sólida é resíduo carbonáceo formado durante o craqueamento. A conversão para os ácidos oleico, linoleico e linolênico, ácidos insaturados presentes no óleo de soja, foi calculada a partir da média ponderada de conversão destes e é apresentada na Tabela 13.

2.3.3.1 Análise da fração gasosa

A composição da fração gasosa produzida para cada catalisador em função do tempo de reação é mostrada na Figura 33.

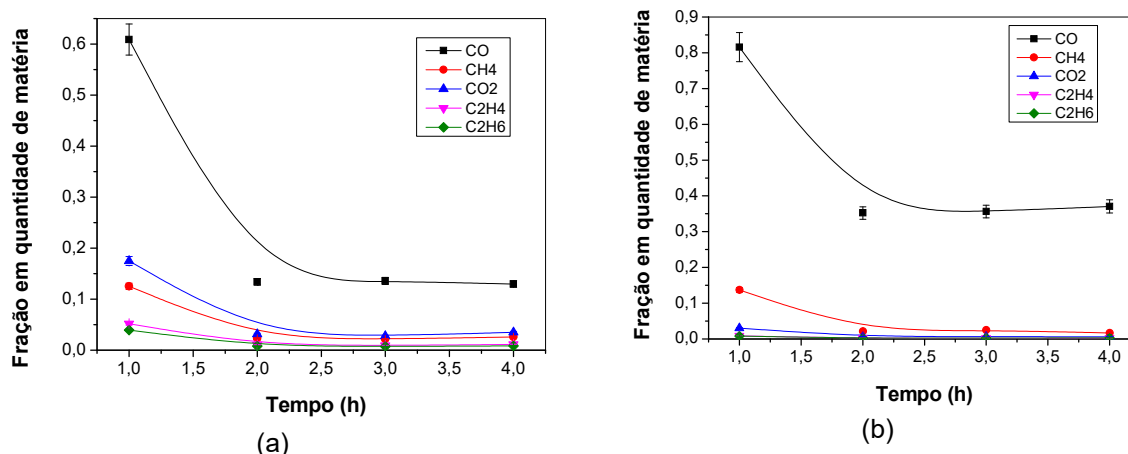


Figura 33. Frações gasosas em quantidade de matéria obtidas sobre o craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores ácidos e básicos: (a) HZSM-5 e (b) HMCM-22.

A partir desses resultados foi evidenciado que, nas condições de estudo realizadas, o processo de decarbonilação do óleo de soja foi favorecido. A desoxigenação dos compostos orgânicos líquidos é favorecida com o uso de catalisadores heterogêneos, sendo estes de natureza ácida ou básica. Ambos os catalisadores ácidos estudados mostraram-se ativos para a desoxigenação catalítica do óleo de soja refinado via decarbonilação. A desoxigenação do óleo de soja refinado também ocorreu, em menor proporção, pela via de decarboxilação.

A estratégia do uso de catalisadores heterogêneos vem demonstrando que catalisadores sólidos que apresentam acidez de Lewis, como aluminossilicatos e óxidos, são eficientes para promover a desoxigenação dos produtos, sendo a seletividade dos produtos dependente da natureza do sólido utilizado. Os zeólitos são eficientes na desoxigenação dos produtos formados visto que estes diminuem as reações de craqueamento da cadeia carbônica e de ciclização e aromatização, gerando um biocombustível com perfil de destilação próximo ao do diesel¹⁰¹.

2.3.3.2 Análise da fração líquida

A Figura 34 apresenta o cromatograma CG-FID do óleo de soja refinado. Nesse podemos observar os picos referentes aos ácidos graxos insaturados oleico (C18:1(9)); linoleico (C18:2(9,12)) e linolênico (C18:3(9,12,15)), respectivamente.

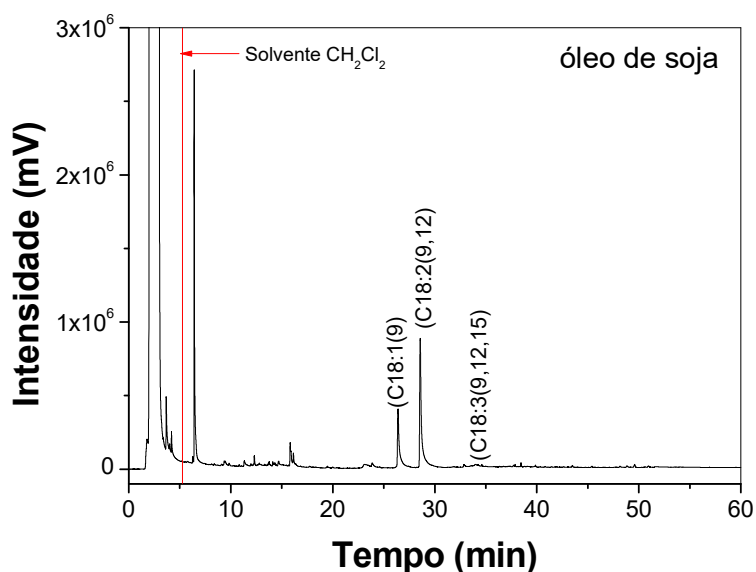


Figura 34. Cromatograma do óleo de soja refinado (C18:1, ácido oleico; C18:2, ácido linoleico e C18:3, ácido linolênico).

Na Figura 35 observa-se o cromatograma do craqueamento térmico do óleo de soja. Neste cromatograma, a rampa de aquecimento empregada visava simular as condições de uma destilação fracionada. Durante a análise de cromatografia gasosa CG-FID foi simulada uma destilação em microescala para identificar as frações que constituíam o produto orgânico líquido. As frações obtidas são apresentadas na Tabela 14. Com base na integração das áreas em cada região do cromatograma, foram determinadas as frações correspondentes à gasolina (30 – 10 °C), à nafta leve (105 – 150 °C) e ao querosene (150 – 250 °C), Tabela 14.

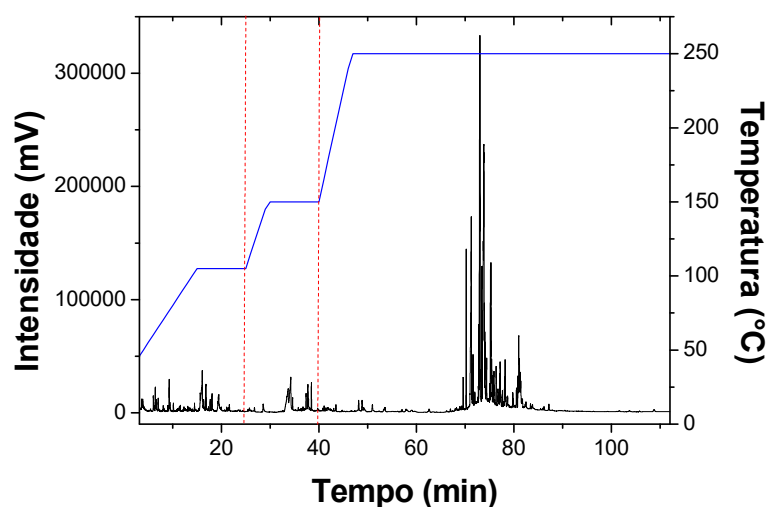
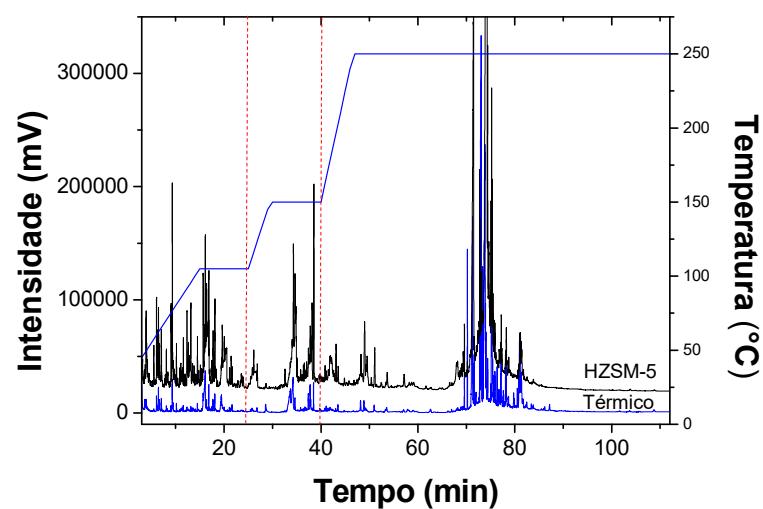


Figura 35. Cromatograma do craqueamento térmico do óleo de soja.

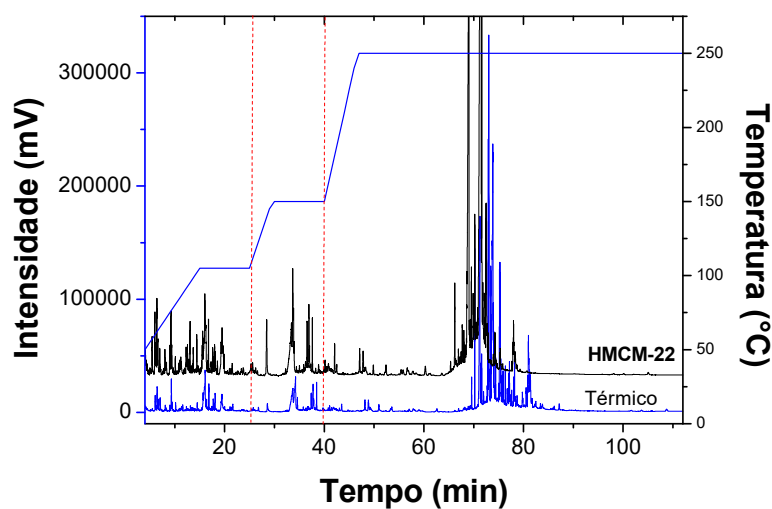
Tabela 14. Frações obtidas a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores ácidos (HZSM-5 e HMCM-22).

Catalisadores	Fração		
	Gasolina (30 – 105°C)	Nafta leve (105 – 150°C)	Querosene (150 – 250°C)
Térmica	15,53	10,23	74,24
HZSM-5	21,47	12,96	65,57
HMCM-22	19,46	11,73	68,81

A Figura 36 apresenta os cromatogramas obtidos a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os grupos de catalisadores ácidos HZSM-5 e HMCM-22.



(a)



(b)

Figura 36. Cromatogramas do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos: (a) HZSM-5 e (b) HMCM-22.

A partir da análise dos cromatogramas é observada a diferença nas intensidades das frações dos produtos obtidos nos craqueamentos térmico e catalítico devido a presença do catalisador, provando que a presença destes altera significativamente a constituição dos produtos obtidos a partir do craqueamento do óleo de soja refinado¹⁷².

A partir da análise dos resultados dos cromatogramas obtidos observa-se que o catalisador H-ZSM-5 foi o que produziu maior fração gasolina (21,47%), seguido do H-MCM-22 (19,46%). Estes quando comparados com o craqueamento térmico mostram-se mais efetivos para essa fração de combustível. Quando comparados com o processo térmico, o uso de catalisadores ácidos apresentou resultados de maior eficiência para a fração gasolina. Contudo, a distribuição dos produtos obtidos a partir do craqueamento catalítico é diferente daqueles obtidos pelo craqueamento térmico. Além disso, a intensidade dos picos também é diferente. Isso pode ser explicado pelo fato de a desoxigenação do óleo de soja refinado ser melhorada na presença dos catalisadores.

O efeito do tamanho do poro foi pronunciado na distribuição de tamanho médio do poro, que foi mais próximo a molécula de triglicerídeos. O efeito do tamanho dos poros em grandes aberturas diminuiu porque o reagente pode se difundir nos poros facilmente. O tamanho dos poros é significativo na determinação do tamanho dos reagentes e produtos que podem entrar e sair dos locais ativos do catalisador. A seletividade foi encontrada independentemente da alteração da área superficial e do tamanho médio dos poros do catalisador. Muitos fatores são responsáveis pela reação de craqueamento ao lado da área superficial dos catalisadores. A cristalinidade do material preparado também pode afetar a atividade de craqueamento. Os materiais utilizados têm ordem cristalina diferente e, portanto, deram diferentes atividades de craqueamento¹⁷³.

Os catalisadores zeolíticos têm uma acidez considerável, altas atividades e seletividades de formas que convertem o óleo oxigenado em uma mistura leve de hidrocarboneto na faixa $C_1 - C_{10}$ por reações de desidratação e desoxigenação. O oxigênio nos compostos oxigenados dos óleos de craqueamento de biomassa é principalmente convertido em CO, CO₂ e H₂O. É preferível que o oxigênio seja eliminado como CO ou CO₂, em vez de H₂O, de modo que o hidrogênio possa participar de reações de formação de hidrocarbonetos. A evolução de gases

oxigenados é devida a descaboxilação e decarbonilação do óleo. A maior parte do trabalho realizado na catálise de baixa pressão de óleos de biomassa envolve o catalisador zeolítico do tipo ZSM-5, principalmente em sua forma ácida, H-ZSM-5¹⁷².

Para identificar os produtos de craqueamento, foi realizada uma análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, CG-MS. A distribuição do produto craqueado foi diferente quando diferentes tipos de catalisadores, como catalisador ácido (H-ZSM-5). Entre as classes de compostos formados, foram identificados hidrocarbonetos como alcanos, alcenos, alcadienos e e compostos orgânicos oxigenados como ácidos carboxílicos.

A análise de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa realizada sobre as amostras possibilitou, através de um banco de dados, determinar a presença de compostos como alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos, cetonas, aromáticos, naftênicos entre outros.

Na Tabela 15 são mostrados os principais compostos presentes no biocombustível obtido na faixa de 30 – 250 °C a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o HZSM-5, tomando cada tempo de retenção (RT) de intensidade considerável, o qual foi detectado no espectro de massa identificando desta forma o composto similar referente ao banco de dados do software utilizado para tal análise.

Tabela 15. Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrados no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o HZSM-5 correspondente a Faixa de 30 – 250 °C.

Tempo de retenção	Fórmula molecular	Composto
5.312	C ₈ H ₁₄	<i>cis</i> -cicloocteno
5.380	C ₆ H ₁₀ O	5,6-epóxi-hexeno
5.435	C ₆ H ₁₀	Hexino
5.474	C ₈ H ₁₄	Octa-2,5-dieno
6.461	C ₈ H ₁₄	Octino
6.515	C ₈ H ₁₄	1-metil-2-metileno-ciclohexano
6.557	C ₆ H ₁₀	2-metil-penta-1,3-dieno
6.596	C ₆ H ₁₀	4-metil-pentino
6.680	C ₁₀ H ₂₀	<i>trans</i> -Dec-2-eno
6.752	C ₈ H ₁₄ O	<i>trans</i> -octen-2-al
6.795	C ₈ H ₁₄ O	<i>cis</i> -octen-2-al
6.843	C ₇ H ₁₂ O	1,5-dimetil-biciclo-hexano
6.997	C ₈ H ₁₆	4-metil-hepten-1-eno
7.132	C ₈ H ₁₄	Octa-1,6-dieno
7.194	C ₇ H ₁₂ O ₂	Ácido hepten-2-óico
7.517	C ₉ H ₁₀ O	tetraciclo[3.3.1.0 ^{2,8} .0 ^{4,6}]nonan-3-ona
7.710	C ₁₁ H ₂₂	<i>trans</i> -undec-5-eno
7.731	C ₁₁ H ₂₂	<i>cis</i> -undec-5-eno
7.740	C ₁₁ H ₂₂	1,2-dibutil-ciclopropano
7.780	C ₉ H ₁₈	Metil-ciclooctano
7.802	C ₉ H ₁₈	Metil-ciclooctano
7.867	C ₇ H ₁₄ O ₂	Ácido heptanóico
7.911	C ₁₁ H ₂₂	<i>cis</i> -undec-5-eno
7.987	C ₇ H ₁₄ O ₂	Ácido heptanóico
8.068	C ₆ H ₁₀	2,3-dimetil-buta-1,3-dieno
8.122	C ₆ H ₁₀	2,3-dimetil-buta-1,3-dieno
8.226	C ₇ H ₁₂ O	Biciclo[2,2,1]heptan-2-ol
8.250	C ₈ H ₁₄	7-metil-biciclo-heptano
8.298	C ₁₁ H ₁₈	<i>cis</i> -3-undecen-5-ino
8.336	C ₇ H ₁₀	5,5-dimetil-ciclopenta-1,3-dieno
8.412	C ₁₁ H ₁₆	Pentil-benzeno
8.587	C ₁₂ H ₂₄	Dodec-5-eno
8.626	C ₇ H ₁₂ O	2-metil-3-prop-2-enóxi-prop-1-eno
8.650	C ₉ H ₂₀	2,6-dimetil-heptano
8.696	C ₈ H ₁₆ O ₂	Ácido octanóico
8.770	C ₈ H ₁₆ O ₂	Ácido octanóico
8.871	C ₁₂ H ₂₂	Ciclododeceno
8.951	C ₁₂ H ₂₀	Ciclododecino
9.076	C ₁₂ H ₂₀	Dodeca-1,3,11-trieno

Tabela 15. Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o HZSM-5 correspondente a Faixa de 30 – 250 °C. (continuação)

Tempo de retenção	Fórmula molecular	Composto
9.133	C ₁₂ H ₂₀	(8E,10Z)-dodeca-1,8,10-trieno
9.154	C ₁₂ H ₂₂	Ciclododeceno
9.198	C ₁₀ H ₁₄	Dodeca-1,9-diino
9.330	C ₁₃ H ₂₆	Tridec-1-eno
9.385	C ₁₃ H ₂₈	Tridecano
9.471	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	Ácido undecen-10-óico
9.485	C ₁₁ H ₂₀	(6Z)-undeca-1,6-dieno
9.601	C ₁₁ H ₂₀	(6Z)-undeca-1,6-dieno
9.662	C ₁₁ H ₂₀	Undec-5-ino
9.756	C ₉ H ₁₆	Ciclopropil-ciclohexano
9.803	C ₁₀ H ₁₈	Etenil-ciclooctano
9.952	C ₆ H ₁₀ O ₂	Ácido hexen-3-óico
9.996	C ₉ H ₁₆ O	None-4-al
10.023	C ₁₄ H ₂₈	(Z)-tetradec-4-eno
10.072	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecano
10.185	-	Não identificado
10.298	C ₁₁ H ₂₀	Undecadi-1,6-dieno
10.360	C ₁₄ H ₂₆ O	Tetradecen-12-al
10.382	C ₁₄ H ₂₆	(9Z)-tetradeca-1,9-dieno
10.409	C ₁₄ H ₂₄	(8E,10E)Tetradeca-1,8,10-trieno
10.449	C ₁₄ H ₂₄	(8E,10E)Tetradeca-1,8,10-trieno
10.486	C ₁₄ H ₂₄	(8E,10E)Tetradeca-1,8,10-trieno
10.598	C ₁₂ H ₂₂	Dodeca-1,11-dieno
10.646	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	Pentanoato de undecen-10-ila
10.678	C ₁₃ H ₂₆	Tridec-5-eno
10.720	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano
10.854	C ₁₃ H ₂₄	Trideca-1,12-dieno
10.887	C ₁₃ H ₂₄	Trideca-1,12-dieno
10.923	C ₁₆ H ₃₀	Hexadec-7-ino
10.957	C ₁₆ H ₂₈	(11E,13Z)-hexadeca-1,11,13-trieno
11.005	C ₁₃ H ₂₂	Biciclo[10.1.0]tridec-1-eno
11.042	C ₁₄ H ₂₆ O	(E)-tetradecen-12-al
11.115	C ₁₄ H ₂₆ O	(E)-tetradecen-12-al
11.176	C ₁₃ H ₂₂	Biciclo[10.1.0]tridec-1-eno
11.203	C ₁₂ H ₂₂	Dodeca-1,11-dieno
11.228	C ₁₂ H ₂₂	Dodeca-1,11-dieno
11.258	C ₁₄ H ₂₆	(9Z)-tetradeca-1,9-dieno
11.295	C ₁₆ H ₃₂	Hexadec-1-eno
11.334	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano
11.363	C ₁₄ H ₂₆ O	Tetradec-3-in-1-ol

Tabela 15. Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o HZSM-5 correspondente a Faixa de 30 – 250 °C. (continuação).

Tempo de retenção	Fórmula molecular	Composto
11.433	C ₁₄ H ₂₆ O	(E)-tetradecen-12-al
11.472	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	Metil-(8Z,11Z,14Z)-icosa-8,11,14-trienoato
11.552	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Acetato de [(6Z,13Z)-octadeca-6,13-dienil]
11.778	C ₁₀ H ₁₈	Ciclodeceno
11.808	C ₁₇ H ₃₄	Heptadec-8-eno
11.833	C ₁₇ H ₃₄	Heptadec-8-eno
11.881	C ₁₆ H ₃₀ O	Hexadecen-11-al
11.914	C ₁₇ H ₃₆	Heptadecano
11.982	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	Ácido hexadecen-9-óico
12.024	C ₁₆ H ₃₀ O	(z)-Hexadecen-9-al
12.072	C ₁₆ H ₂₈ O	(10E,12E)-hexadecadien-10,12-al
12.094	C ₁₉ H ₃₈	(E)-4-methyloctadec-9-eno
12.262	C ₁₆ H ₂₈ O	(10E,12E)-hexadeca-10,12-dienal
12.304	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	Acetato de 9-metil-Z, Z-10,12-hexadecadien-1-ol
12.332	C ₁₈ H ₃₄ O	(2Z,13E)-octadeca-2,13-dien-1-ol
12.360	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Ácido (E) -octadec-13-enóico
12.435	C ₁₇ H ₃₂ O	(E)-heptadec-15-enal
12.465	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	Acetato de [(Z) -tetradec-10-enil]
12.606	C ₁₃ H ₂₄	Trideca-1,12-dieno
12.991	C ₁₈ H ₃₄ O	(Z)-octadec-13-enal
13.048	C ₁₅ H ₃₀ O	Pentadecan-2-ona
13.145	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1,2-15,16-Diepoxihexadecano
13.370	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1,2-15,16-Diepoxihexadecano
13.384	-	Não identificado
13.874	C ₁₄ H ₂₈ O	Tetradecanal
13.913	C ₁₉ H ₃₈	Nonadecen-1-eno
13.969	C ₂₀ H ₄₀ O	1-ethenoxi-octadecano
14.043	C ₁₈ H ₃₄ O	(Z)-octadec-13-enal
14.688	-	Não identificado
14.726	C ₁₄ H ₂₆	Tetradeca-1,9-dieno
14.779	-	Não identificado
14.823	C ₂₃ H ₄₆	(Z)-tricos-9-eno
15.204	-	Não identificado
15.482	C ₁₄ H ₂₆ O	Tetradec-13-enal

Tabela 15. Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o HZSM-5 correspondente a Faixa de 30 – 250 °C. (continuação).

RT (min)	Fórmula molecular	Composto
15.550	C ₁₆ H ₃₀ O	Hexadec-2-enal
15.572	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	Ácido tetradecen-11-oico
15.935	C ₂₀ H ₃₈	Eicosa-1,19-dieno
15.983	C ₁₈ H ₃₂	(11 <i>E</i> ,13 <i>Z</i>)-octadeca-1,11,13-trieno
16.013	-	Não identificado

As Tabelas 16 e 17 apresentam as funções químicas presentes no produto líquido orgânico obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o HZSM-5. A Tabela 16 apresenta análise química composicional do produto obtido a partir do craqueamento do óleo de soja refinado sobre o HZSM-5 (hidrocarbonetos e oxigenados). Dentre os hidrocarbonetos identificados e quantificados (Tabela 17) estão, os parafínicos, naftênicos, aromáticos e olefínicos, os quais são os principais componentes também presentes nas frações destiladas do petróleo.

Tabela 16. Análise química composicional da fração obtida no craqueamento do óleo de soja sobre o HZSM-5 referentes ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.

Produtos	Teor (%)
Hidrocarbonetos	62,9
Oxigenados	34,1
N.I (Não identificados)	3,0
Total	100,0

A partir da análise dos dados obtidos por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa, podemos concluir que o produto líquido obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o HZSM-5 é um biocombustível rico em hidrocarbonetos (parafínicos, insaturados, naftênicos e aromáticos) e compostos oxigenados, cujos percentuais correspondentes são 62,9% e 34,1%, respectivamente (Tabela 17).

O biocombustível apresenta uma concentração elevada de compostos olefínicos, comparado aos demais hidrocarbonetos presentes na mistura (alcanos, naftênicos e aromáticos), uma vez que os compostos olefínicos representam cerca 68,14% do total de hidrocarbonetos, sendo 16,53% em naftênicos, 13,24 em alcanos e 2,1% em aromáticos.

A análise dos dados ainda permite concluirmos que, o catalisador HZSM-5 mostrou-se eficiente no processo de desoxigenação do óleo de soja refinado na faixa de temperatura estudada. Os compostos oxigenados presentes no biocombustível correspondem basicamente éteres, aldeídos e ácidos carboxílicos (Tabela 17), sendo esses últimos em maior quantidade, fato este corroborado pelos espectros de infravermelho.

Tabela 17. Hidrocarbonetos e oxigenados presentes no produto líquido orgânico (biocombustível) obtidos a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o catalisador HZSM-5.

	Componente	Teor (%)	Fração líquida (%)
Hidrocarbonetos	Alcanos	13,23	8,32
	Insaturados	68,14	42,86
	Naftênicos	16,53	10,39
	Aromáticos	2,09	1,32
	Total	100	62,89
Oxigenados	Álcoois	5,48	1,87
	Aldeídos	27,29	9,3
	Fenóis	0	0
	Éteres	12,07	4,12
	Ésteres	9,90	3,37
	Cetonas	3,53	1,2
	Ácidos Carboxílicos	41,73	14,2
Total	100	37,11	

Triglicerídeos constituídos por ácido oleico (25,3% no óleo de soja) proporciona a produção cicloparafinas e cicloolefinas (naftênicos), sendo essas últimas em pequenas quantidades. A formação desses hidrocarbonetos cíclicos pode estar provavelmente relacionada a ciclizações nas quais a ligação dupla 9-10 do ácido oleico desempenha um papel importante¹⁷⁴.

Na Figura 37 tem-se o espectro de infravermelho do óleo de soja. O espectro apresenta a faixa dos ésteres situada entre os valores de 1250 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} . Observa-se também a presença de um pico de absorvância entre 1700 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} , proveniente da presença do grupo carbonila ($\text{C} = \text{O}$, ligação dupla entre carbono e oxigênio), presente na cadeia de óleos vegetais¹⁷⁵. Relativamente ao pico da carbonila, cumpre observar que o mesmo tende a aparecer centrado em cerca de 1738 cm^{-1} no espectro dos ésteres etílicos, e em cerca de 1742 cm^{-1} no espectro dos ésteres metílicos¹⁷⁶.

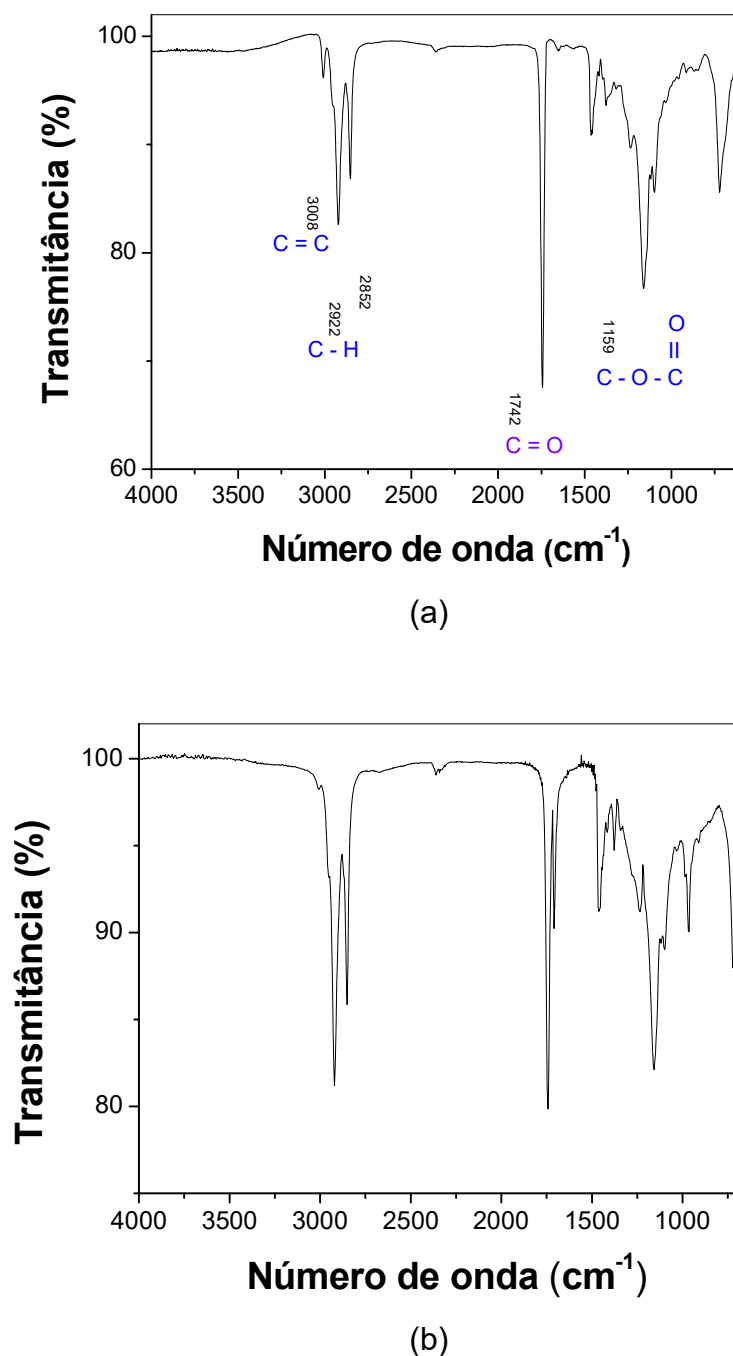


Figura 37. Espectro de infravermelho: (a) óleo de soja refinado; (b) produto obtido a partir do craqueamento térmico do óleo de soja refinado.

O espectro de infravermelho do óleo de soja refinado mostra as bandas de absorção vibracionais na região de 2922 a 2852 cm^{-1} devidas às deformações axiais das ligações C-H (saturado). Na região logo acima de 3000 cm^{-1} (3008 cm^{-1}) apresenta banda de transmitância referente à ligação C – H olefínico. A absorção

intensa em torno de 1742 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação C=O. Em 1159 cm^{-1} confirma-se o grupo funcional dos ésteres por uma absorção intensa nessa região¹⁷⁷.

Observou-se que os produtos resultantes de um craqueamento térmico efetivo a 673 K (400 °C) são constituídos basicamente por ácidos carboxílicos. Estas observações foram obtidas a partir das análises dos espectros no infravermelho para o ensaio em branco. Assim, a 673 K , foi observada uma diminuição da intensidade da banda em torno de 1745 cm^{-1} correspondente à carbonila do éster. Isto indica a ocorrência somente de um craqueamento térmico, que conduziu à formação de ácidos graxos, observado pela banda de carbonila de ácido em torno de 1710 cm^{-1} ¹⁴⁸.

A banda de transmitância acima de 3000 cm^{-1} (3008 cm^{-1}) sofre uma grande redução, quase desaparecendo do produto obtido a partir do craqueamento térmico. Essa redução ocorre devido à saturação das ligações duplas oriundas dos ésteres insaturados. As bandas de absorção vibracionais na região de 2922 a 2852 cm^{-1} devidas às deformações axiais das ligações C–H (saturado) não são alteradas durante o processo.

Estudos envolvendo o craqueamento térmico de óleos vegetais e gorduras animais têm sido relatados na literatura. Na maioria desses estudos, o objetivo principal era fornecer uma fonte alternativa para combustíveis e produtos químicos convencionais. Seus resultados mostraram que produtos de importância industrial, como hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, bem como olefinas C2-C4 e um combustível semelhante ao diesel, foram produzidos. No entanto, os rendimentos são geralmente baixos. Portanto, eles não são adequados para a continuidade e os altos rendimentos exigidos pelas operações industriais¹⁷⁸.

Os produtos resultantes de um craqueamento catalítico sobre o HZSM-5 a 673 K (400 °C) são constituídos essencialmente por ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos visto que, não foi observada a banda em torno de 1745 cm^{-1} , banda correspondente à carbonila do éster (Figura 38). A banda referente à carbonila dos ácidos graxos é observada em 1710 cm^{-1} . A banda de transmitância em 3008 cm^{-1} , banda referente às insaturações dos ésteres metílicos, desaparece. Além disso, a banda em 1159 cm^{-1} , banda que confirma a presença de ésteres, também desaparece no espectro de infravermelho.

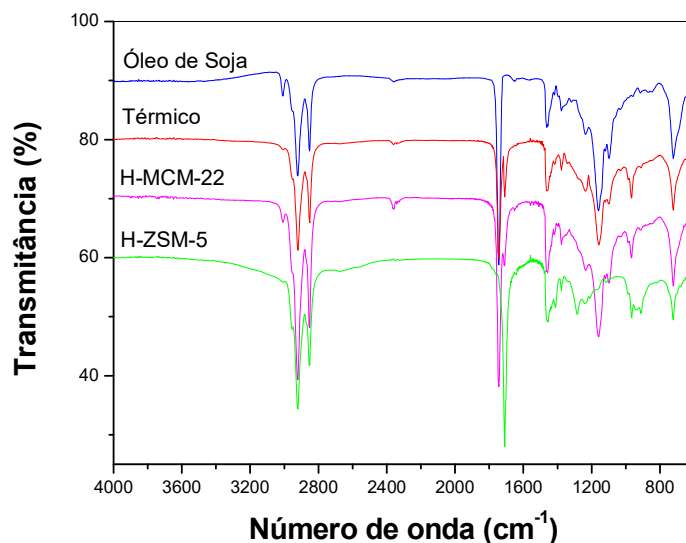


Figura 38. Espectros de infravermelho do produto líquido orgânico obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos.

O espectro de infravermelho da conversão do óleo de soja sobre o HMCM-22 é apresentado na Figura 38. Em 3008 cm^{-1} é observada a banda referente às insaturações dos ésteres metílicos. Em 1743 cm^{-1} é observada a banda referente à carbonila dos ésteres, sendo confirmada a presença desses em 1159 cm^{-1} , indicando que ainda há óleo de soja sem decompor no produto líquido. Porém pode-se observar também a presença de ácidos graxos no sistema devido ao aparecimento da banda em 1708 cm^{-1} , banda referente à carbonila desses.

Comparando-se todos os espectros percebe-se a semelhança entre os mesmos. Em todos os espectros das frações líquidas orgânicas (exceção para a fração líquida obtida a partir do craqueamento sobre o HZSM-5) percebemos a presença de bandas características de um éster nas regiões entre $1750 - 1740\text{ cm}^{-1}$ e 1300 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} . Também são observadas bandas na região típica dos alifáticos, entre $2960 - 2850\text{ cm}^{-1}$. Além disso, em aproximadamente 720 cm^{-1} , aparece uma banda característica de grupos metilênicos (CH_2).

2.3.4 Caracterização pós-teste (Análise Termogravimétrica – TG/DTG)

Após as análises de craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores ácidos (HZSM-5 e HMCM-2) foram realizadas análises termogravimétricas com os catalisadores utilizados. Estas foram realizadas com o

objetivo de determinar a quantidade de depósitos carbonáceos/coque formados após o processo catalítico. As análises de TG/DTG são apresentadas no Apêndice.

2.3.5. Hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos

A partir da análise dos resultados apresentados na tabela 18 pode-se concluir que o 10%Ni/H-ZSM-5 obteve melhor eficiência no processo de hidrocraqueamento nas condições operacionais realizadas. O mesmo apresentou melhor rendimento na produção de biocombustível na fração líquida (92,6%). Pode-se afirmar também que o catalisador 10%Ni/H-ZSM-5 obteve como resultados a conversão mínima de resíduos, seja na forma sólida (depósitos carbonáceos) ou na forma gasosa.

Nos catalisadores zeolíticos é observado que o aumento do teor de níquel leva a uma redução na formação de produtos gasosos. Isso se deve ao fato de haver uma diminuição na acidez do catalisador. Essa menor acidez diminui a reação de craqueamento secundário, resultando uma maior produção de fração líquida e diminuindo a formação de hidrocarbonetos gasosos C₃ e C₄.

Tabela 18. Frações obtidas no hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos e básicos contendo níquel.

Catalisador	Frações (%)				
	Conversão média*	Gasosa	Líquida	Sólida	Coque/depósitos
2Ni%/HZSM-5	92,7	20,6	77,6	1,8	41,1
5%Ni/HZSM-5	94,7	26,9	72,7	0,4	38,2
10%Ni/HZSM-5	97,6	7,2	92,6	0,2	27,4
2%Ni/HMCM-22	98,5	14,8	85,2	7,21	71,8

*para os ácidos oleico, linoleico e linoolênico

2.3.5.1 Análise da fração gasosa

Assim como fora realizado no craqueamento, nessa etapa de hidrocraqueamento a quantidade de produtos gasosos também fora determinada por cromatografia gasosa (FID e TCD). A conversão foi calculada seguindo os mesmos critérios realizados no craqueamento. A composição da fração gasosa produzida para cada catalisador em função do tempo de reação é mostrada nas Figura 39.

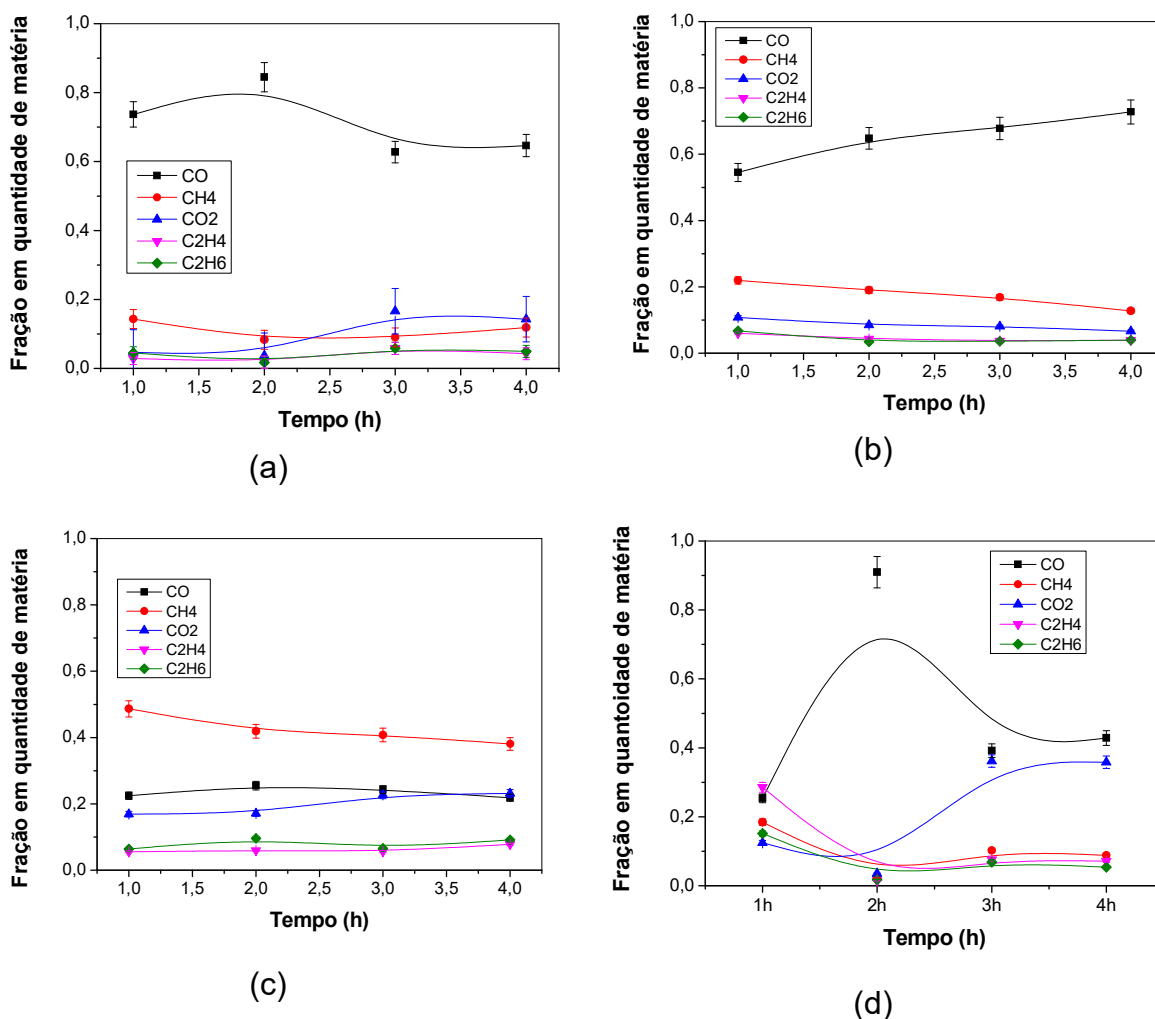


Figura 39. Frações gasosas em quantidade de matéria obtidas sobre o hidrocraqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores Ni/zeólitos: (a) 2%Ni/H-ZSM-5; (b) 5%Ni/H-ZSM-5; (c) 10%Ni/H-ZSM-5 e (d) 2%Ni/H-MCM-22.

A partir dos resultados apresentados foi analisado que os catalisadores foram ativos no processo de hidrocraqueamento. Pode-se observar também que a impregnação de níquel na estrutura zeolítica favoreceu a formação de outras frações gasosas em quantidades significativas (metanação).

2.3.5.2 Análise da fração líquida

A partir da análise dos cromatogramas (Figura 40) é observada a diferença nas intensidades das frações dos produtos obtidos nos craqueamentos térmico e catalítico devido a presença do catalisador, provando que a presença destes altera significativamente a constituição dos produtos obtidos. A partir da análise dos

cromatogramas obtidos observa-se que o catalisador 2Ni%/HMCM-22 foi o que mais produziu a fração gasolina (19,87%). A impregnação/inserção de níquel na estrutura dos catalisadores favoreceu o aumento na fração querosene para quase todos os catalisadores quando comparados com o craqueamento (exceto para o catalisador 2Ni/HZSM-5), Tabela 19.

Tabela 19. Frações obtidas a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre os catalisadores ácidos.

Catalisadores	Fração		
	Gasolina (30 – 105°C)	Nafta leve (105 – 150°C)	Querosene (150 – 250°C)
2%Ni/HZSM-5	15,92	14,30	70,03
5%Ni/HZSM-5	10,77	11,82	77,41
10%Ni/HZSM-5	12,29	11,98	75,73
2%Ni/HMCM-22	19,87	13,99	66,14

A quantidade de produtos e suas frações são influenciadas por fatores como a fase de aquecimento, a temperatura, a composição da biomassa e o efeito do catalisador. Nesse capítulo o efeito do catalisador foi analisado a partir de grupo de catalisadores com propriedades ácidas contendo níquel. O catalisador melhora a qualidade do produto obtido visto que, em geral, os produtos são ricos em oxigenados. No processo do hidrocraqueamento, catalisadores zeolíticos são capazes de reduzir a quantidade de oxigenados no produto final. A Figura 40 apresenta os cromatogramas obtidos a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja sobre catalisadores ácidos.

Assim como fora feito com o produto líquido orgânico obtido no craqueamento do óleo de soja refinado sobre o HZSM-5, o produto obtido a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja sobre o catalisador 10%Ni/H-ZSM-5 foi analisado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, CG-MS.

Na Tabela 20 são mostrados os principais compostos presentes no biocombustível obtido na faixa de 30 – 250 °C, tomando cada tempo de retenção (RT) de intensidade considerável, o qual foi detectado no espectro de massa identificando desta forma o composto similar referente ao banco de dados do software utilizado para tal análise.

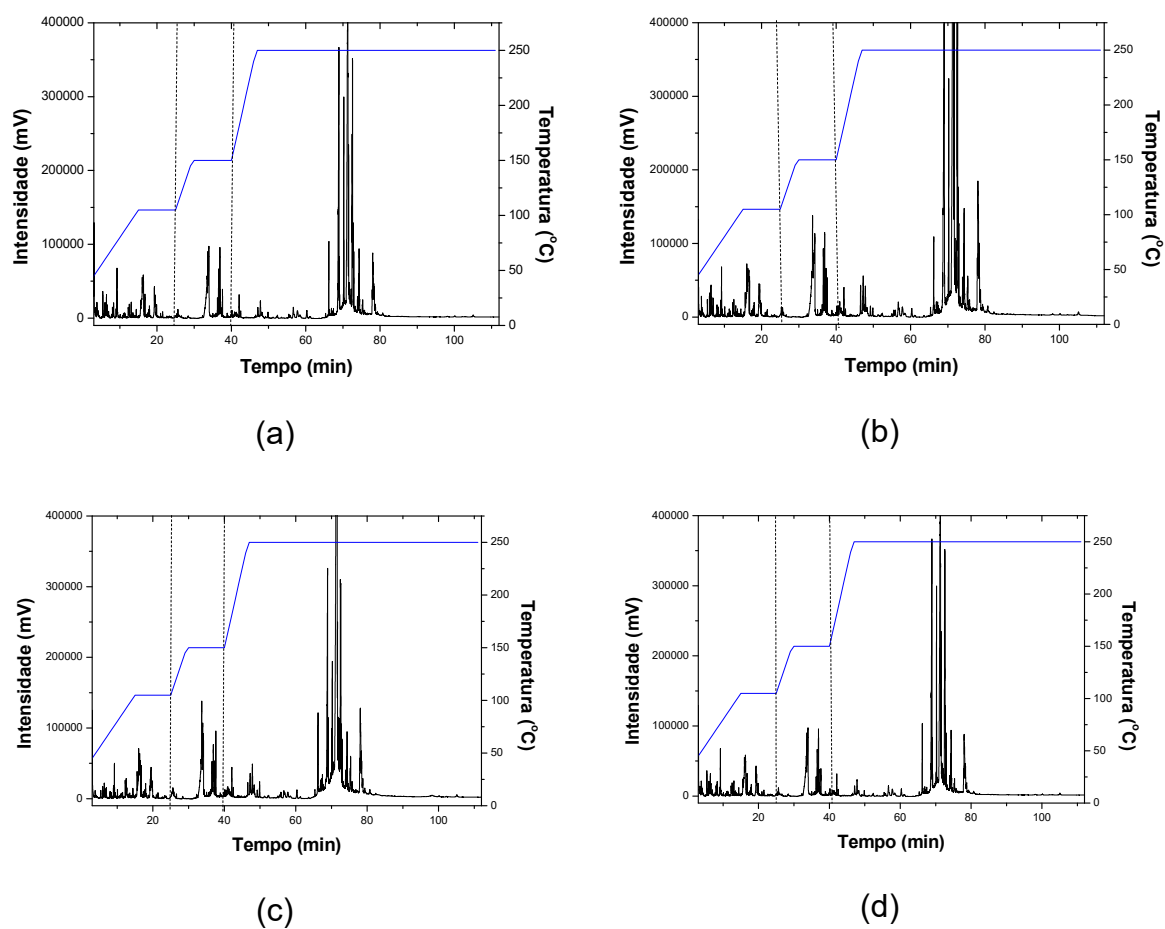


Figura 40. Cromatogramas do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos: (a) 2%Ni/HZSM-5; (b) 5%Ni/HZSM-5; (c) 10%Ni/HZSM-5 e (d) 2%Ni/HMCM-22.

Tabela 20. Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrados no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o 10%Ni/HZSM-5 correspondente à faixa de 30 – 250 °C.

Tempo de retenção	Fórmula molecular	Composto
5.867	C ₉ H ₁₈	Non-1-eno
5.949	C ₈ H ₁₈	2,4-dimetil-hexano
5.990	C ₈ H ₁₄	<i>cis</i> -Cicloocteno
6.209	C ₈ H ₁₄	exo-2-Metilbicyclo[2.2.1]heptano
6.270	C ₈ H ₁₄	exo-2-Metilbicyclo[2.2.1]heptano
6.306	C ₈ H ₁₄ O ₂	Ácido oct-3-enoico
6.492	C ₉ H ₁₆	1-propenil-ciclohexano
6.603	C ₇ H ₁₀ O	4-metileno-hex-5-enal
6.615	C ₉ H ₁₈ O	Nonen-1-ol
6.642	C ₉ H ₁₆	1-metil-cicloocteno
6.755	C ₉ H ₁₆	6-metil-oct-3-ino
6.844	C ₁₀ H ₂₀	1-etil-2-pentil-ciclopropano
6.886	C ₁₀ H ₂₀	Dec-1-eno
6.956	C ₁₀ H ₂₂	Decano
7.106	C ₁₀ H ₁₈	Ciclodeceno
7.164	C ₉ H ₁₈	Non-1-eno
7.216	C ₁₁ H ₂₀	Undec-3-ino
7.302	C ₁₀ H ₁₆	1-metil-4-(prop-1-en-2-il)ciclohex-1-eno)
7.418	C ₉ H ₁₄	Ciclonona-1,2-dieno
7.430	C ₉ H ₁₄ O	spiro[4.4]nonan-3-ona
7.478	C ₁₀ H ₁₆	Ciclodeca1,6-dieno
7.570	C ₁₀ H ₁₈	Ciclodeceno
7.719	C ₁₁ H ₂₀	2-methyl-1,2,3,4,4a,5,6,7,8,8a-decahidronaftaleno
7.776	C ₁₁ H ₂₂	Undec-1-eno
7.839	C ₁₁ H ₂₄	Undecano
7.886	C ₁₁ H ₂₂	Undec-4-eno
7.926	C ₇ H ₁₄ O ₂	Ácido heptanoico
7.963	C ₁₁ H ₂₂	Undec-2-eno
8.098	C ₁₁ H ₂₀	3-hexil-ciclopenteno
8.339	C ₁₁ H ₂₀	1-pentil-ciclohexano
8.393	C ₁₁ H ₁₆	7-metil-1,2,3,5,8,8a-hexahidronaftaleno
8.556	C ₁₂ H ₂₄	(<i>Z</i>)-dodec-6-eno
8.603	C ₁₂ H ₂₂	(<i>8E</i>)-dodeca-1,8-dieno
8.629	C ₁₂ H ₂₆	Dodecano
8.677	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	[(<i>Z</i>)-9-metiltetradec-10-enil] acetata
8.854	C ₁₀ H ₁₈	Ciclodeceno
8.931	C ₁₂ H ₂₀	Ciclododecino
9.008	C ₁₂ H ₂₀	Ciclododecino

Tabela 20. Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrados no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o 10%Ni/HZSM-5 correspondente à faixa de 30 – 250 °C (continuação).

Tempo de retenção	Fórmula molecular	Composto
9.064	C ₁₂ H ₂₂	Ciclododeceno
9.139	C ₁₀ H ₁₈	9-metilbicyclo[3.3.1]nonano
9.188	C ₉ H ₁₂	7-Metilenobicyclo[4.2.0]oct-2-eno
9.281	C ₁₃ H ₂₆	(Z)-tridec-6-eno
9.296	C ₁₃ H ₂₆	(E)-tridec-6-eno
9.316	C ₁₃ H ₂₆	(Z)-tridec-6-eno
9.371	C ₁₃ H ₂₆	Tridecano
9.877	C ₁₁ H ₂₀	Dodeca-1,11-dieno
9.893	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	Ácido dec-9-enoico
9.954	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Ácido decanoico
10.007	C ₁₄ H ₂₈	Tetradec-2-eno
10.055	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecano
10.579	C ₉ H ₁₆	2-metilbicyclo[2.2.2]octano
10.617	C ₁₃ H ₂₆	(Z)-tridec-6-eno
10.660	C ₁₅ H ₃₀	Pentadec-1-eno
10.702	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano
10.910	C ₁₄ H ₂₆	Tetradec-3-ino
11.077	C ₁₈ H ₃₂ O	(9Z)-octadeca-9,17-dienal
11.096	C ₁₈ H ₃₆ O	Octadecanal
11.096	C ₁₈ H ₃₆ O	Octadecanal
11.161	C ₁₉ H ₃₈ O	(E)-nonadec-5-en-1-ol
11.188	C ₁₃ H ₂₄	(6Z)-trideca-1,6-dieno
11.213	C ₁₆ H ₃₂	(Z)-hexadec-8-eno
11.243	C ₁₆ H ₃₂	(Z)-hexadec-3-eno
11.281	C ₁₆ H ₃₂	hexadec-1-eno
11.320	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano
11.729	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Ácido octadeca-9,12-dienoico
11.758	C ₁₄ H ₂₆	Tetradeca-1,13-dieno
11.790	C ₁₇ H ₃₄	Heptadec-8-eno
11.818	C ₁₇ H ₃₄	Heptadec-8-eno
11.866	C ₁₇ H ₃₄	(Z)-heptadec-3-eno
11.899	C ₁₇ H ₃₄	Heptadecano
12.018	C ₁₆ H ₂₈ O	(7E,11E)-hexadeca-7,11-dienal
12.077	C ₁₆ H ₂₈ O	(8Z)-ciclohexadec-8-en-1-ona
12.248	C ₁₄ H ₂₆	Tetradeca-1,9-dieno
12.283	C ₁₆ H ₂₆ O	cis,cis,cis-7,10,13-Hexadecatrienal
12.315	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Ácido octadeca-19-32
12.342	C ₁₈ H ₃₆	(E)-octadec-3-eno
12.378	C ₁₉ H ₃₆	Nonadec-9-ino
13.338	C ₁₆ H ₃₂ O	Ácido hexadecanoico

Tabela 20. Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrados no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o 10%Ni/HZSM-5 correspondente à faixa de 30 – 250° C (continuação).

Tempo de retenção	Fórmula molecular	Composto
13.356	C ₁₆ H ₃₂ O	Ácido hexadecanoico
13.382	C ₁₆ H ₃₂ O	Ácido hexadecanoico
13.529	C ₁₈ H ₃₆ O	1,16-bis(ethenoxy)hexadecane
13.869	C ₁₄ H ₂₈ O	Tetradecanal
13.898	C ₂₁ H ₄₂	(E)-henicos-10-eno
14.199	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Ácido (Z)-octadec-9-enoico
14.309	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Ácido octa-8,12-dienoico
14.674	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	propan-2-il (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato
14.707	C ₁₈ H ₃₄ O	Acetato (Z)-11-Hexadecen-1-ol
14.758	C ₁₈ H ₃₄ O	(2Z,13E)-octadeca-2,13-dien-1-ol
14.807	C ₂₃ H ₄₆	(Z)-tricos-9-eno
15.188	C ₂₄ H ₄₈	Ciclotetracosano
15.918	C ₁₈ H ₃₄	Octadec-9-ino
15.964	-	Não identificado
16.001	-	Não identificado

As tabelas 21 e 22 apresentam as funções químicas presentes no produto líquido orgânico obtido a partir do hidrocraqueamento catalítico sobre o 10%Ni/HZSM-5. A Tabela 21 apresenta as principais funções químicas contidas no produto obtido a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre o 10%Ni/HZSM-5 (hidrocarbonetos e oxigenados). Dentre os hidrocarbonetos identificados e quantificados estão, os parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos. Os olefínicos constituem a maior fração de hidrocarbonetos.

Tabela 21. Análise química composicional da fração obtida no hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre o 10%Ni/HZSM-5 referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.

Produtos	%
Hidrocarbonetos	67,81
Oxigenados	31,63
N.I (Não identificados)	0,56
Total	100

Tabela 22. Hidrocarbonetos e oxigenados presentes no produto orgânico líquido obtidos a partir do hidrocrackeamento do óleo de soja refinado sobre o catalisador 10%Ni/HZSM-5.

Componentes		%	% Fração líquida
Hidrocarbonetos	Alcanos	14,40	9,76
	Insaturados	62,19	42,16
	Naftênicos	21,09	14,29
	Aromáticos	2,32	1,57
	Total	100	67,80
Oxigenados	Álcoois	3,80	1,2
	Aldeídos	3,10	0,97
	Fenóis	0	0
	Éteres	0,87	0,27
	Ésteres	12,11	3,83
	Cetonas	2,32	0,73
	Ácidos Carboxílicos	77,80	24,61
	Total	100	31,63

O produto orgânico líquido (biocombustível) obtido a partir do hidrocrackeamento do óleo de soja refinado sobre o 10%Ni/HZSM-5 é composto de hidrocarbonetos (parafínicos, insaturados, naftênicos e aromáticos) e compostos oxigenados, cujos percentuais correspondentes são 67,8% e 31,6%, respectivamente. Deve-se enfatizar que, a impregnação de níquel na estrutura zeolítica favoreceu a formação de insaturados (62,1%). Os compostos oxigenados presentes no biocombustível correspondem basicamente a ácidos carboxílicos, apresentando um teor ácido relativamente alto.

Na Figura 41 são apresentados os espectros do hidrotratamento do óleo de soja sobre os zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 com diferentes teores de níquel. A análise dos mesmos permite observar que a inserção de níquel à estrutura do HMCM-22 e a atmosfera de H₂ favorecem a conversão do óleo de soja nessas condições reacionais quando comparadas às do craqueamento. As bandas referentes aos ésteres metílicos (3008, 1742 e 1159 cm⁻¹) quase desaparecem do produto, ao passo que a banda em 1708 cm⁻¹, banda referente à carbonila de ácidos graxos, é observada. Isso evidencia a melhora na conversão do óleo de soja quando comparada ao craqueamento.

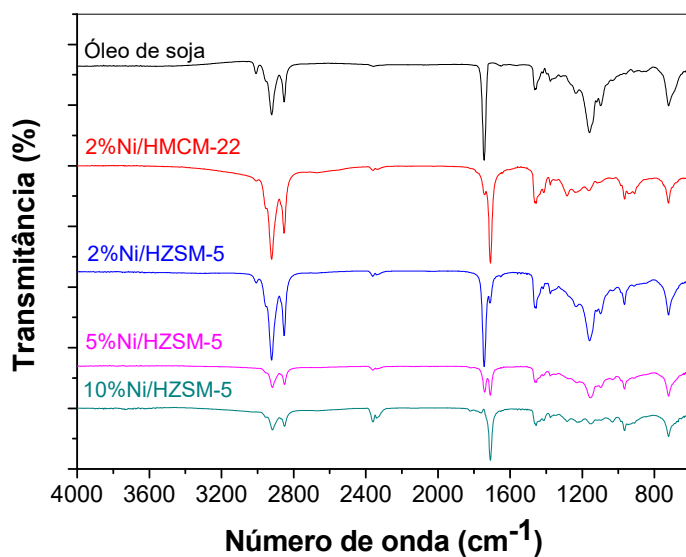


Figura 41. Espectros de infravermelho do produto obtido a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre zeólitos com diferentes teores de níquel.

Observamos que no catalisador zeolítico HZSM-5, o aumento no teor de níquel melhora o desempenho do mesmo no processo de hidrocrqueamento do óleo de soja. A decomposição do óleo de soja é melhor observada sobre o 10%Ni/H-ZSM-5. As bandas referentes aos ésteres metílicos em 3008 cm⁻¹, 1742 cm⁻¹ e 1159 cm⁻¹ desaparecem do produto obtido, evidenciando a transformação química. Uma banda em 1708 cm⁻¹ é observada.

2.4 CONCLUSÃO

A síntese dos catalisadores ácidos zeolíticos pelo método hidrotérmico com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ foi viável, apresentando as amostras parâmetros cristalinos similares aos encontrados na literatura. As amostras recém-sintetizadas foram calcinadas e, com o objetivo de eliminar o direcionador orgânico e no caso do ZSM-5, a estrutura cristalina foi mantida. Quando o catalisador foi o MCM-22, a calcinação modificou a sua estrutura cristalina, melhorando a mesma visto que, a cristalização deste só se completa após a condensação das lamelas com tratamento térmico. Esses resultados foram observados a partir da difração de raios X. Após esse processo os catalisadores foram trocados iônicamente para gerar sítios ácidos ativos, modificando a sua forma sódica para protônica.

Os estudos de simulação de craqueamento térmico e termocatalítico do OSR através da termogravimetria mostraram que os zeólitos HZSM-5 e HMCM-22 provocaram uma diminuição significativa da temperatura inicial de conversão do óleo de soja refinado. O zeólito HZSM-5 apresentou melhor desempenho no processo de craqueamento do OSR, provavelmente em decorrência da maior densidade de sítios ácidos deste catalisador quando comparado ao zeólito HMCM-22.

Ao analisar o comportamento dos catalisadores no processo do craqueamento catalítico do óleo de soja observa-se que os mesmos são ativos no processo. Quando são utilizados os catalisadores, a conversão média dos ácidos oleico, linoleico e linolênico é acima de 80%, contudo ainda são observados resíduos de óleo sem converter.

No craqueamento catalítico empregando catalisadores ácidos o HZSM-5 foi o que maior apresentou rendimento a fração líquida, sendo esse o catalisador que produziu maior fração gasolina (~21,5%). A natureza das frações obtidas está diretamente relacionada com as propriedades ácidas e básicas dos respectivos catalisadores, bem como o tamanho de partícula, área superficial, natureza da biomassa dentre outros. O principal produto da fração gasosa foi o monóxido de carbono, CO. O produto líquido orgânico (biocombustível) obtido a partir do craqueamento do óleo de soja refinado sobre o HZSM-5 foi analisado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa e foi determinada as frações dos componentes presentes no produto. Este mostrou-se eficiente no

processo de desoxigenação do óleo de soja produzindo aproximadamente 63% de hidrocarbonetos.

O processo de hidrocraqueamento de óleo de soja sobre os catalisadores ácidos apresentou efetividade na desoxigenação. Quando são utilizados os catalisadores contendo níquel suportado nos zeólitos observa-se que, a conversão média dos ácidos oleico, linoleico e linolênico é acima de 90%, atingindo um máximo de 92,6% para o 10%Ni/HZSM-5 contudo, ainda são observados resíduos de óleo sem converter. Dentre os catalisadores ácidos utilizados o que apresentou maior rendimento à fração líquida. Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa e, durante a análise, uma rampa de aquecimento foi empregada simulando as condições de uma destilação fracionada para as frações gasolina, nafta leve e querosene. Os catalisadores ácidos 2%Ni/HMCM-22 e o 2%Ni/HZSM-5 foram os que produziram maior fração gasolina. O produto líquido orgânico (biocombustível) obtido no hidrocraqueamento sobre o 10%Ni/HZSM-5 foi analisado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa e foram determinadas as frações dos componentes presentes. A introdução de níquel na estrutura do HZSM-5 tornou-o mais eficiente no processo de desoxigenação do óleo de soja, produzindo aproximadamente 67% de hidrocarbonetos.

CAPÍTULO 3 – PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS POR CRAQUEAMENTO E HIDROCRAQUEAMENTO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO SOBRE CATALISADORES BÁSICOS

3.1. INTRODUÇÃO

O craqueamento térmico e termocatalítico de óleos vegetais é um processo utilizado para produzir biocombustíveis sustentáveis, livres de nitrogênio e enxofre e com baixo teor de oxigenados. Além disso, os combustíveis obtidos a partir dessa técnica, quando queimados, tem uma emissão de CO₂ virtualmente nula, mitigando a emissão desse gás que é o principal responsável pela intensificação do efeito estufa. Catalisadores heterogêneos com caráter ácido ou básico têm mostrado eficiência nesse processo. No hidrocraqueamento de óleos vegetais, o objetivo é minimizar o teor de oxigenados no biocombustível além de também tentar reduzir a quantidade de insaturados no biocombustível através de reações de hidrogenação.

No capítulo anterior foi discutido o craqueamento e o hidrocraqueamento de óleos vegetais sobre catalisadores heterogêneos ácidos. No presente capítulo será discutida a empregabilidade de catalisadores heterogêneos básicos em ambos os processos supracitados.

É provável que o catalisador básico reaja primeiro com ácidos graxos para produzir sais metálicos, que são posteriormente decompostos em hidrocarbonetos¹⁷⁹. Konwer *et al* utilizaram carbonato de sódio como catalisador para produzir um combustível líquido a partir do craqueamento da *Mesua ferrea*, óleo de semente e as formas puras de seus ácidos graxos primários incluindo os ácidos linolênico, linoleico, oleico, palmítico e esteárico. Estudos anteriores desse grupo de pesquisa mostraram que o craqueamento *Mesua ferrea* na presença de 1% de carbonato de sódio produz um óleo preto semelhante ao petróleo bruto e que as frações podem ser adequadas para várias aplicações, incluindo gasolina e diesel¹⁰⁴. Junming *et al.*¹⁸⁰ observaram que o óleo obtido a partir do craqueamento do óleo de soja sobre os catalisadores carbonato de sódio e carbonato de potássio apresentavam baixo teor ácido e boa solubilidade ao diesel a baixa temperatura.

O óleo castor e o óleo de cozinha foram craqueados cataliticamente sobre cloreto de zinco, carbonato de sódio e óxido de cálcio. Os produtos obtidos tiveram suas propriedades físico-químicas testadas para uso como combustíveis. Óleo de mamona também foi craqueado sobre os catalisadores supracitados. Os produtos obtidos foram considerados adequados como bioquerosene enquanto os obtidos pelo craqueamento catalítico do óleo de cozinha usado foram mais adequados como biodiesel¹⁸¹.

Idem *et al* observaram nos produtos do craqueamento do óleo de canola em análises de GC-MS que o óleo residual obtido no craqueamento sobre óxido de cálcio e óxido de magnésio era compostos essencialmente por hidrocarbonetos de cadeias longas e compostos oxigenados. Esses compostos foram obtidos a partir do craqueamento primário do óleo de canola. Assim, embora o óleo de canola possa sofrer essa decomposição térmica inicial para produzir hidrocarbonetos de cadeia longa e compostos oxigenados, a decomposição subsequente (ou craqueamento secundário) das moléculas mais pesadas precisa ser inibido pela presença de locais básicos no catalisador. Assim, a inibição do craqueamento secundário é responsável pela formação de grandes quantidades de óleo residual e pequena quantidade de produtos gasosos e produto líquido orgânico¹⁸².

3.2. EXPERIMENTAL

3.2.1 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares MgAl (2:1) e ZnAl (2:1) foram preparados pelo método da coprecipitação, com razão de x ($M^{3+}/M^{2+}+M^{3+}$) variando de 0,2 a 0,33 e razão molar R (M^{2+}/M^{3+}) igual a 2¹⁸³. Quantidades estequiométricas de soluções contendo os cátions metálicos foram gotejadas a uma solução de Na₂CO₃ com vigorosa agitação por 1 hora. O pH foi mantido constante em 11, adicionando-se solução de NaOH. A suspensão resultante foi maturada sob agitação por 21h na temperatura ambiente de 23 °C. O produto foi centrifugado, filtrado, lavado com água deionizada até pH = 10, seco a 65 °C por 12 h, triturados e peneirados a 100 mesh e calcinados na faixa de temperatura de 25 °C até 150 °C, sob fluxo de nitrogênio (50 mL min⁻¹) a uma taxa de 5 °C min⁻¹ e manutenção da temperatura a 150 °C por 60 min. Em seguida, os sólidos foram aquecidos de 150 °C até 300 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ e manutenção da temperatura a 300 °C por 60 min. Por último, sob fluxo de ar sintético (50 mL min⁻¹) os sólidos foram aquecidos até 500 °C a taxa de 10 °C.min⁻¹, permanecendo por 2h. As amostras foram então resfriadas sob fluxo de ar sintético e armazenadas em dessecador.

Os hidróxidos duplos lamelares NiMgAl (3:1:1), (2:1:1), (1:2:1) e NiZnAl (2:1:1) foram preparados pelo método da coprecipitação, com razão de x ($M^{3+}/M^{2+}+M^{3+}$) variando de 0,2 a 0,33 e razão molar R (M^{2+}/M^{3+}) variando de 2 a 4. Todas as etapas realizadas foram iguais àquelas realizadas no preparo do MgAl (2:1)).

3.2.2. Caracterização dos catalisadores

As caracterizações realizadas com os catalisadores básicos foram iguais àquelas realizadas com os catalisadores ácidos, apresentando pequenas diferenças no i) DRX e ii) TPD.

- i) Os difratogramas de raios X dos catalisadores foram obtidos através do método de pó, em um equipamento Shimadzu XRD6000, empregando radiação CuK_α, sob uma tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e monocromador de grafite. O ângulo de varredura variou de 5 a 80° (2θ), com velocidade de 2° min⁻¹ e fendas de 0,5° para divergência, 0,5° para espalhamento e 0,30 mm para recepção.

- ii) Os perfis de dessorção termoprogramada de CO₂ foram obtidos através do equipamento Micromeritics Chemsorb 2720. Aproximadamente 100 mg das amostras foram pré-tratadas a 300 °C por 1 h sob vazão de hélio (30 mL min⁻¹). Em seguida a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente (25 °C) com o objetivo de remoção de possíveis espécies fisissorvidas na superfície da amostra. Após o pré-tratamento é iniciada a etapa de quimissorção sob vazão de 30 mL min⁻¹ de 10 % de CO₂ em hélio na temperatura ambiente, 25 °C, por 1 h. Depois o sistema é purgado com hélio a temperatura ambiente por 1 h (30 mL min⁻¹) e, com a finalidade de eliminar as moléculas de CO₂ fisissorvidas, a amostra passa por um tratamento térmico a 150 °C por 1 h em vazão de hélio a 30 mL min⁻¹ sendo depois resfriada até a temperatura ambiente. Após essa etapa, dá-se início à análise de dessorção termoprogramada, aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 800 °C numa taxa de 10 °C min⁻¹ em vazão de hélio (30 mL min⁻¹) e a quantidade de CO₂ dessorvido é monitorada por um detector de condutividade térmica. Os perfis de dessorção foram deconvoluídos e quantificados pela injeção de padrões de CO₂.

3.2.3. Avaliação catalítica

3.2.3.1 Simulação do craqueamento térmico e catalítico

As condições empregadas nesse processo foram iguais àquelas empregadas com os catalisadores ácidos.

3.2.3.2. Testes catalíticos em reator de leito fixo

As condições de teste catalítico para o craqueamento e hidrocrackeamento foram iguais àquelas empregadas com os catalisadores ácidos, utilizando o esquema experimental conforme mostrado na figura 21.

Os catalisadores básicos contendo níquel foram testados no hidrocrackeamento do óleo de soja. As condições reacionais foram iguais às realizadas no craqueamento, tendo como gás reacional o hidrogênio. Os produtos líquidos e gasosos foram analisados nas mesmas condições daqueles obtidos no craqueamento. Além disso, o produto líquido obtido a partir do hidrocrackeamento do

óleo de soja sobre o catalisador NiMgAl 2.1.1 foi analisado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, assim como fora realizado com aqueles obtidos no craqueamento catalítico do óleo de soja.

3.2.3.3 Caracterização pós-teste

A caracterização pós-teste aplicada aos catalisadores básicos foi a mesma empregada aos catalisadores ácidos.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Catalisadores derivados de LDHs

Os difratogramas de raios-X das amostras MgAl-LDH e ZnAl-LDH são apresentados na Figura 42.

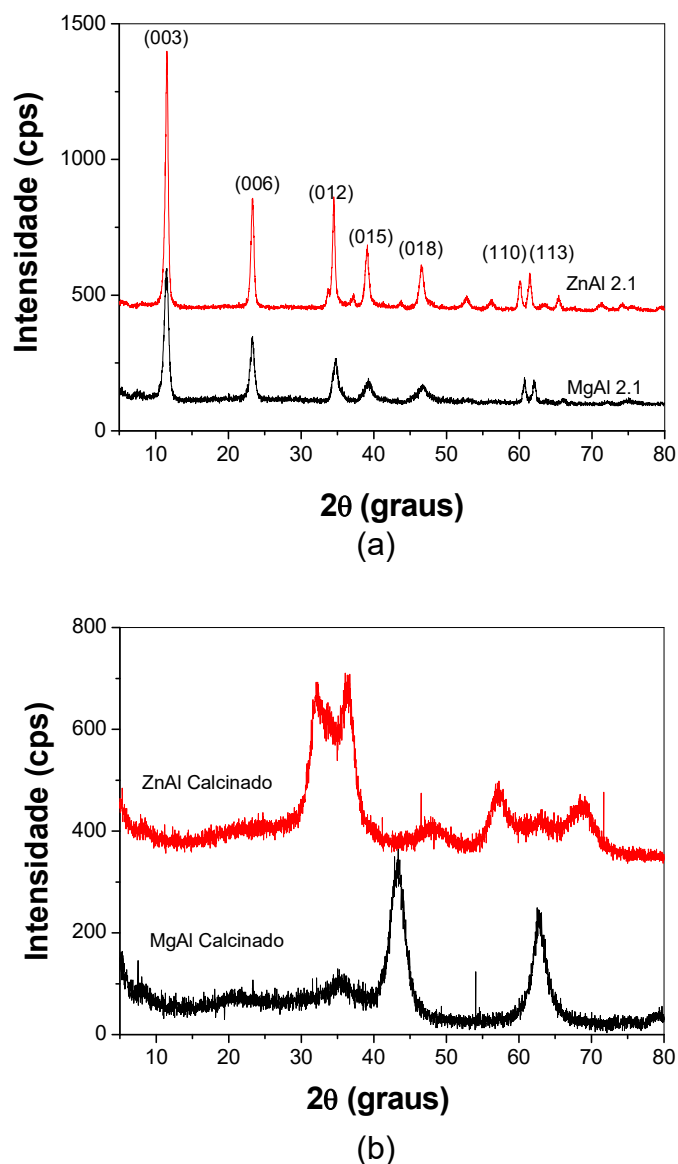


Figura 42. Difratogramas de raios-X do MgAl-LDH e ZnAl-LDH: (a) precursores e (b) calcinados.

Os difratogramas da Figura 42a exibem perfis característicos de uma fase pura correspondente a estruturas típicas de hidrotalcitas, com picos agudos e simétricos nos planos (003), (006), (110) e (113) e picos largos e assimétricos nos planos (012), (015) e (018), respectivamente. Os picos referentes aos planos (110) e (113), são bem

definidos, sugerindo boa dispersão dos íons metálicos dentro da camada hidroxilada e confirmando a presença de fase tipo hidrotalcita bem cristalizada^{184,185,186,187}.

O espaçamento basal das amostras MgAl-LDH e ZnAl-LDH foi calculado a partir do pico de difração d_{003} utilizando a Equação de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$, na qual n é um número inteiro (ordem de difração), λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) e θ o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o eixo incidente e os planos cristalinos (Tabela 23).

Tabela 23: Espaçamento basal calculados com base no pico de difração d_{003} para as amostras MgAl-LDH e ZnAl-LDH.

Amostra	Espaçamento basal (Å)
MgAl-LDH	7,69
ZnAl-LDH	7,66

O tratamento térmico com suas etapas de desidratação, desidroxilação e perda de ânion interlamelar, modifica a estrutura do hidróxido duplo lamelar e induz à formação de óxidos mistos, de forma que estes materiais, naturais ou sintéticos, são interessantes como precursores na preparação de óxidos cataliticamente ativos (Figura 42b). Portanto, a decomposição térmica controlada dos hidróxidos duplos lamelares gera os correspondentes óxidos metálicos simples e/ou óxidos metálicos mistos do tipo espinélio, $M^{2+}M^{3+}_2O_4$, a depender da temperatura de calcinação. Óxidos tipo espinélio são óxidos complexos de estrutura cúbica de face centrada, com simetria $Fd-3m$. Nesse tipo de estrutura, os íons oxigênio encontram-se densamente empacotados em planos paralelos à face dos octaedros, onde, em geral, os cátions M^{2+} estão coordenados tetraedricamente aos íons O^{2-} (Figura 43.a), enquanto os cátions M^{3+} estão coordenados octaedricamente também a íons O^{2-} . Além disso, esses óxidos apresentam propriedades básicas e boa estabilidade hidrotérmica, normalmente requeridas em catálise heterogênea^{129,141,141,188}. Em sistemas $MgAlCO_3$ calcinados até 800 °C, o único óxido obtido é o $Mg(Al)O$ (periclásio) Figura 23.b, e, há possibilidade de formação fases amorfas contendo íon alumínio.

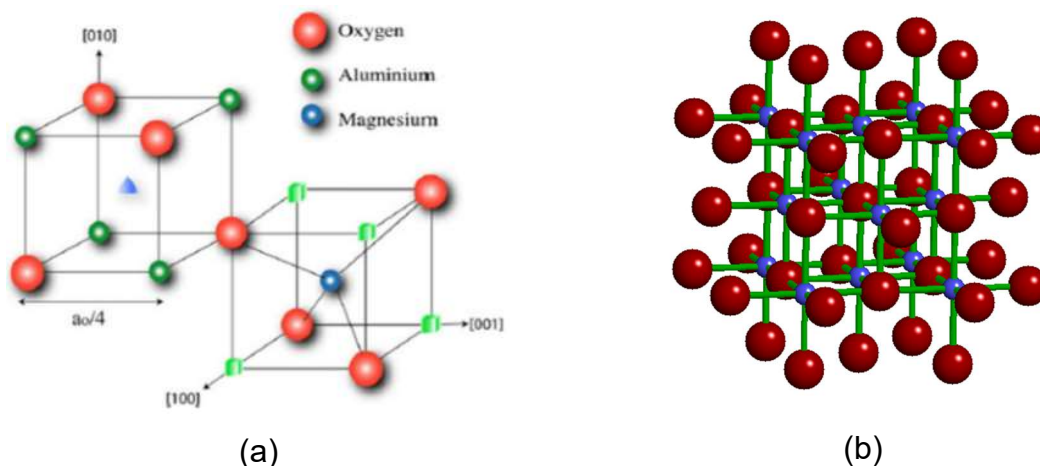
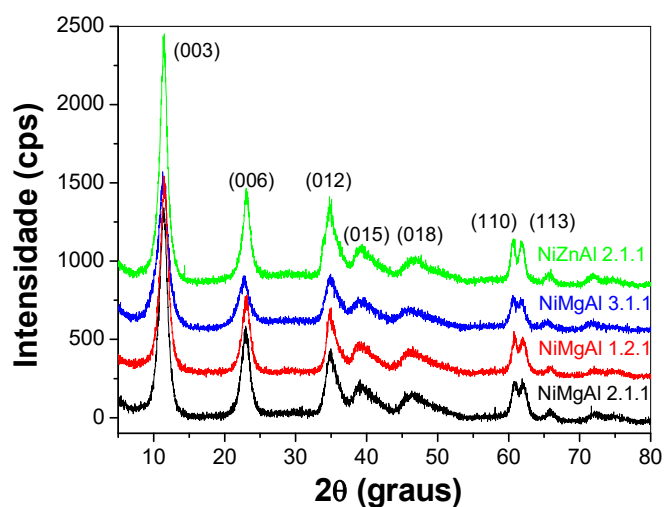


Figura 43. (a) Estrutura do espinélio MgAl₂O₄ (os íons Mg²⁺ ocupam sítios tetraédricos, enquanto os íons Al³⁺ ocupam sítios octaédricos; sítios tetraédricos desocupados são representados por triângulos (azuis) e sítios octaédricos são mostrados por cubos (verdes)¹⁸⁹. (b) Estrutura do MgO (periclásio). A estrutura cristalina é a de halita (rocksalt) e é composta de dois reticulados interpenetrantes FCC de cátion e oxigênio. Ambos os cátions e ânions estão na coordenação octaédrica (6).

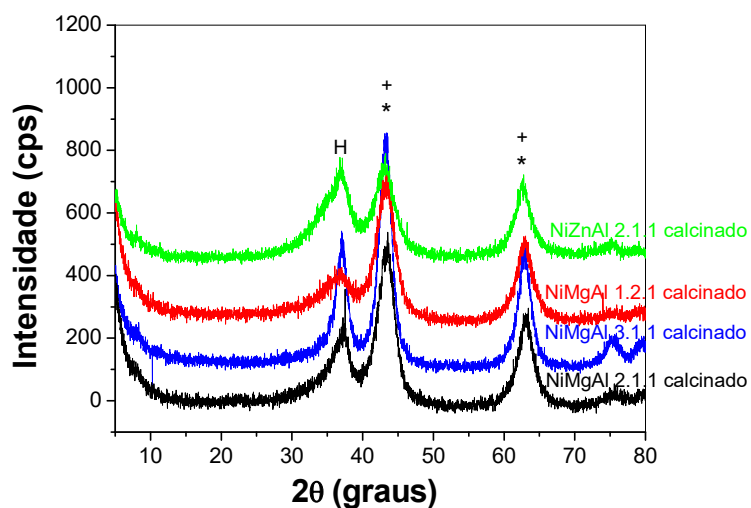
Após o tratamento térmico (calcinação) a 500 °C, os sistemas MgAl-LDH e ZnAl-LDH não apresentam os picos característicos da estrutura tipo hidrotalcita e os picos que aparecem tem índices de Miller dos planos cristalinos (200) $2\theta = 35^\circ$, 43° e 62° correspondem ao óxido de magnésio, MgO. Já o sistema ZnAl-LDH apresenta os picos e têm indicado os índices de Miller dos planos cristalinos (100), (002), (102), (110), (103) e (201) correspondentes ao óxido de zinco, ZnO.

Os difratogramas de raios-X dos hidróxidos duplos lamelares contendo níquel também exibiram picos agudos e simétricos nos planos (003), (006), (110) e (113) e picos largos e assimétricos nos planos (012), (015) e (018), característicos de estruturas típicas de compostos tipo hidrotalcitas (Figura 44).

Pode-se observar que o aumento da razão entre os cátions di e trivalente diminui a cristalinidade do material devido a densidade de carga na lamela do hidróxido duplo lamelar. O espaçamento basal para os hidróxidos duplos lamelares contendo níquel foram calculados partir do pico de difração d_{003} e os resultados são apresentados na Tabela 24. Estes também passaram pela etapa de tratamento térmico, a fim de obter os óxidos mistos, sendo estes óxidos ativos cataliticamente.



(a)



(b)

Figura 44. Difratogramas de raios-X: (a) hidróxidos duplos lamelares precursores contendo níquel; (b) óxidos contendo níquel obtida por calcinação dos hidróxidos duplos lamelares (H = hidrotalcita; + = MgO e/ou NiO; * = MgAl₂O₄ ou NiAl₂O₄).

Tabela 24. Espaçamento basal calculados com base no pico de difração d₀₀₃ para os hidróxidos duplos lamelares contendo níquel.

Amostra	Espaçamento Basal (Å)
NiMgAl 2.1.1	7,78
NiMgAl 3.1.1	7,8
NiMgAl 1.2.1	7,76
NiZnAl 2.1.1	7,74

A Figura 44b apresenta os difratogramas de raios-X dos óxidos derivados dos hidróxidos duplos lamelares contendo níquel após a calcinação.

O tratamento térmico (calcinação) destruiu a estrutura lamelar tipo hidrotalcita levando ao desaparecimento dos picos característicos desta e, proporcionou o aparecimento de novos picos com parâmetros de rede intermediários entre as fases NiO e MgO. É possível sobreposição de picos destas fases com as fases NiAl_2O_4 e MgAl_2O_4 . Estes resultados estão de acordo com dados reportados na literatura por vários autores. Os óxidos da mistura formam uma solução onde as espécies Ni^{2+} e Al^{3+} substituem o íon Mg^{2+} . Com isso ocorre a formação da estrutura tipo periclásio $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ contendo Ni, no processo de calcinação do hidróxido duplo lamelar $\text{Mg}(\text{Al})\text{Ni}$ podendo haver a coexistência da estrutura espinélica $(\text{Mg},\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ ¹⁹⁰. O DRX dos óxidos nanoestruturados obtidos da calcinação dos compostos tipo hidrotalcita contendo níquel apresentam os picos de difração em 35; 43 e 63° e representam, respectivamente, os planos (111), (200) e (220) da fase periclásio.

A Figura 45 apresenta os espectros de FTIR para o MgAl-LDH e do ZnAl-LDH . A absorção na região 3600-3500 cm^{-1} , presente em todos os compostos do tipo hidrotalcita, é atribuída à vibração da ligação de hidrogênio do grupo OH na camada tipo brucita. A banda por volta de 3000 cm^{-1} tem sido atribuída à ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o ânion interlamelar. O modo de vibração, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ é responsável por uma banda de média intensidade próxima a 1630 cm^{-1} ¹⁹¹. A intensidade dessas duas últimas depende do tipo do ânion e da quantidade de água¹²⁹.

Na região de 2000-1000 cm^{-1} existem algumas bandas relacionadas à vibração de ânions carbonato e algumas relacionadas à vibração ligação cátion – oxigênio. Na região do espectro abaixo de 1000 cm^{-1} , a banda de absorção do retículo pode ser atribuída a ligação Al–O (próximo de 560, 788 e 940 cm^{-1}) e Mg–O (próximo de 645 cm^{-1})¹⁹².

As principais bandas de absorção dos ânions são observadas entre 1800 – 1000 cm^{-1} . O ânion carbonato num ambiente simétrico (grupo pontual D_{3h}), com três bandas de absorção ativas, bem como no caso do ânion carbonato livre. Em muitos compostos tipo hidrotalcita as três bandas são observadas em 1380–1350 cm^{-1} (ν_3), 850–800 cm^{-1} (ν_2), 690-670 cm^{-1} (ν_4). De qualquer forma, a presença de uma banda próxima a 1400 cm^{-1} ou uma banda dupla na região 1400–1350 cm^{-1} têm sido atribuídas a diminuição da simetria do ânion carbonato (sítio de simetria C_{2v})¹²⁹.

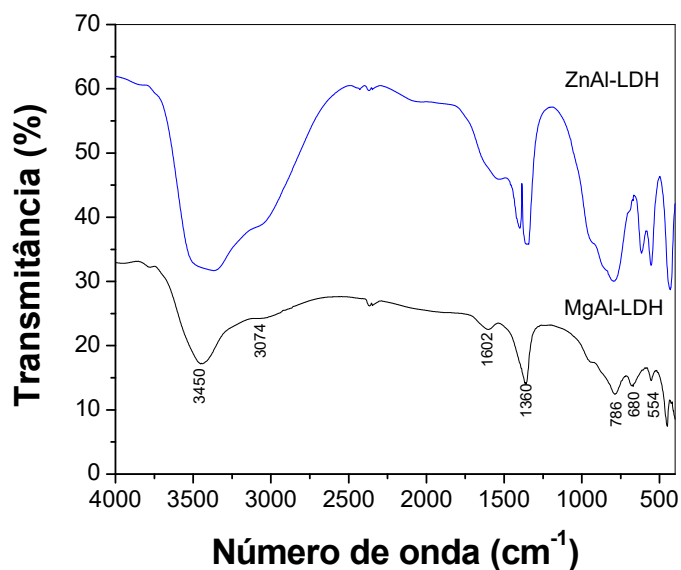


Figura 45. Espectros FTIR do MgAl-LDH e do ZnAl-LDH.

A Figura 46 apresenta os espectros de FTIR dos hidróxidos duplos lamelares contendo níquel. Os perfis dos mesmos são semelhantes àqueles LDHs MgAl e ZnAl, apresentando as absorções características desses compostos, sendo as principais em 3462 cm^{-1} (ligação de hidrogênio do grupo OH na camada brucita), em 1633 cm^{-1} (vibração referente a H_2O) e em 1363 cm^{-1} (referente ao ânion interlamelar, CO_3^{2-}).

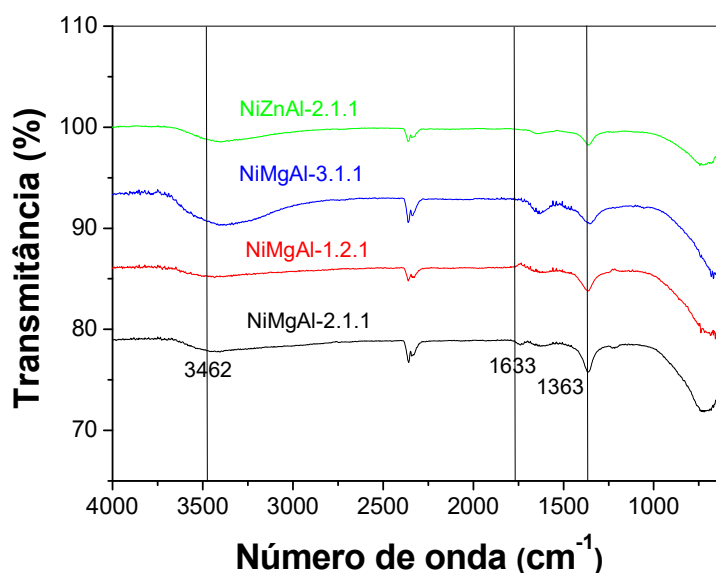


Figura 46. Espectros FTIR dos LDHs contendo níquel.

As análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG) dos MgAl-LDH e ZnAl-LDH são apresentadas Figura 47.

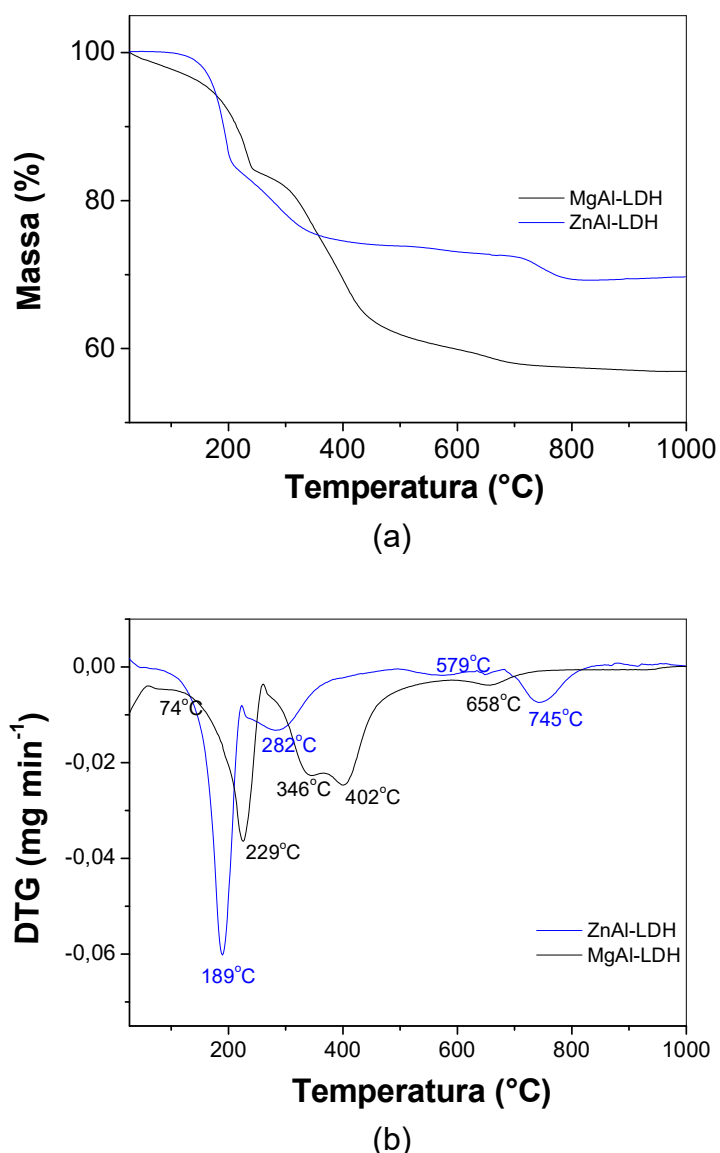


Figura 47. (a) Termogravimetria e (b) Termogravimetria derivativa das amostras MgAl-LDH e ZnAl-LDH precursores.

O comportamento térmico dos hidróxidos duplos lamelares é geralmente caracterizado por três eventos térmicos: i) O primeiro, em baixa temperatura (<200°C) correspondente à perda reversível de água interlamelar, sem colapsar a estrutura da hidrotalcita; ii) o segundo, em temperaturas entre 200 e 400°C é devido à perda de grupos hidroxilas da camada tipo brucita; e iii) em altas temperaturas, acima de 600°C, atribuída à decomposição de ânions CO_3^{2-} 193.

Essas duas transições dependem quantitativamente e qualitativamente de muitos fatores, tais como: razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, tipos de ânions, tratamento em baixa temperatura (hidratação, secagem etc.). Para amostras contendo Al, a primeira faixa

transição ocorre de 97 °C a 297 °C (tipicamente, $T_{\max} = 273$ °C para MgAlCO_3) e a segunda de 347 °C a 477 °C; além disso, ambos estágios podem acontecer em duas etapas. Por exemplo, com o MgAlCO_3 , dois picos são observados em baixa temperatura ($T_{\max} = 210$ °C e 260 °C). Isso tem sido correlacionado com a presença de dois tipos diferentes de água interlamelar, correspondente a duas perdas de massa¹²⁹.

A quantificação das perdas de massa é apresentada na Tabela 6. Os resultados apresentados na Tabela 25 corroboram aqueles apresentados na literatura, que descreve os dois primeiros eventos de perda de massa estão associados à perda de água fisissorvida e água interlamelar, totalizando 16,3% para o MgAl-LDH e 16,19% para o ZnAl-LDH. O ZnAl-LDH não apresenta perda de massa relacionada à água fisissorvida. A quantidade de água em um hidróxido duplo lamelar depende da relação $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ (Tabela 25). Quanto maior essa relação, menor a quantidade de água na estrutura do hidróxido duplo lamelar. Essas perdas de massa são reversíveis, não comprometendo a estrutura LDH¹²⁹.

Tabela 25. Perdas de massa com respectivos máximos de temperatura para os LDHs.

Amostra	Tm (°C)	Perda de massa (%)	Atribuição
MgAl	74	2,16	Água fisissorvida
	229	14,1	Água interlamelar
	346 / 402	23,6	Desidroxilação / descarbonatação
	658	2,52	Decomposição de carbonatos estáveis
ZnAl	189	16,19	Água interlamelar
	282	11,9	Desidroxilação
	579	1,75	Descarbonatação
	745	4,6	Decomposição de carbonatos estáveis

Na faixa de temperatura 200 °C e 400 °C ocorrem perdas de massa relacionadas à desidroxilação e a decomposição parcial do ânion interlamelar, CO_3^{2-} . O catalisador MgAl-LDH apresenta dois picos superpostos, evidenciando a decomposição de ambas as espécies supracitadas. Para o composto contendo zinco, a perda de massa relativa a estes processos ocorre em temperatura mais baixa, mas num pico largo que pode ser deconvoluído como o somatório dos dois processos. Isto sugere que os hidroxicarbonatos de zinco são menos estáveis¹⁹⁴. Esse

comportamento pode ser atribuído ao valor da relação $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,53$, porque a densidade de cargas da lamela diminui o espaçamento interlamelar diminuindo a interação com os íons carbonato. Também não se pode descartar a possibilidade de formação de fases amorfas de hidroxicarbonatos.

Os hidróxidos duplos lamelares contendo níquel também foram analisados termicamente por termogravimetria e termogravimetria derivativa, Figura 48. Foram observadas as perdas de massa características desses compostos, atribuídas às perdas de água fisissorvida e interlamelar, à desidroxilação das camadas tipo brucita do composto tipo hidrotalcita e à decomposição do ânion carbonato. Essas perdas são apresentadas na Tabela 26¹⁹³.

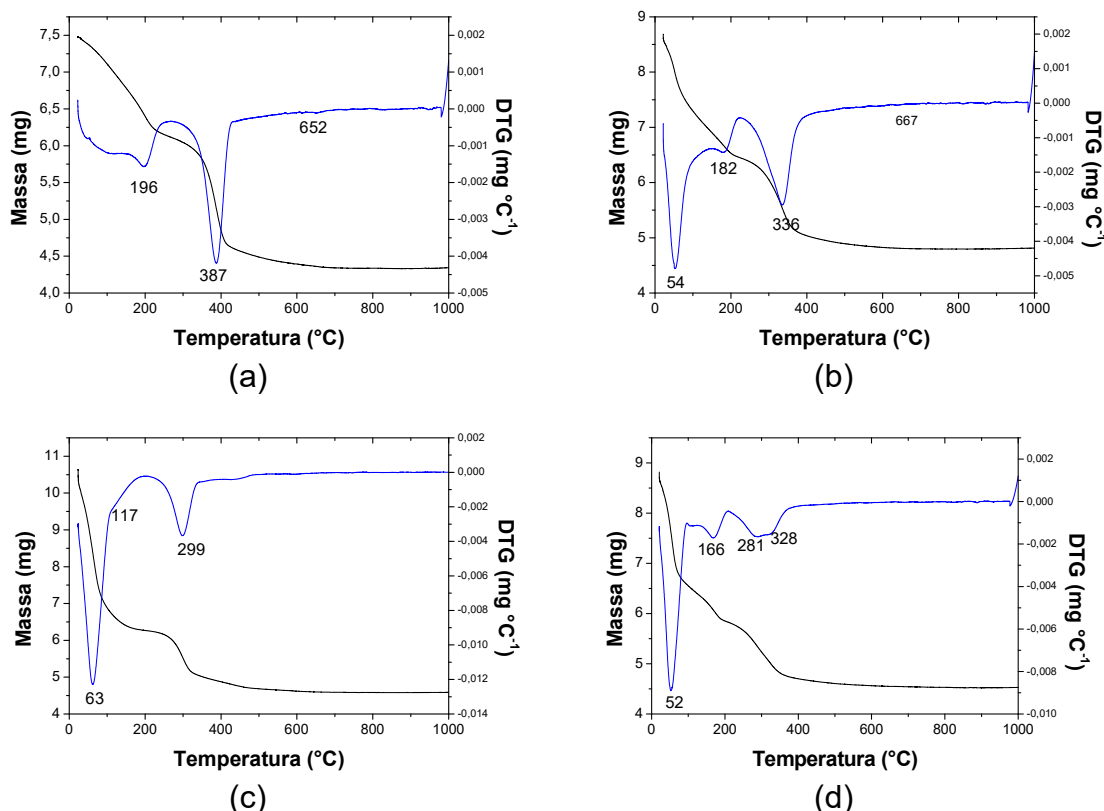


Figura 48: Termogravimetria das amostras contendo níquel: (a) NiMgAl-LDH (1.2.1); (b) NiMgAl-LDH (2.1.1); (c) NiMgAl-LDH (3.1.1) e (d) NiZnAl-LDH (2.1.1) precursores.

Tabela 26: Perdas de massa com faixas de temperatura para os LDHs contendo níquel.

Amostra	Região de temperatura (T°C)	Perda de massa (%)	Atribuições
---------	-----------------------------	--------------------	-------------

NiMgAl 1.2.1	196	19,39	Água fisissorvida /interlamelar
	387	34,51	Desidroxilação / decarbonatação
	652	7,26	Decomposição de carbonatos estáveis
NiMgAl 2.1.1	57	15,55	Água fisissorvida
	182	15,34	Água interlamelar
	336	26,77	Desidroxilação
	667	6,84	Decomposição de carbonatos estáveis
NiMgAl 3.1.1	63	38,44	Água fisissorvida
	117	22,86	Água interlamelar
	299	12,86	Desidroxilação
	425	1,29	Decomposição de carbonatos estáveis
NiZnAl 2.1.1	52	28,51	Água fisissorvida
	166	16,09	Água interlamelar
	281	23,15	Desidroxilação
	328	5,64	Decarbonatação

A análise dos dados termogravimétricos mostra que a perda de massa correspondente a água fisissorvida e água da região interlamelar para os hidróxidos duplos lamelares contendo níquel é maior que aquelas nos quais o referido metal não está presente. Esse fato pode ser explicado pela diminuição do valor de x ($M^{3+}/M^{2+} + M^{3+}$) que, quando ocorre, causa um aumento na quantidade de água na região interlamelar.

O tratamento térmico com suas etapas de desidratação, desidroxilação e perda de ânion interlamelar modifica a estrutura do LDH e induz à formação de óxidos mistos, de forma que estes materiais, naturais ou sintéticos, são interessantes como percussores na preparação de óxidos ativos cataliticamente. A estabilidade térmica de um é pouco influenciada pelas espécies de cátions constituintes da lamela, entretanto a densidade das cargas na lamela pode ter influência na decomposição, devido ao aumento da interação eletrostática entre as lamelas e os ânions presente. Portanto, a decomposição térmica controlada dos LDHs gera os correspondentes óxidos metálicos e óxidos mistos metálicos, com propriedades básicas, dispersos, não estequiométricos, e com boa estabilidade hidrotérmica, normalmente requeridas em catálise heterogênea^{129,141141}.

Os resultados de análise elementar por espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDX) são apresentados na tabela 27.

Tabela 27. Análise elementar por EDX dos óxidos formados a partir dos precursores LDH.

Amostra	Componente	Teor (%)	Razão molar M ²⁺ :Al	Razão molar M ³⁺ /(M ²⁺ +M ³⁺)
MgAl calcinado	MgO	59,6	3,18	0,35
	Al ₂ O ₃	39,3		
	SiO ₂	0,7		
	Na ₂ O	0,4		
ZnAl calcinado	ZnO	58,5	1,78	0,53
	Al ₂ O ₃	41,1		
	SiO ₂	0,3		
	Na ₂ O	0,1		

A análise por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) do catalisador MgAl-LDH resultou em teores de 59,6% de Mg e 39,3% de Al com razão molar Mg/Al = 3,18 e razão molar. Para o óxido catalisador ZnAl-LDH obteve-se 31,2% de O; 47 de Zn e 21,8 de Al com relação M/Al = 1,78.

Os resultados de análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) para os óxidos obtidos a partir dos HDLs contendo níquel na Tabela 28.

Tabela 28. Análise elementar por EDX dos óxidos formados a partir dos LDH contendo níquel.

Amostra	Componente	Teor (%)	Razões molares		
			Ni/Al	Mg/Al	(Ni+Mg)/Al
NiMgAl 1.2.1	NiO	25,7	1,24	5,31	6,54
	MgO	59,6			
	Al ₂ O ₃	14,2			
NiMgAl 2.1.1	NiO	61,9	3,04	2,14	5,18
	MgO	23,6			
	Al ₂ O ₃	13,9			
NiMgAl 3.1.1	NiO	83,9	12,4	1,83	14,2
	MgO	6,7			
	Al ₂ O ₃	9,3			
NiZnAl 2.1.1	NiO	62,7	5,83	2,46	8,30
	ZnO	28,9			
	Al ₂ O ₃	7,3			

¹ Razões molares Zn/Al e (Ni+Zn)/Al, respectivamente.

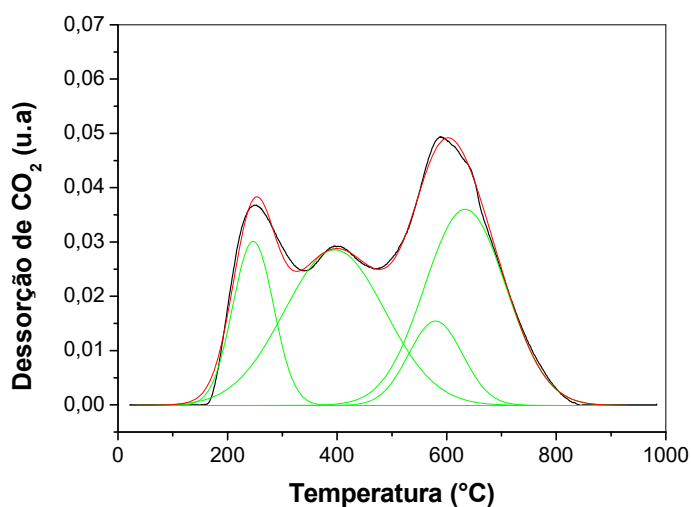
A atividade de um catalisador pode ser relacionada com o número e força dos sítios básicos. Os óxidos originados a partir da decomposição térmica dos LDHs apresentam diferentes tipos de sítios básicos: i) sítios básicos fracos (atribuídos a grupos OH⁻); ii) sítios básicos moderados (atribuídos aos pares M-O) e iii) sítios básicos fortes (atribuídos aos íons O²⁻ ou em decorrência de decarbonatação)¹⁹⁵.

Além disso, fatores como a natureza do ligante, a carga, o raio iônico metálico, o caráter da ligação metal-oxigênio e o preenchimento dos orbitais *d*, são determinantes na basicidade dos óxidos mistos¹⁹⁶.

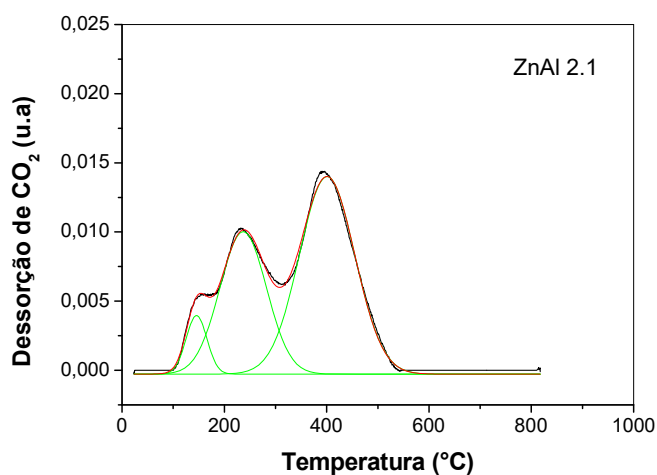
Visando investigar a relação entre a basicidade dos óxidos mistos formados por decomposição térmica dos precursores hidróxidos duplos lamelares MgAl-LDH e ZnAl-LDH e a capacidade de adsorção de CO₂, foram realizados experimentos de dessorção termoprogramada de CO₂ (TPD-CO₂), cujos perfis são mostrados na Figura 49.

Os perfis de dessorção apresentados na Figura 49 são devidos à presença de sítios básicos de diferentes forças. Dividindo-se os perfis de dessorção de CO₂ em três faixas de temperatura: i) da temperatura ambiente até 200 °C; ii) de 200 a 400 °C; e iii) em temperaturas maiores que 400 °C e associando-os aos efeitos de forças atuantes nas estruturas, podem-se caracterizar qualitativamente os materiais obtidos, conforme exposto na Tabela 29. Picos de dessorção abaixo de 200 °C podem ser atribuídos a sítios básicos fracos e estes são observados apenas nos óxidos derivados do ZnAl-LDH. Estes sítios são atribuídos à presença de hidroxilas adsorvidas na superfície desse catalisador, podendo originar espécies bicarbonato (HCO₃⁻).

Picos de dessorção apresentados em temperaturas mais elevadas (200 – 400 °C) podem ser atribuídos a sítios de força básica moderada e, ambos os óxidos mistos derivados apresentam, como pode ser verificado na Figura 49. Estes picos são atribuídos à ligação M – O, como, por exemplo, Al³⁺ – O²⁻. Finalmente são apresentados picos de dessorção a temperaturas muito elevadas (T > 400 °C). Esses picos largos são atribuídos a sítios de Lewis de força básica muito forte, correspondente à presença de íons O²⁻^{195,196}.



(a)



(b)

Figura 49. Perfis de dessorção de CO_2 nos óxidos formados por decomposição térmica dos LDHs: (a) MgAl e (b) ZnAl

Os resultados indicam que os óxidos mistos resultantes da decomposição térmica do MgAl-LDH têm maior densidade de sítios básicos que aquele resultante da decomposição do ZnAl-LDH. Estes resultados concordam com as relações carga/raio dos metais apresentados nos óxidos derivados dos LDHs e indicam que a substituição total do Mg por Zn nos LDHs diminui a basicidade dos óxidos formados¹⁹⁷.

Tabela 29. Análise quantitativa dos perfis de TPD- CO_2 para os óxidos derivados do MgAl-LDH e ZnAl-LDH.

Amostra	T (°C)	Sítios básicos (mmol.g ⁻¹)	Densidade total de sítios básicos (mmol.g ⁻¹)
MgAl Calcinado	246,8	7,31 (15,6%)	46,81
	395,6	17,12 (36,6%)	
	579,7	4,97 (10,6%)	
	633,8	17,41 (37,2%)	
ZnAl Calcinado	145,6	0,56 (6,5%)	8,60
	236,8	3,04 (35,6%)	
	400,9	5,00 (58,1)	

Assim como foi feito com os catalisadores MgAl-LDH e ZnAl-LDH, a dessorção termoprogramada de CO₂ (TPD-CO₂) foi empregada com os óxidos derivados dos compostos tipo hidrotalcita contendo níquel com a finalidade de obter informações relacionadas ao número e à força dos sítios básicos deles. Os perfis de dessorção de CO₂ para estes materiais são mostrados na Figura 50.

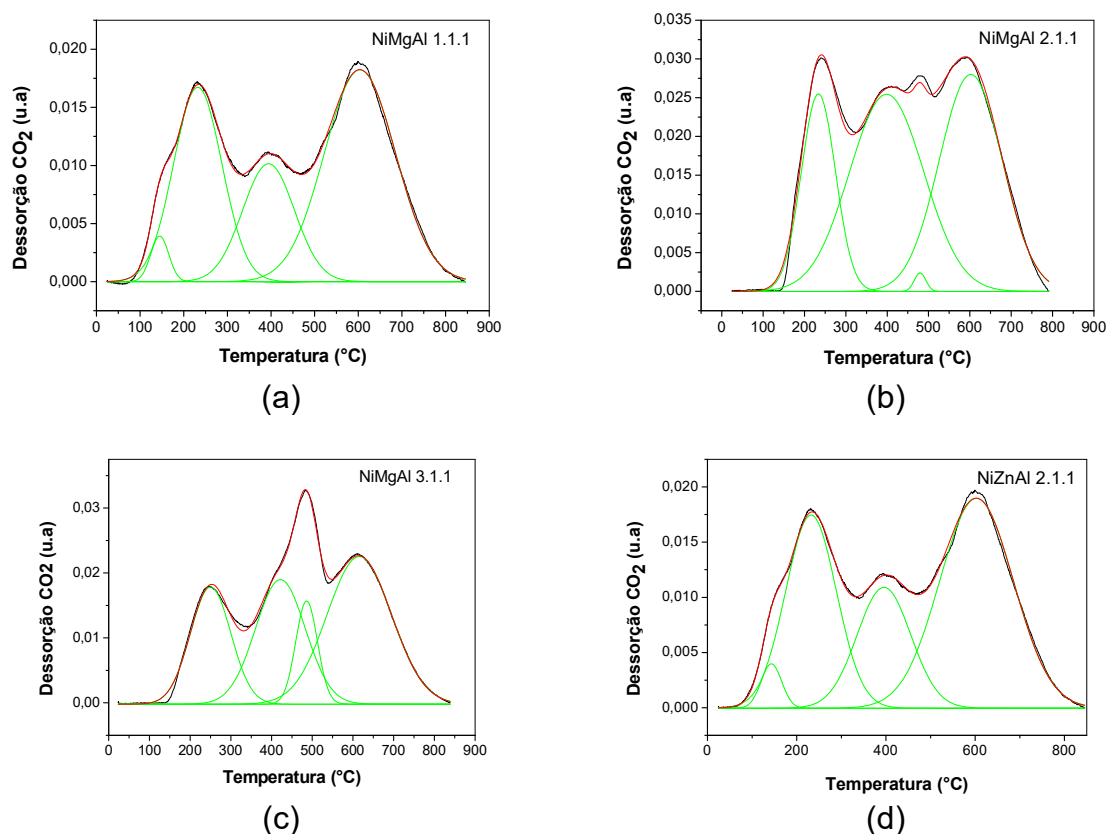


Figura 50. Perfis de dessorção de CO₂ nos óxidos formados por decomposição térmica dos LDHs: (a) NiMgAl.1.2.1; (b) NiMgAl.2.1.1; (c) NiMgAl.3.1.1 e (d) NiZnAl.2.1.1.

Os perfis de dessorção de CO₂ apresentados na figura 50 são decorrentes da presença de sítios ativos básico presentes na superfície dos óxidos derivados dos hidróxidos duplos lamelares contendo níquel (Tabela 30).

Tabela 30. Análise quantitativa dos perfis de TPD-CO₂.

Amostra	T (°C)	Sítios básicos (mmol.g⁻¹)	Densidade total de sítios básicos (mmol.g⁻¹)
NiMgAl 1.2.1 Calcinado	145	0,523 (2,6%)	20,1
	232	6,019 (29,9%)	
	394	3,912 (19,5%)	
	603	9,652 (48,01%)	
NiMgAl 2.1.1 Calcinado	234	6,840 (19,2%)	35,7
	400	14,845 (41,6%)	
	480	0,216 (0,6%)	
	602	13,824 (38,7%)	
NiMgAl 3.1.1 Calcinado	249	5,638 (20,5%)	27,5
	422	7,810 (28,4%)	
	485	2,720 (9,9%)	
	616	11,371 (41,3%)	
NiZnAl 2.1.1 Calcinado	143	0,597 (2,8%)	21,5
	232	6,454 (30,01%)	
	395	4,273 (19,9%)	
	603	10,188 (47,4%)	

O processo de tratamento térmico dos compostos tipo hidrotalcita leva à formação de uma mistura de óxidos dispersos, como fora citado anteriormente. Também fora citado que os óxidos formados apresentam diferentes tipos de sítios básicos: sítios fracos, relacionados aos grupos OH⁻; moderados, relacionados à ligação metal – oxigênio, M – O e; fortes de Lewis, relacionados aos íons óxidos O²⁻. A determinação da força desses sítios, assim como, sua distribuição na superfície dos catalisadores, são requisitos necessários para o entendimento do comportamento destes num processo catalítico. A basicidade depende da natureza do óxido e depende da relação carga/raio dos íons metálicos. Outros fatores que influenciam o caráter da ligação metal-oxigênio são o número de coordenação, o preenchimento dos orbitais d e a natureza de outros ligantes.

A introdução de níquel à estrutura dos compostos tipo hidrotalcita altera a basicidade dos mesmos. Com base nos resultados apresentados constatou-se que nos óxidos derivados onde o níquel está em menor quantidade ou quando o magnésio foi totalmente substituído, estes apresentam sítios básicos fracos, sítios atribuídos à

adsorção do CO_2 em grupos hidroxila presentes na superfície dos mesmos formando um íon hidrocarbonil superficial. Além disso, são constatados sítios moderados e fortes nas estruturas desses materiais. Esses últimos são atribuídos à ligação $\text{M} - \text{O}$ e aos íons óxidos presentes na superfície dos mesmos. É observado que o aumento da quantidade de níquel na estrutura do catalisador eleva a densidade de sítios básicos contudo, quando esse aumento é elevado volta a ocorrer uma diminuição na basicidade dos catalisadores. A substituição isomórfica do magnésio pelo níquel leva a essa diminuição porque em óxidos derivados de compostos do tipo hidrotalcita a quantidade de MgO está, em geral, diretamente relacionada às propriedades básicas. Esses últimos tipos de sítios levam a formação de carbonatos mono e bidentados na estrutura do catalisador^{129,198}.

A Figura 51 apresenta as isotermas de adsorção dos óxidos derivados dos LDHs e a distribuição de poros.

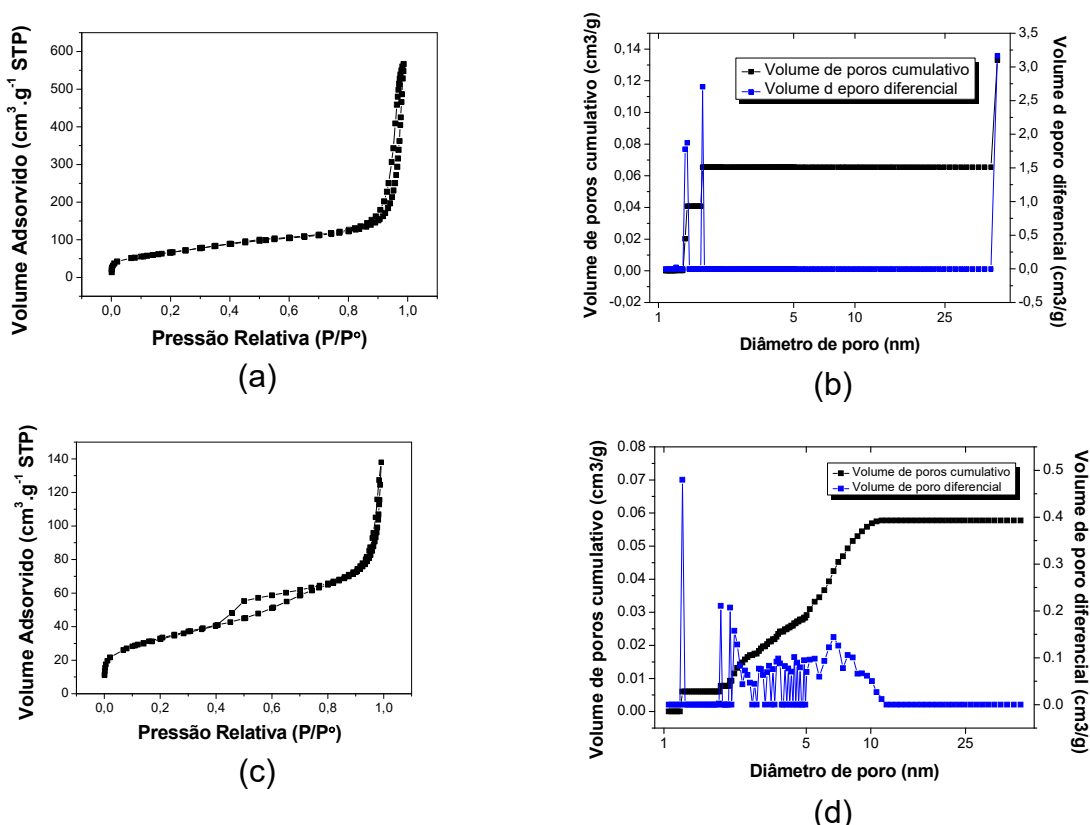


Figura 51. (a) Isotherma de adsorção de N_2 para os óxidos derivados do MgAl-LDHs; (b) distribuição de poros nos óxidos derivados do MgAl-LDH; (c) Isotherma de adsorção de N_2 para os óxidos derivados do ZnAl-LDH e (d) distribuição de poros para os derivados do ZnAl-LDH.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde^{169,199}.

O material MgAl calcinado apresentou isoterma do tipo II de acordo com a classificação da IUPAC¹⁶⁹, característica de sólidos não porosos ou macroporosos. No entanto, a análise da curva de distribuição de tamanhos de poros obtida pelo método NLDFT (Figura 51.b) mostra a presença significativa de microporos, com uma contribuição de mesoporos secundários apenas em altas pressões relativas P/P_0 . É importante ressaltar que os métodos t-plot e BJH, tradicionalmente empregados para determinar os volumes de microporos e mesoporos, respectivamente, falham neste caso.

Os valores de área superficial (S_{BET}) e volume de poros, calculados a partir das isotermas de adsorção de N_2 dos óxidos derivados dos LDHs MgAl e ZnAl são apresentados Tabela 31.

Tabela 31. Propriedades texturais dos óxidos derivados dos LDHs.

Método	Propriedade textural	Amostra	
		MgAl	ZnAl
BET	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	240	116
	S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	0	123
t-plot	$S_{Externa}$ ($m^2.g^{-1}$)	243	111
	V_{micro} ($cm^3.g^{-1}$)	0	0,0027
BJH	V_{meso} ($cm^3.g^{-1}$)	0,8913	0,2331
	D_{meso} (nm)	14,2	7,45
NLDFT	V_{micro} ($cm^3.g^{-1}$)	0,0655	0,0077
	V_{meso} ($cm^3.g^{-1}$)	0,0676	0,0502

Essa descrição é própria para materiais mesoporosos²⁰⁰. Durante o processo de calcinação dos hidróxidos duplos lamelares o ânion carbonato, CO_3^{2-} , é decomposto formando dióxido de carbono, CO_2 . Este escape do material através de orifícios na superfície do cristal, que aparecem como pequenas crateras espaçadas regularmente. Este mecanismo de decomposição, conhecido como cratera, explica a presença de canais cilíndricos nas amostras calcinadas, que antes do tratamento térmico consistiam em quantidades consideráveis de CO_3^{2-} introduzidas como ânion compensador de carga²⁰¹. Essa teoria de crateras é ainda suportada por medições de

volume de poros de N₂ e áreas de superfície calculadas a partir desses dados. Com isso, o mecanismo de cratera da decomposição térmica dos hidróxidos duplos lamelares, resulta no aparecimento de pequenos poros no material calcinado. A água e o CO₂ formados escapam do espaço interlamelar e aumentam os valores de área BET das amostras^{201,202}.

Os óxidos derivados dos compostos tipo hidrotalcita (Mg(Al)O_x e Zn(Al)O_x) apresentam grande área superficial quando comparados com seus precursores. Este aumento na área superficial após a calcinação se correlaciona com uma diminuição no diâmetro médio dos poros e um aumento nos valores de volume dos poros.

Aos materiais Ni-LDH calcinados também foi realizada análise de propriedades texturais (Figura 52). Também foram calculados os valores de área superficial e volume de poros a partir de isotermas de adsorção de N₂ para os óxidos derivados dos hidróxidos duplos lamelares contendo o cátion metálico Ni²⁺. Os valores de área superficial (S_{BET}) e volume de poros, calculados a partir das isotermas de adsorção de N₂ dos óxidos derivados dos LDHs contendo Ni²⁺ são apresentados na Tabela 32.

Os materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares contendo níquel apresentam isotermas do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC, característica de sólidos mesoporosos¹⁶⁹.

A análise dos resultados da área superficial mostra que a adição de níquel na estrutura dos compostos tipo hidrotalcita, conseqüentemente também nos óxidos mistos derivados, provocou decréscimo na área superficial quando comparados aos óxidos derivados do MgAl-LDH. Essa diferença pode ser atribuída a provável existência de fases laterais formadas durante a calcinação. Percebe-se também que o aumento contínuo de Ni²⁺ na estrutura do material leva a um acréscimo da área superficial. A inserção de Ni²⁺ na estrutura do composto hidrotalcita contendo zinco aumenta o volume e diâmetro de mesoporos do material. O catalisador NiZnAl apresentou poros mais largos, enquanto os catalisadores NiMgAl apresentaram poros de raio menor.

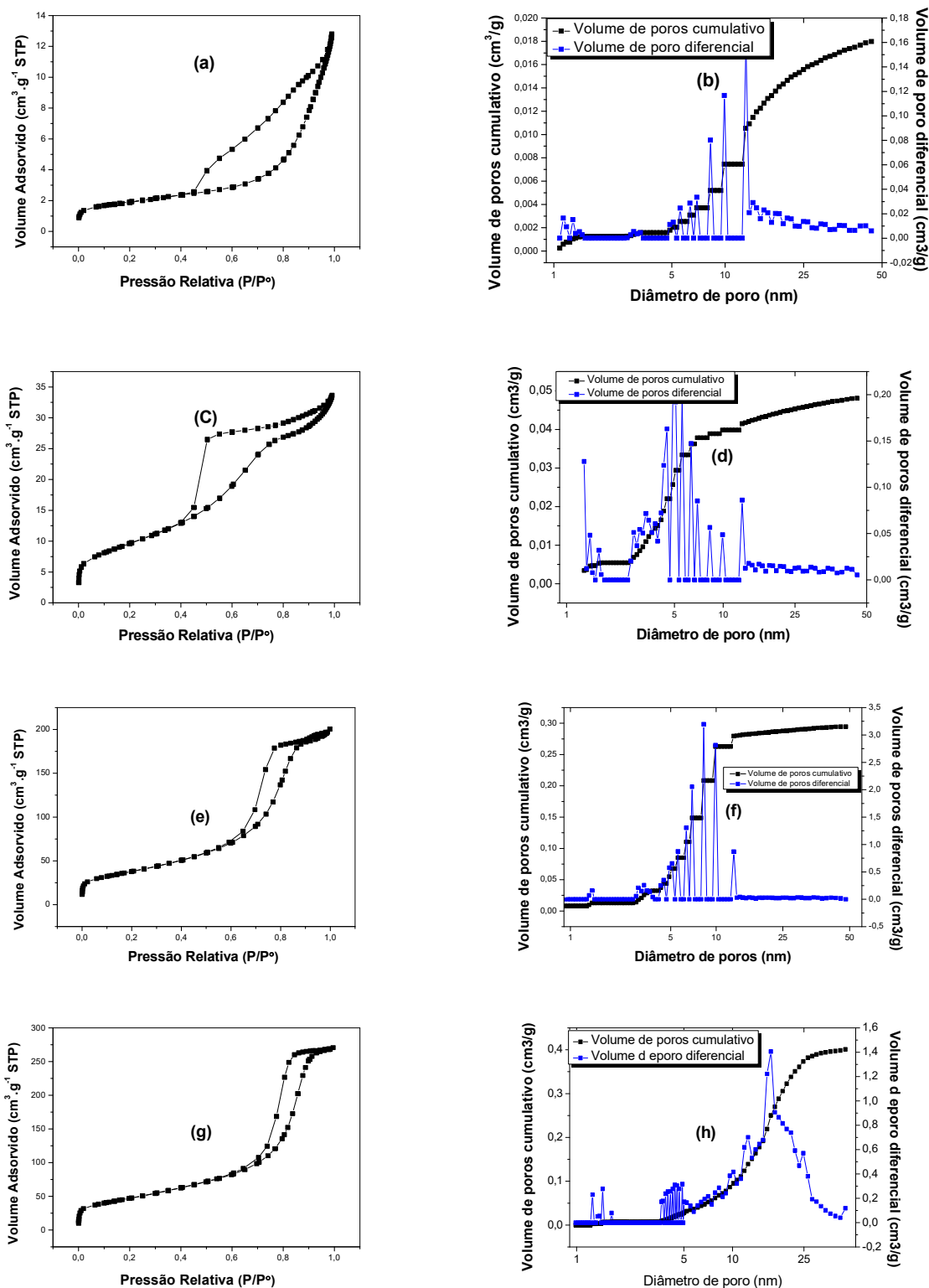


Figura 52. Isotherma de adsorção de N_2 para os óxidos derivados dos LDHs: (a) NiMgAl 1.2.1-LDH; (b) distribuição de poros nos óxidos derivados do NiMgAl 1.2.1 – LDH; (c) NiMgAl 2.1.1-LDH; (d) distribuição de poros nos óxidos derivados do NiMgAl 2.1.1 – LDH; (e) NiMgAl 3.1.1-LDH; (f) distribuição de poros nos óxidos derivados do NiMgAl 3.1.1; (g) NiZnAl 2.1.1-LDH e (h) distribuição de poros para os derivados do NiZnAl 2.1.1

Tabela 32. Propriedades texturais dos óxidos derivados dos LDHs contendo Ni.

Método	Propriedade textural	Amostra			
		NiMgAl 1.2.1	NiMgAl 2.1.1	NiMgAl 3.1.1	NiZnAl 2.1.1
BET	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	6,7	34	135	168
t-plot	S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	1,5	33,5	12,36	4,8
	$S_{Externa}$ ($m^2.g^{-1}$)	5,1	33,5	122,2	155
	V_{micro} ($cm^3.g^{-1}$)	0,000689	0,000206	0,005021	0,0027
BJH	V_{meso} ($cm^3.g^{-1}$)	0,02	0,0535	0,3134	0,4229
	D_{meso} (nm)	6,7	4.074	6,68	7,8
NLDFT	V_{micro} ($cm^3.g^{-1}$)	0,001256	0,0054	0,01293	0,00761
	V_{meso} ($cm^3.g^{-1}$)	0,01672	0,0428	0,2817	0,3932

Visando determinar a natureza do níquel nos óxidos derivados dos hidróxidos duplos lamelares, foram realizadas análises de redução termoprogramada. Os picos de redução termoprogramada contém informações relacionadas às interações entre o metal e o suporte e o estado de oxidação mediante ao deslocamento dos picos. Para picos de redução acontecendo em temperaturas baixas, a interpretação de tal fato é que há uma fraca interação da fase ativa do catalisador com um determinado suporte. Contudo, quando os picos de redução ocorrem em temperaturas elevadas, há uma indicação de que a redução da fase ativa esteja fortemente ligada ao suporte ou ainda a existência de fases ternárias. Para as amostras com diferentes teores de níquel (Figura 53) foi observada a presença de picos de redução na faixa de 328 °C à 847 °C. Esses picos correspondem à redução de íons níquel dispersos na fase tipo periclásio NiO, o qual estão de acordo com os padrões de DRX, onde foi observada a presença de NiO. Os picos em temperaturas mais baixas são atribuídos ao NiO segregado não estequiométrico. Com o aumento da quantidade de níquel na estrutura do catalisador, o primeiro pico de redução é deslocado para temperaturas mais baixas. Também foi observado que, o aumento do consumo de H₂ aumentou com o aumento da quantidade de níquel. Isso evidencia que a temperatura de redução e a intensidade dos picos são diretamente proporcionais à quantidade de níquel no catalisador. Picos de dessorção em temperaturas mais baixas podem ser atribuídos à redução de íons Ni²⁺ dispersos na fase NiO²⁰³.

Na Tabela 33 são apresentados os valores referentes ao consumo nominal e experimental de H₂ nos catalisadores. A diferença entre os valores nominais e os valores experimentais pode ser atribuída a coexistência de outras fases juntas ao do NiO (Al₂O₃ amorfo e o ZnO).

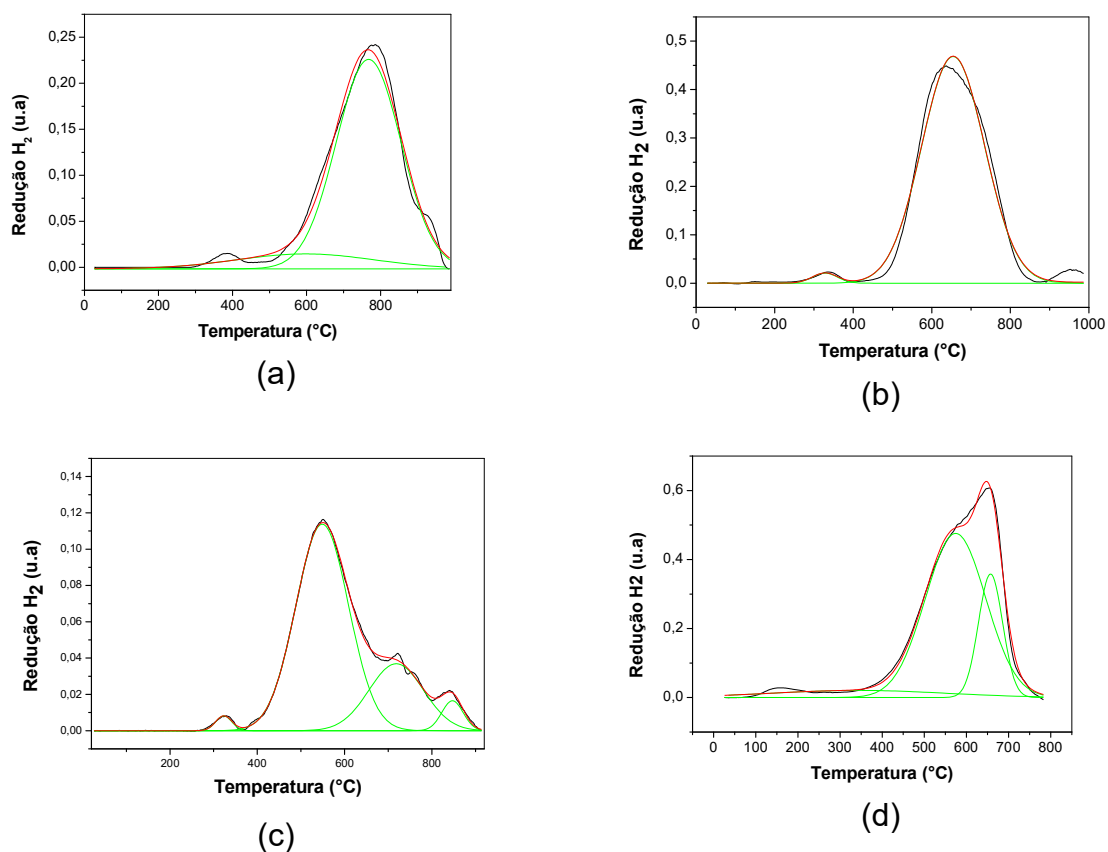


Figura 53. Perfis de redução dos catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares contendo níquel: (a) NiMgAl 1.2.1; (b) NiMgAl 2.1.1; (c) NiMgAl 3.1.1 e (d) NiZnAl 2.1.1.

Tabela 33. Consumo nominal e experimental dos catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares contendo níquel.

Amostra	Temperatura (°C)	n H ₂ (mmol)	Consumo H ₂ (mol g ⁻¹)	
			Experimental	Nominal
NiMgAl 1.2.1	597,1	$2,37 \times 10^{-1}$	$1,81 \times 10^{-2}$	$8,30 \times 10^{-3}$
	767,7	1,57		
NiMgAl 2.1.1	328	$5,25 \times 10^{-2}$	$3,01 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-2}$
	654,34	2,96		
NiMgAl 3.1.1	323,13	$1,19 \times 10^{-2}$	$7,70 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-2}$
	548,83	$5,43 \times 10^{-1}$		
	718,34	$1,82 \times 10^{-1}$		
NiZnAl 2.1.1	847,16	$3,20 \times 10^{-2}$	$3,84 \times 10^{-2}$	$3,56 \times 10^{-3}$
	342,87	$3,38 \times 10^{-1}$		
	574,28	2,69		
	657,14	$8,14 \times 10^{-1}$		

3.3.2. Simulação de craqueamento termocatalítico usando análise termogravimétrica

Nesse momento, a capacidade de craqueamento do óleo de soja refinado sobre os óxidos obtidos a partir da calcinação dos hidróxidos duplos lamelares MgAl-LDH e ZnAl-LDH foi avaliada usando os resultados de termogravimetria, numa faixa de temperatura entre 30 e 700 °C, em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de gás de 100 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Os óleos e gorduras são constituídos por aproximadamente 95% de triacilgliceróis e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis. A obtenção do óleo vegetal bruto é feita por métodos físicos e químicos sobre as sementes oleaginosas usando um solvente como extrator e prensagem. A remoção das impurezas, que são prejudiciais à qualidade e estabilidade do produto, é feita pelo processo de refino que envolve a remoção do solvente, a degomagem, o branqueamento, a desacidificação e a desodorização²⁰⁴. Nas últimas décadas a utilização de técnicas termoanalíticas tem sido satisfatória para controlar a qualidade dos óleos vegetais e, principalmente, de biocombustíveis - tais como o biodiesel -, pois fornecem dados importantes sobre a estabilidade destes diante do comportamento térmico²⁰⁵. Estas técnicas possibilitam uma ampla faixa de aplicação para medidas de propriedades físicas, estudo de reações químicas, avaliação da estabilidade térmica, determinação da composição de materiais e desenvolvimento de metodologia analítica. As técnicas TG/DTG dinâmicas, por sua vez podem ser usadas para estimular o patamar de estabilidade destes óleos e gorduras⁸⁰.

As curvas TG/DTG do óleo de soja, Figura 54a, apresentaram etapas de perda de massa entre 311 °C e 511 °C que se referem à decomposição e carbonização do óleo. A curva TG evidencia uma única etapa de perda de massa (aproximadamente 98,4%), as perdas detectadas, referem-se a reações sucessivas de perda de massa que não são claramente observadas na curva TG e à perda de compostos voláteis que emergem do óleo. O resíduo gerado foi de 1,6% (análise do perfil da curva TG). A perda de massa foi suave até aproximadamente 357°C e apresentou máximo da DTG posicionado em 415 °C^{80,204,206}.

As curvas TG/DTG do óleo de soja refinado e do óleo sobre os óxidos derivados da calcinação do MgAl-LDH e do ZnAl-LDH são apresentadas na Figura 54b. A temperatura inicial de perda mássica variou, havendo uma diminuição ao ser

adicionado os óxidos derivados dos MgAl-LDH e ZnAl-LDH, sugerindo assim que os compostos presentes no óleo/óxidos tem massa molecular menor que os do óleo, ou seja, foram degradados, indicando a atividade catalítica destes óxidos durante o craqueamento do óleo de soja refinado. Os máximos de DTG sobre os óxidos foram 392 °C e 399 °C, para os derivados do MgAl-LDH e do ZnAl-LDH, respectivamente. A massa final é não somente a massa do resíduo de catalisador, mas também os depósitos carbonáceos termoestáveis até 1000 °C. As faixas de temperaturas do processo com as respectivas porcentagens de perdas em massa são apresentadas na Tabela 34.

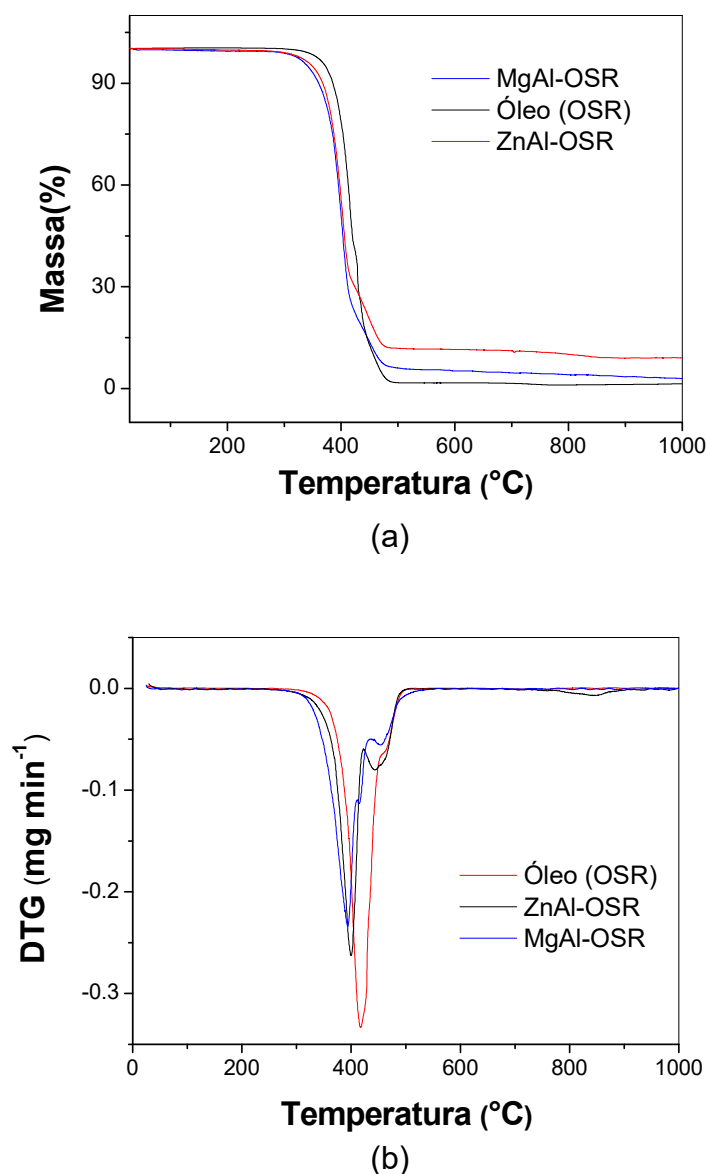


Figura 54. (a) Termogravimetria e (b) termogravimetria derivativa para o óleo de soja refinado, na ausência e na presença dos catalisadores MgAl-LDH e ZnAl-LDH.

Tabela 34: Faixas de temperatura do craqueamento do óleo/LDH e do óleo de soja refinado com as curvas TG.

Amostras	Faixas de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)	C (%)
Óleo de soja refinado	311-511	98,04	1,96	1,96
Óleo/MgAl-LDH	183-501	80,21	19,79	18,79
Óleo/ZnAl-LDH	198-492	90,93	9,07	8,07

A atividade catalítica dos materiais testados é devida a basicidade dos sólidos utilizados na simulação de craqueamento catalítico do óleo de soja refinado. Os hidróxidos duplos lamelares, assim como seus óxidos derivados, têm sido estudados como catalisadores devido a presença de sítios básicos de Bronsted-Lowry e de Lewis. Os produtos obtidos dependem de um tipo de sítio presente na superfície do catalisador. Estes compostos quando calcinados originam óxidos mistos com área superficial e volume de poros maiores. Isso ocorre devida a decomposição do ânion interlamelar CO_3^{2-} , originando poros de forma cilíndrica. Essa característica torna esses óxidos ativos em vários tipos de reações, inclusive nas de craqueamento de óleos vegetais, tais como o óleo de soja.

Após calcinação por 4 h, os óxidos mistos resultantes foram examinados por dessorção programada pela temperatura do CO_2 , a fim de medir a densidade dos locais de base da superfície. No caso dos óxidos derivados dos hidróxidos duplos lamelares a predominância de sítios básicos de Bronted-Lowry é determinante para a atividade destes nos processos catalíticos. Quanto maior a densidade de sítios básicos maior a atividade catalítica para a reação.

Os perfis revelam uma diferença significativa nas forças de adsorção de CO_2 entre MgAl-LDH e ZnAl-LDH, óxidos derivados dos hidróxidos duplos lamelares. Todas as curvas de TPD têm um pico em cerca de 200 °C, mas os óxidos derivados do ZnAl-LDH também adsorveu quantidade de CO_2 em temperaturas mais baixa. Aparentemente, existem mais locais de base de alta resistência nas superfícies dos catalisadores de MgAl-LDH do que no ZnAl-LDH. As áreas de superfície e densidades do local de base para esses materiais são relatadas na Figura 51. Os óxidos derivados do ZnAl-LDH têm a menor área de superfície ($116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e o MgO a maior ($240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), enquanto as áreas de superfície dos hidróxidos duplos lamelares calcinados estão entre os dos materiais puros. As densidades do local base medidas pelo TPD de CO_2

também variaram com a amostra. A maior densidade foi encontrada sobre os óxidos derivados do MgAl-LDH (46,81 mmol g⁻¹).

3.3.3. Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores básicos

O craqueamento de cada ácido graxo tem uma distribuição distinta do produto. Os resultados típicos obtidos com o óleo de soja são apresentados na Tabela 35.

A quantidade de produtos gasosos no processo de craqueamento do óleo de soja refinado sobre os catalisadores básicos, assim como fora com os catalisadores ácidos, foi determinada por cromatografia gasosa (FID e TCD). A conversão, a fração líquida orgânica, a quantificações de produtos gasosos, a fração sólida e os depósitos carbonáceos formados para o balaço de massa de carbono foram obtidos e tratados da mesma forma que fora para o produto líquido orgânico obtido a partir do processo sobre os catalisadores ácidos.

Tabela 35. Frações obtidas no craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores básicos.

Catalisador	Frações (%)				
	Conversão média ^a	Gasosa ^b	Líquida ^b	Sólida ^b	Coque/depósitos ^c
MgAl-LDH	84,8	18,5	80,8	0,77	55,8
ZnAl-LDH	82,7	25,9	73,3	0,75	50,8

^a Média ponderada para os ácidos oleico, linoleico e linolênico

^b Frações calculadas com base na vazão mássica de OSR.

^c Teor de depósitos carbonáceos com base na massa de catalisador, determinado por TG em ar.

Os rendimentos gerais dos produtos gasosos são sensíveis à temperatura na qual a reação de craqueamento ocorre. O rendimento da fração gasosa se aproximou de 25% para o ZnAl-LDH. Os líquidos foram identificados como uma mistura complexa de hidrocarbonetos insaturados e compostos oxigenados. A fração sólida é resíduo carbonáceo formado durante o craqueamento. A conversão para os ácidos oleico, linoleico e linolênico, ácidos insaturados presentes no óleo de soja, foi calculada a partir da média ponderada de conversão destes e é apresentada na Tabela 35.

3.3.3.1 Análise das frações gasosa e líquida

A composição da fração gasosa produzida para cada catalisador básico em função do tempo de reação é mostrada na Figura 55.

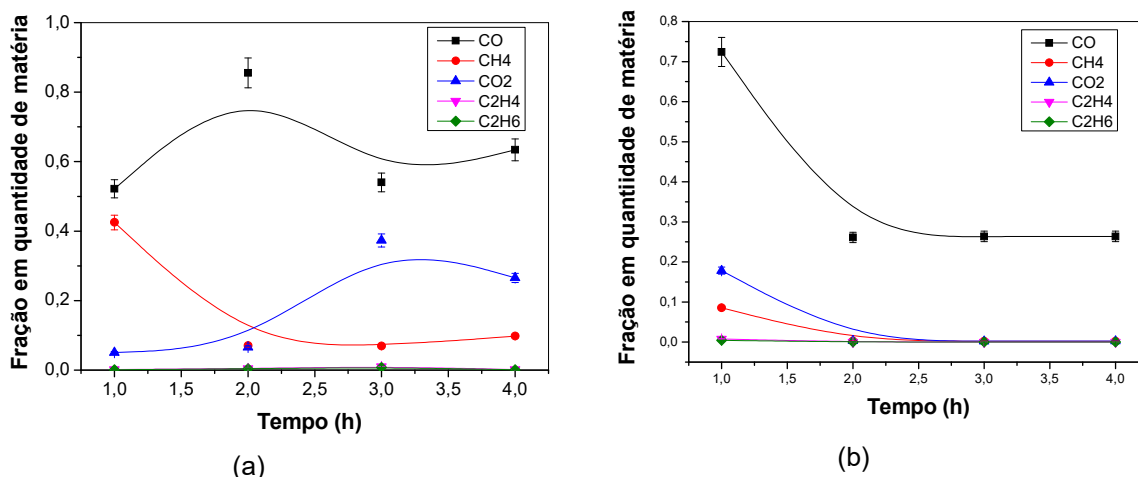
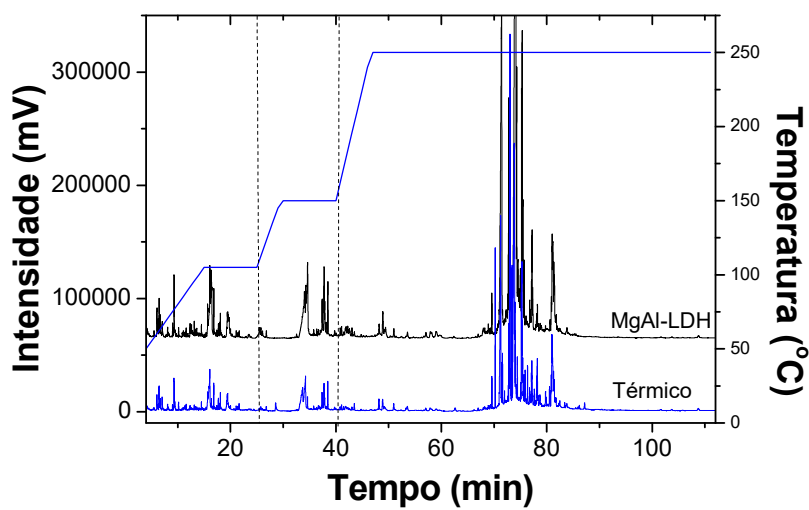


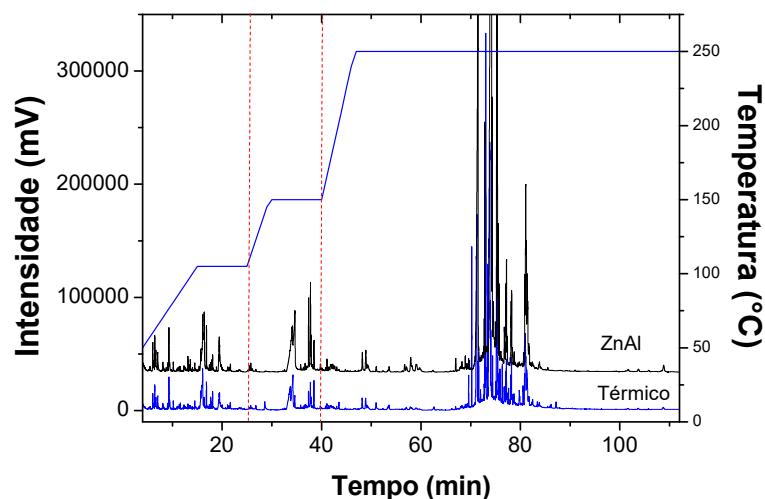
Figura 55. Frações gasosas em quantidade de matéria obtidas sobre o craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores básicos: (a) MgAl-LDH e (b) ZnAl-LDH.

A partir desses resultados foi evidenciado que, nas condições de estudo realizadas, o processo de decarbonilação do óleo de soja foi favorecido (assim como no caso dos catalisadores ácidos). A desoxigenação dos compostos orgânicos líquidos é favorecida com o uso de catalisadores heterogêneos, sendo neste caso catalisadores de natureza básica. Ambos catalisadores estudados mostraram-se ativos para a desoxigenação catalítica do óleo de soja refinado via decarbonilação. A desoxigenação do óleo de soja refinado também ocorreu, em menor proporção, pela via de decarboxilação.

A Figura 56 apresenta os cromatogramas obtidos a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre o grupo de catalisadores básicos. Durante o processo de análise cromatográfica gasosa CG-FID dos produtos obtidos a partir do craqueamento catalítico, foi simulada uma destilação em microescala para identificar as frações que constituíam o produto orgânico líquido. Com base na integração das áreas em cada região do cromatograma, foram determinadas as frações correspondentes à gasolina (30 – 10 °C), à nafta leve (105 – 150 °C) e ao querosene (150 – 250 °C). As frações obtidas são apresentadas na Tabela 36.



(a)



(b)

Figura 56. Cromatogramas do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos e básicos: (a) MgAl-LDH e (b) ZnAl-LDH.

A partir da análise dos resultados dos cromatogramas obtidos observa-se que para frações mais pesadas (fração querosene), os catalisadores óxidos básicos derivados dos hidróxidos duplos lamelares mostraram-se mais efetivos. Quando comparados com o processo térmico, o uso de catalisadores básicos MgAl-LDH e ZnAl-LDH foi menos eficiente para fração gasolina.

A distribuição dos produtos obtidos a partir do craqueamento catalítico é diferente daqueles obtidos pelo craqueamento térmico. Além disso, a intensidade dos picos também é diferente. Isso pode ser explicado pelo fato de a desoxigenação do

óleo de soja refinado ser melhorada na presença dos catalisadores. É inegável a contribuição dos catalisadores na distribuição de produtos formados.

Tabela 36. Frações obtidas a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores básicos (MgAl-LDH e ZnAl-LDH).

Catalisadores	Fração		
	Gasolina (30 – 105°C)	Nafta leve (105 – 150°C)	Querosene (150 – 250°C)
Térmico	15,53	10,23	74,24
MgAl-LDH	13,68	10,65	75,67
ZnAl-LDH	7,85	8,16	83,99

Tamanho de poro, área superficial e cristalinidade são parâmetros essenciais para afetar a atividade do catalisador no craqueamento. Os materiais utilizados têm ordem cristalina diferente e, portanto, deram diferentes atividades de craqueamento.

Para identificar os produtos de craqueamento, foi realizada uma análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, CG-MS. A distribuição do produto craqueado foi diferente quando diferentes tipos de catalisadores, como catalisador ácido (HZSM-5) e básico (MgAl) foram utilizados. Também pode ser verificado pelo GC-MS que os catalisadores básicos deram composições diferentes de produtos em comparação com catalisadores ácidos, porque esses compostos mostraram o diferentes tempos de retenção na cromatografia gasosa. Entre as classes de compostos formados, foram identificados hidrocarbonetos e compostos orgânicos oxigenados, como alcanos, alcenos, alcadienos e ácidos carboxílicos. No entanto, o rendimento de ácidos carboxílicos foi relativamente baixo quando catalisadores básicos foram utilizados. É provável que o catalisador básico reaja primeiro com ácidos graxos para produzir sais metálicos, que são posteriormente decompostos em hidrocarbonetos. A formação de cetonas ocorre da decomposição de ácidos graxos²⁰⁷.

A análise de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa realizada sobre as amostras possibilitou, através de um banco de dados, determinar a presença de compostos como alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos, cetonas, aromáticos, naftênicos entre outros.

Na Tabela 37 são mostrados os principais compostos presentes no biocombustível obtido na faixa de 30 – 250°C, a partir do catalisador básico derivado do MgAl-LDH, tomando cada tempo de retenção (RT) de intensidade considerável, o

qual foi detectado no espectro de massa identificando desta forma o composto similar referente ao banco de dados do software utilizado para tal análise.

As Tabelas 38 e 39 apresentam as funções químicas presentes no produto líquido orgânico obtido a partir do craqueamento catalítico sobre o MgAl. A tabela 39 apresenta as principais funções químicas contidas no produto obtido a partir do craqueamento do óleo de soja refinado sobre o MgAl (hidrocarbonetos e oxigenados). Dentre os hidrocarbonetos identificados e quantificados (Tabela 39) estão, os parafínicos, naftênicos e olefínicos. Os parafínicos constituem a maior fração de hidrocarbonetos.

Tabela 37. Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrados no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre o MgAl-LDH correspondente a Faixa de 30 – 250 °C.

Tempo de retenção	Fórmula molecular	Composto
4.239	C ₁₀ H ₂₂	2,7-dimetil-octano
4.597	C ₉ H ₂₀	2,3-dimetil-heptano
4.880	C ₆ H ₁₂ O	4-metil-pentan-2-ona
4.962	C ₇ H ₁₆	2,4-dimetil-pentano
5.384	C ₇ H ₁₄ O	4-metil-hexan-2-ona
5.476	C ₈ H ₁₈	Octano
5.700	C ₅ H ₁₀ O	Pentan-2-ona
5.818	C ₇ H ₁₄ O	4-metil-hexan-2-ona
6.253	C ₉ H ₁₈ O	Acetato de 2-(3-metilbutoxi) etil
6.315	C ₁₀ H ₂₂	2,7-dimetil-octano
6.882	C ₇ H ₁₄ O	2,3-Epoxi-heptano
7.015	C ₇ H ₁₄ O	2,3-Epoxi-heptano
7.561	C ₈ H ₁₆ O	Octanal
7.601	C ₉ H ₂₀	2,6-dimetil-heptano
7.650	C ₉ H ₂₀	2,6-dimetil-heptano
7.683	C ₆ H ₁₂ O ₂	5-metóxi-pentan-2-ona
7.851	C ₇ H ₁₄ O ₂	Ácido heptanóico
8.524	C ₉ H ₁₈	Butil-ciclopentano
8.580	C ₁₂ H ₂₆	2-metil-undecano
8.601	C ₈ H ₁₆ O ₂	Ácido octanóico
8.657	C ₁₀ H ₂₂	Decano
9.222	C ₁₄ H ₃₀	2-metil-tridecano
9.255	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano
9.319	C ₁₃ H ₂₆	(Z)-tridec-4-eno
9.337	C ₁₃ H ₂₆	(Z)-tridec-4-eno
9.362	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	Ácido oxalíco
9.390	C ₁₃ H ₂₈	Tridecano
9.447	C ₉ H ₁₆ O	(E)-non-2-enal
9.555	C ₉ H ₁₈ O ₂	Hexanoato de propila
9.576	C ₉ H ₁₈ O ₂	Hexanoato de propila
9.763	C ₁₃ H ₂₆	Tridec-4-eno
9.898	C ₁₃ H ₂₈	Tridecano
9.976	C ₁₁ H ₂₀	Undeca-1,6-dieno
10.004	C ₁₄ H ₂₈	Ciclotetradecano
9.976	C ₁₁ H ₂₀	Undeca-1,6-dieno
10.004	C ₁₄ H ₂₈	Ciclotetradecano
10.026	C ₁₄ H ₂₈	Tetradec-4-eno
10.074	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	Ácido oxalíco
10.451	C ₂₀ H ₄₀ O	Icosan-1-ol
10.487	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	2-[12-(oxiran-2-il)dodecil]oxirane
10.605	C ₁₂ H ₂₂	Dodeca-1,11-dieno
10.649	C ₁₅ H ₃₀	Ciclopentadecano
10.682	C ₁₅ H ₃₀	Pentadec-1-eno

Tabela 37. Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrados no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre o MgAl-LDH correspondente a Faixa de 30 – 250° C (continuação).

Tempo de retenção	Fórmula molecular	Composto
10.720	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano
11.120	C ₁₀ H ₁₈	(6Z)-2,6-dimetil-octa-1,6-dieno
11.224	C ₁₄ H ₂₈ O	(E)-tetradec-9-en-1-ol
11.236	C ₁₂ H ₂₂	Dodeca-1,11-dieno
11.259	C ₁₆ H ₃₂	Ciclohexadecano
11.302	C ₁₆ H ₃₂	(Z)-hexadec-8-eno
11.339	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano
11.786	C ₁₆ H ₃₀	(9E)-hexadeca-1,9-dieno
11.813	C ₁₇ H ₃₄	Heptadec-8-eno
11.840	C ₁₅ H ₃₂	Ciclopentadecano
11.890	C ₁₆ H ₃₀ O	Hexadec-11-enal
11.920	C ₁₇ H ₃₆	Heptadecano
12.000	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	Tetradecan-2-il 2-metóxi-acetato
12.100	C ₁₈ H ₃₄ O	(Z)-octadec-9-enal
13.068	C ₁₉ H ₃₈ O	Nonadecan-2-ona
13.890	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	Ácido dodecanóico-2-penten-1-il éster
13.919	C ₁₈ H ₃₆ O	1-etenóxi-hexadecano
13.953	C ₁₆ H ₃₀	(9Z)-hexadeca-1,9-dieno
13.979	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	[(Z)-13-metilpentadec-11-enil] acetato
14.058	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	hexadecano-2,15-diona
14.736	C ₁₄ H ₂₆	(9Z)-tetradeca-1,9-dieno
15.213	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	[(Z)-pentadec-8-enil] acetato
15.277	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	3,5-ditert-butilbenzene-1,2-diol
15.944	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	3,5-ditert-butil-4-hidroxiciclohexa-2,4-dien-1-ona
16.006	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	3,5-ditert-butil-4-hidroxiciclohexa-2,4-dien-1-ona

Tabela 38. Análise química composicional da fração obtida no craqueamento do óleo de soja sobre o MgAl-LDH referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.

Produtos	Teor (%)
Hidrocarbonetos	44,0
Oxigenados	56,0
N.I (Não identificados)	0
Total	100

O produto líquido orgânico (biocombustível) obtido a partir do craqueamento do óleo de soja refinado sobre o MgAl é composto de hidrocarbonetos (parafínicos, insaturados, naftênicos) e compostos oxigenados, cujos percentuais correspondentes são 44% e 56%, respectivamente. Deve-se enfatizar que, apesar de hidrocarbonetos

em sua maioria parafínicos (82,3% dos hidrocarbonetos gerados), o catalisador MgAl não se mostrou eficiente no processo de desoxigenação do óleo de soja refinado na faixa de temperatura estudada, uma vez que houve muitos compostos oxigenados gerados. Os compostos oxigenados presentes no biocombustível correspondem basicamente a ésteres e cetonas), apresentando um teor ácido relativamente baixo.

Tabela 39. Hidrocarbonetos e oxigenados presentes no produto líquido obtidos a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre o catalisador MgAl-LDH.

	Componentes	Teor (%)	Fração líquida (%)
Hidrocarbonetos	Alcanos	82,31	36,21
	Insaturados	12,32	5,42
	Naftênicos	5,37	2,36
	Aromáticos	0	0
	Total	100	43,99
Oxigenados	Álcoois	1,13	0,67
	Aldeídos	2,83	1,59
	Fenóis	0	0
	Éteres	2,67	1,49
	Ésteres	69,15	38,73
	Cetonas	15,79	8,81
	Ácidos Carboxílicos	8,43	4,72
	Total	100	56,01

Na Figura 57 verifica-se a transformação da matéria-prima original (triglicerídeo) no produto do craqueamento catalítico sobre MgAl-LDH. Tal diferença pode ser observada pela diminuição da intensidade da banda em 1745 cm^{-1} , característica da presença de carbonilas de ésteres metílicos nos triglicerídeos e o aparecimento de banda em 1708 cm^{-1} , característica de ácidos carboxílicos (ver Figura 37). Além disso, a banda em 1159 cm^{-1} , banda que confirma a presença do grupo éster desaparece²⁰⁸.

Também se nota a presença de alcanos nas regiões entre $730\text{-}720\text{ cm}^{-1}$, $1390\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ e $1470\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$. Percebemos também bandas na região típica dos alifáticos, entre $2960\text{ -}2850\text{ cm}^{-1}$. Vemos que na região de aproximadamente 720 cm^{-1} , aparece uma banda característica de grupos metilênicos $(\text{CH}_2)_n$ para $n > 3$, a qual se encontra na faixa de $900\text{ a }675\text{ cm}^{-1}$ referente a vibrações de deformação angular fora do plano de C-H correspondente a hidrocarbonetos mononucleares e polinucleares. Além disso observou-se a formação de alcenos pelas bandas de deformação axial C-H em 813 ; 945 e 748 cm^{-1} compreendida entre 675 cm^{-1} e 995 cm^{-1} ²⁰⁸. O

craqueamento sobre o catalisador MgAl-LDH promoveu a desoxigenação parcial do óleo de soja refinado originando hidrocarbonetos e compostos oxigenados como produtos, conforme analisado pelos espectros de infravermelho.

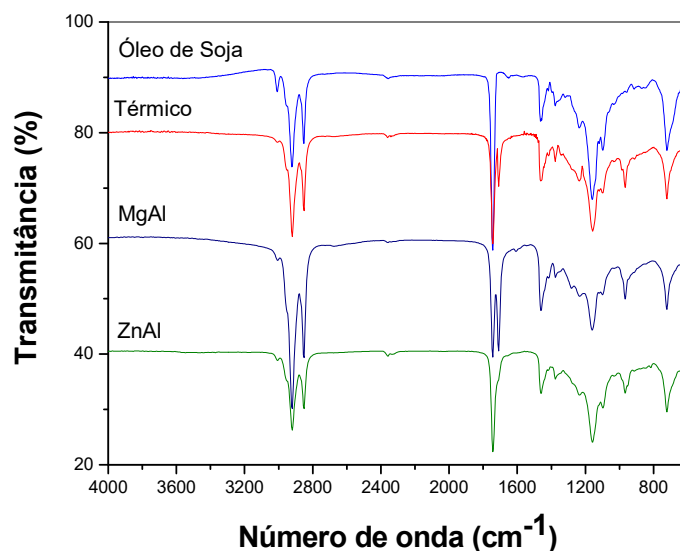


Figura 57. Espectros de infravermelho do produto obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos e básicos.

Quando o cátion M^{+2} na estrutura do hidróxido duplo lamelar é o zinco, o perfil do espectro de infravermelho do produto obtido é totalmente diferente daquele quando o cátion é o magnésio. No teste catalítico realizado com o ZnAl-LDH, verifica-se que a transformação química do óleo de soja ocorre de forma menos efetiva como naquele com o MgAl-LDH. A análise do espectro evidencia a presença de óleo residual no produto, visto que, a banda de absorção intensa em 1743 cm^{-1} , característica de ésteres metílicos, apresenta-se no espectro. Uma banda de baixa intensidade em 1708 cm^{-1} é observada, evidenciando a presença de ácidos graxos (Figura 57). A banda de transmitância em 3008 cm^{-1} referente ao C – H olefínico tem sua intensidade diminuída. Essa banda é atribuída às insaturações dos ésteres presentes no produto.

3.3.4 Caracterização pós-teste (Análise Termogravimétrica – TG/DTG)

Após as análises de craqueamento catalítico do óleo de soja sobre os catalisadores básicos (MgAl-LDH e ZnAl-LDH) foram realizadas análises termogravimétricas (TG/DTG). Estas foram realizadas com o objetivo de determinar a quantidade de depósitos carbonáceos/coque formados após o processo catalítico. As análises de TG/DTG são apresentadas no Apêndice.

3.3.5. Hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre catalisadores básicos

A partir da análise dos resultados apresentados na tabela 40 pode-se concluir que o NiMgAl 2.1.1 obteve melhor eficiência no processo de hidrocraqueamento nas condições operacionais realizadas. O mesmo apresentou melhor rendimento na produção de biocombustível na fração líquida (86,7%). Contudo, pode-se afirmar também que o catalisador NiMgAl 3.1.1 obteve como resultados a conversão máxima de resíduos, seja na forma sólida (depósitos carbonáceos) ou na forma gasosa.

Tabela 40. Frações obtidas no hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre catalisadores ácidos e básicos contendo níquel.

Catalisador	Frações (%)				
	Conversão média*	Gasosa	Líquida	Sólida	Coque/depósitos
NiMgAl 1.2.1	88,54	27	71,3	0,85	28
NiMgAl 2.1.1	96,6	11,98	86,7	1,32	50,2
NiMgAl 3.1.1	91,69	31,53	68,2	0,27	66
NiZnAl 2.1.1	90,6	26,9	72,9	0,11	12,6

*para os ácidos oleico, linoleico e linoolênico

3.3.5.1 Análise da fração gasosa

Assim como fora realizado no craqueamento, nessa etapa de hidrocraqueamento a quantidade de produtos gasosos também fora determinada por cromatografia gasosa (FID e TCD). A conversão foi calculada seguindo os mesmos critérios realizados no craqueamento. A composição da fração gasosa produzida para cada catalisador em função do tempo de reação é mostrada nas Figuras 58.

A partir dos resultados apresentados foi analisado que os catalisadores foram ativos no processo de hidrocraqueamento.

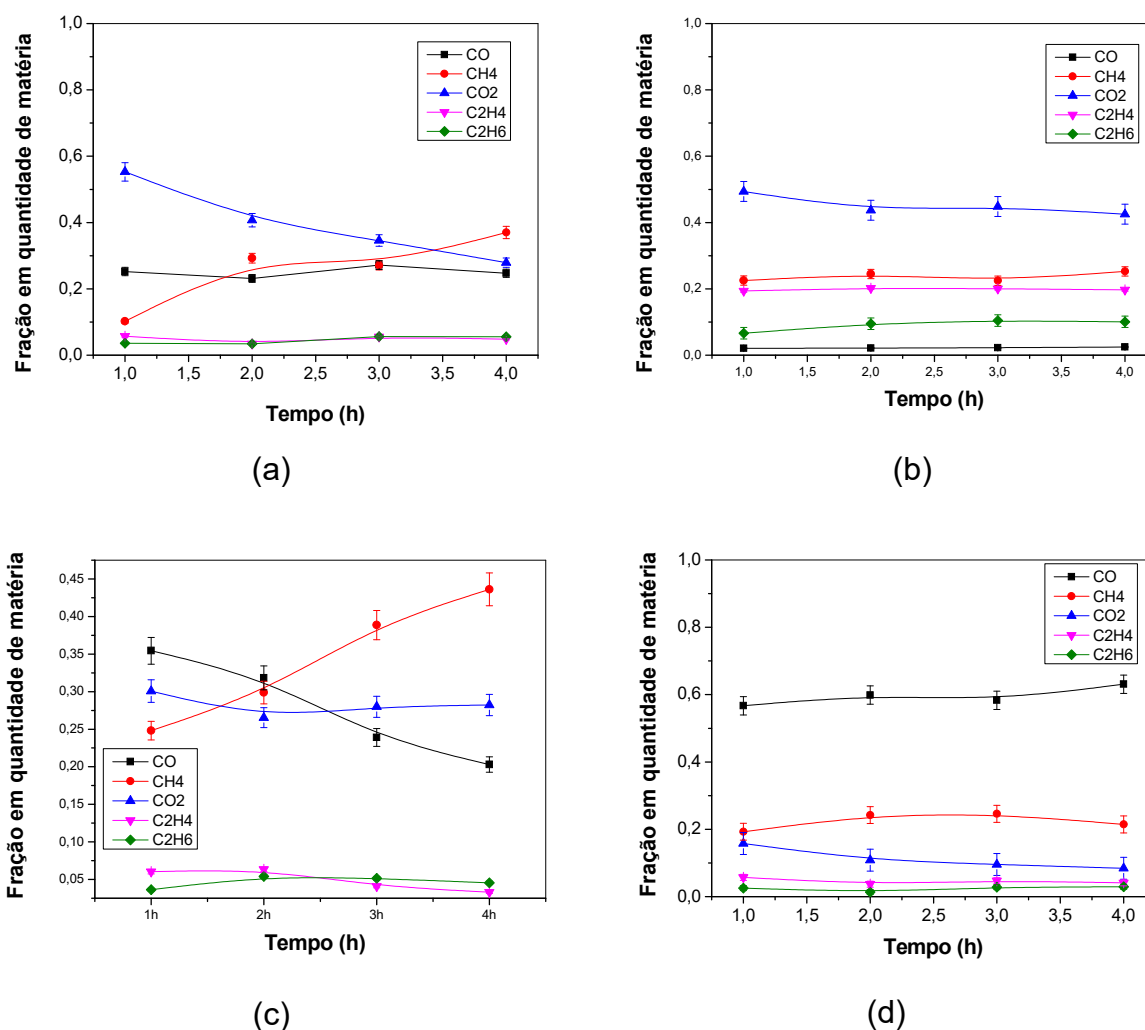


Figura 58. Frações gasosas em quantidade de matéria obtidas sobre o hidrocraqueamento catalítico do óleo de soja refinado sobre os catalisadores Ni/Óxidos: (a) NiMgAl 1.2.1; (b) NiMgAl 2.1.1; (c) NiMgAl 3.1.1 e (d) NiZnAl 2.1.1.

3.3.5.2 Análise da fração líquida

A partir da análise dos cromatogramas é observada a diferença nas intensidades das frações dos produtos obtidos nos hidrocraqueamentos devido ao tipo de catalisador empregado, provando que a presença destes altera significativamente a constituição dos produtos obtidos (Figura 59). A partir da análise dos dados obtidos observa-se que o catalisador NiZnAl 2.1.1 foi o que mais produziu a fração gasolina (15,68%). A impregnação/inserção de níquel na estrutura dos catalisadores favoreceu o aumento na fração querosene para quase todos os catalisadores quando comparados com o craqueamento exceto para os catalisadores o NiZnAl 2.1.1 (Tabela 41).

Tabela 41. Frações obtidas a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre os catalisadores ácidos.

Catalisadores	Fração		
	Gasolina (30 – 105°C)	Nafta leve (105 – 150°C)	Querosene (150 – 250°C)
NiMgAl 1.2.1	8,33	8,75	82,85
NiMgAl 2.1.1	11,54	12,76	75,70
NiMgAl 3.1.1	9,76	9,33	80,82
NiZnAl 2.1.1	15,68	16,88	67,76

A quantidade de produtos e suas frações são influenciadas por fatores como a fase de aquecimento, a temperatura, a composição da biomassa e o efeito do catalisador. Para esse trabalho o efeito do catalisador foi analisado a partir de grupos de catalisadores com propriedades ácidas e básicas, respectivamente contendo níquel. O catalisador melhora a qualidade do produto obtido visto que, em geral, os produtos são ricos em oxigenados e insaturados. No processo do hidrocraqueamento, o catalisador contendo Zn foi o que apresentou maior fração para nafta leve. A Figura 59 apresenta os cromatogramas obtidos a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja sobre catalisadores básicos.

Assim como fora feito com os produtos obtidos no craqueamento do óleo de soja refinado sobre o MgAl-LDH e sobre o HZSM-5, o produto obtido a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja sobre o catalisador NiMgAl 2.1.1 -LDH foi analisado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, CG-MS.

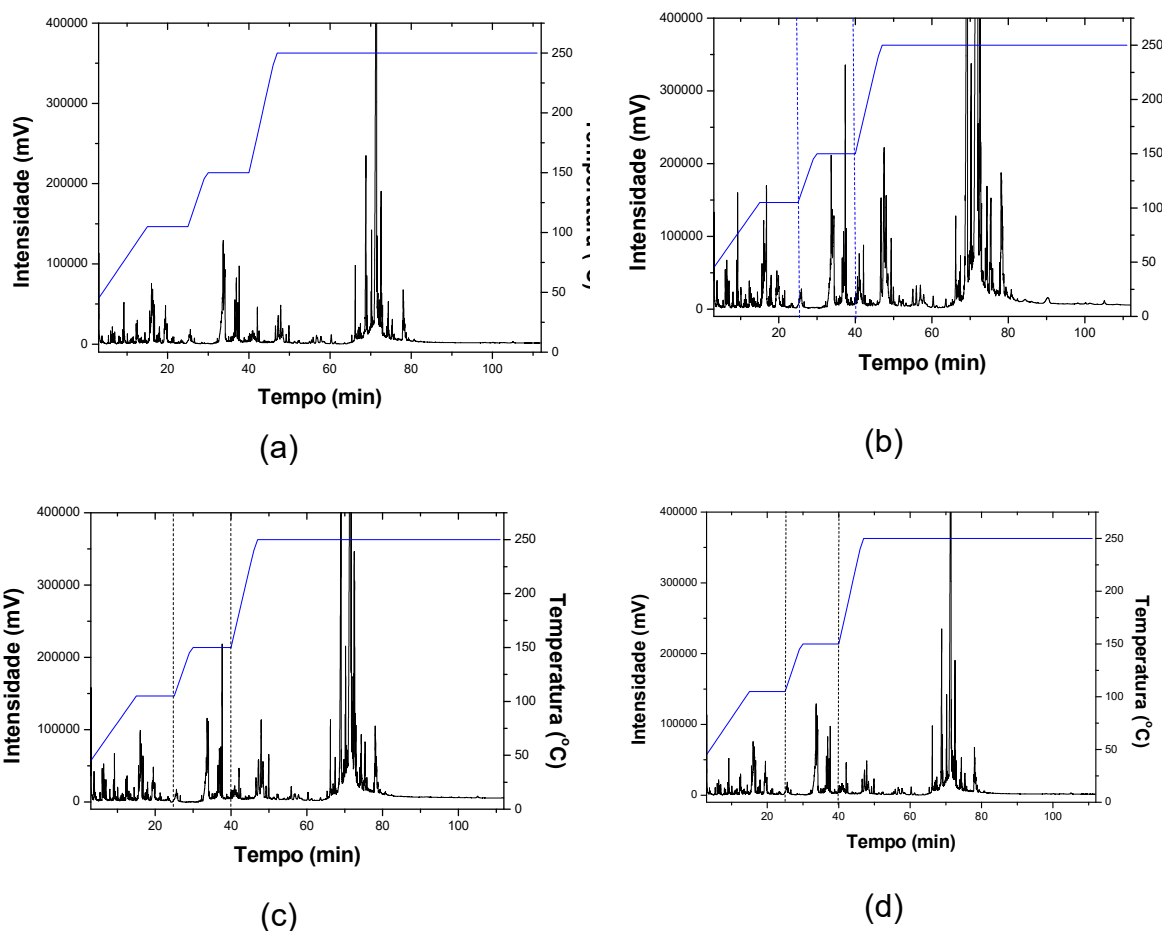


Figura 59. Cromatogramas do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre catalisadores básicos: (a) NiMgAl 1.2.1; (b) NiMgAl 2.1.1; (c) NiMgAl 3.1.1 e NiZnAl 2.1.1.

Na Tabela 42 são mostrados os principais compostos presentes no biocombustível obtido na faixa de 30 – 250 °C, tomando cada tempo de retenção (RT) de intensidade considerável, o qual foi detectado no espectro de massa identificando desta forma o composto similar referente ao banco de dados do software utilizado para tal análise.

Tabela 42. Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o NiMgAl 2.1.1-LDH correspondente à faixa de 30 – 250 °C.

Tempo de retenção	Fórmula molecular	Composto
2.543	C ₆ H ₁₄	2-metil-pentano
2.628	C ₆ H ₁₄	3-metil-pentano
2.968	C ₆ H ₁₂	4-metil-pent-1-eno
3.097	C ₇ H ₁₆	2,4-dimetil-pentano
3.124	C ₆ H ₁₂	4-metil-pent-1-eno
3.254	C ₆ H ₁₂	Ciclohexano
4.316	C ₈ H ₁₈	2,4-dimetil-hexano
4.733	C ₇ H ₁₄ O	2-metil-4-propil-oxitano
4.833	C ₇ H ₁₆	2,4-dimetil-pentano
5.161	C ₆ H ₁₀	Hexa-1,5-dieno
5.392	C ₈ H ₁₈	2,5-dimetil-hexano
5.771	C ₆ H ₁₂ O	2,3-epóxi-etano
5.882	C ₈ H ₁₄	3,5-dimetil-hex-1-eno
5.967	C ₉ H ₂₀	2,3-dimetil-heptano
6.020	C ₉ H ₁₆	Non-1-ino
6.261	C ₉ H ₁₆ O ₂	Acetato de hept-6-enil
6.461	C ₉ H ₁₈ O ₃	2-(3-metilbutóxi) etil acetato
6.517	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	2-metil-butil-hexanoato
6.898	-	Não Identificado
6.974	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	2-O-(4-metilpentyl) 1-O-pentil oxalato
7.028	C ₆ H ₁₂ O	2-metil-4-propil-1,3-oxitane
7.121	-	Não identificado
7.234	C ₆ H ₁₀	2,3-dimetil-buta-1,3-dieno
7.312	C ₇ H ₁₂ O	1,2-epóxi-cicloheptano
7.790	C ₁₁ H ₂₂	Undec-5-eno
7.861	C ₇ H ₁₄ O ₂	Ácido heptanoico
7.897	C ₁₁ H ₂₂	Undec-4-eno
7.977	C ₁₁ H ₂₂	Undec-4-eno
8.114	C ₁₁ H ₂₀	3-hexil-ciclopenteno
8.407	C ₁₁ H ₁₈	(6R)-6-butil-ciclohepta-1,4-dieno
8.576	C ₁₂ H ₂₄	Dodec-3-eno
9.317	C ₁₃ H ₂₆	Tridec-6-eno
9.905	C ₁₀ H ₁₈	Deca-1,9-dieno
9.967	C ₁₀ H ₂₀ O	Octil-oxirano
10.005	C ₁₄ H ₂₈	Tetradec-5-eno
10.028	C ₁₄ H ₂₈	Tetradec-7-eno
10.602	C ₁₄ H ₂₆ O	Tetradec-12-enal
10.678	C ₁₅ H ₃₀	Pentadec-1-eno

Tabela 42. Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico do óleo de soja sobre o NiMgAl 2.1.1-LDH correspondente à faixa de 30 – 250° C (continuação).

Tempo de retenção	Fórmula molecular	Composto
10.724	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano
11.119	C ₁₅ H ₂₈	Ciclohexil-non-1-eno
11.183	C ₁₂ H ₂₀	Dodeca-1,6,11-trieno
11.211	C ₁₂ H ₂₂	Ciclododeceno
11.231	C ₁₂ H ₂₂	Dodeca-1,11-dieno
11.273	C ₁₆ H ₃₂	Hexadec-8-eno
11.309	C ₁₆ H ₃₂	Hexadec-8-eno
11.747	C ₁₆ H ₃₀	Hexadec-5-ino
11.777	C ₁₂ H ₂₂	Dodeca-1,11-dieno
11.806	C ₁₇ H ₃₄	Heptadec-8-eno
14.728	C ₁₃ H ₂₄	Trideca-1,12-dieno
15.940	C ₁₇ H ₃₂	Heptadec-1-ino

As tabelas 43 e 44 apresentam as funções químicas presentes no produto líquido orgânico (biocombustível) obtido a partir do hidrocraqueamento catalítico sobre o NiMgAl 2.1.1-LDH. A Tabela 43 apresenta as principais funções químicas contidas no produto obtido a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre o NiMgAl 2.1.1-LDH (hidrocarbonetos e oxigenados). Dentre os hidrocarbonetos identificados e quantificados estão, os parafínicos, naftênicos e olefínicos. Os parafínicos constituem a maior fração de hidrocarbonetos.

O biocombustível obtido a partir do craqueamento do óleo de soja refinado sobre o NiMgAl 2.1.1-LDH é composto de hidrocarbonetos (parafínicos, insaturados, naftênicos) e compostos oxigenados, cujos percentuais correspondentes são 69,6% e 30,4%, respectivamente (Tabela 44). No processo do hidrocraqueamento sobre o NiMgAl 2.1.1-LDH a quantidade de hidrocarbonetos aumenta significativamente quando comparado ao craqueamento catalítico. A introdução de níquel na estrutura hidrotalcita proporciona um melhor desempenho no processo de desoxigenação do óleo de soja.

Tabela 43. Distribuição de produtos no biocombustível obtido sobre o MgAl-LDH.

Produtos	%
Hidrocarbonetos	69,6
Oxigenados	30,1
N.I (Não identificados)	0,3
Total	100

Tabela 44. Hidrocarbonetos e oxigenados presentes no produto líquido obtidos a partir do hidrocrackeamento do óleo de soja refinado sobre o catalisador NiMgAl 2.1.1-LDH.

	Componente	%	%Fração líquida
Hidrocarbonetos	Alcanos	32,6	22,67
	Insaturados	59,9	41,66
	Naftênicos	7,5	5,27
	Aromáticos	0	0
	Total	100	69,6
Oxigenados	Álcoois	0	0
	Aldeídos	0,86	0,258
	Fenóis	0	0
	Éteres	9,04	2,72
	Ésteres	56,12	16,89
	Cetonas	0	0
	Ácidos		
	Carboxilícos	33,98	10,53
	Total	100	30,4

Os espectros de infravermelho do óleo de soja e dos produtos líquidos obtidos após o hidrocrackeamento sobre os Ni-LDHs são apresentados na Figura 60. O produto obtido sobre o NiMgAl.2.1.1 apresenta bandas características em 2843 cm^{-1} e 2912 cm^{-1} atribuída ao alongamento de vibração C – H. Após o hidrotreatamento a banda em 3008 cm^{-1} atribuída ao alongamento de vibração C = C desapareceu no produto, assim como no craqueamento sobre MgAl-LDH. A banda em 1708 cm^{-1} correspondente a C = O quase desaparece no produto. A banda em 1159 cm^{-1} , correspondente ao grupo funcional dos ésteres, desaparece no produto. Isso evidencia que a ligação C = C foi saturada e ocorreu remoção de oxigênio. Foi observado que a banda característica de ácidos graxos (1708 cm^{-1}) tinha menor intensidade (quase desapareceu) para o produto líquido obtido após o hidrotreatamento sobre o NiMgAl 2.1.1. Isso ilustra que a atividade de desoxigenação é melhorada quando utilizamos uma atmosfera de H_2 sobre esse tipo de catalisador nessa razão

de x ($M^{3+}/M^{3+}+M^{2+}$). A vibração na região de 3500 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento do grupo hidroxila O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos^{177,209}.

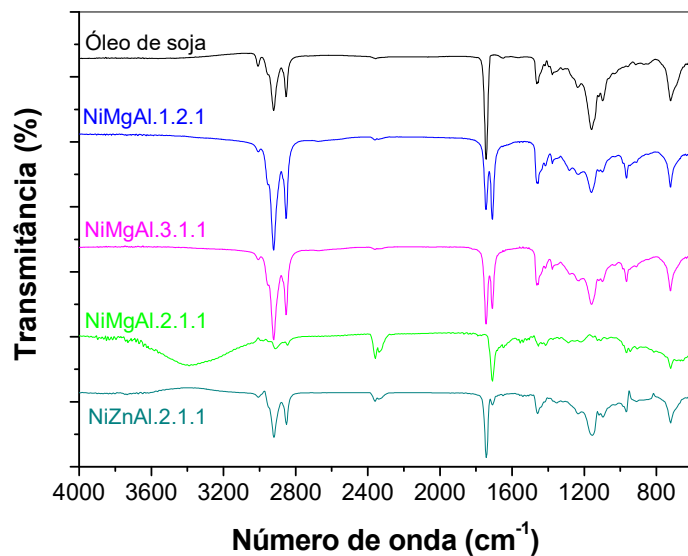


Figura 60. Espectros de infravermelho do produto obtido a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre hidróxidos duplos lamelares contendo níquel com diferentes razões de x ($M^{3+}/M^{3+}+M^{2+}$).

3.4. CONCLUSÃO

A síntese dos hidróxidos duplos lamelares pelo método da coprecipitação em pH constante foi viável, sendo um método seguro, reproduzível e de baixo custo, apresentando amostras de boa cristalinidade e valores de espaçamento basal e área superficial similares aos encontrados na literatura. O processo de calcinação foi efetivo para se obter óxidos derivados dos hidróxidos duplos lamelares ativos em reações catalíticas. As análises de TPD de CO₂ foram realizadas para identificarem os sítios básicos ativos formados durante o processo de calcinação dos hidróxidos.

Assim como os catalisadores zeolíticos, os estudos de simulação de craqueamento térmico e termocatalítico do OSR através da termogravimetria mostraram que os óxidos derivados dos hidróxidos duplos lamelares MgAl-LDH e ZnAl-LDH também provocaram uma diminuição da temperatura inicial de conversão do óleo de soja refinado. O óxido derivado do MgAl-LDH apresentou melhor desempenho no processo de craqueamento do OSR, provavelmente em decorrência da maior densidade de sítios básicos fortes deste catalisador quando comparado ao óxido derivado do ZnAl-LDH. Além disso, o catalisador contendo magnésio, que apresentou maiores volumes de mesoporos, apresentou maior atividade no craqueamento termocatalítico de óleos vegetais visto que, as moléculas destes podem alcançar os sítios básicos dos catalisadores com maior facilidade.

Ao analisar o comportamento dos catalisadores no processo do craqueamento catalítico do óleo de soja observa-se que os mesmos são ativos no processo. Quando são utilizados os catalisadores básicos, a conversão média dos ácidos oleico, linoleico e linolênico também é acima de 80%, contudo ainda são observados resíduos de óleo sem converter, como ocorreria com os catalisadores ácidos. O catalisador MgAl-LDH foi o que maior apresentou rendimento à fração líquida (~81%). Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa e, durante a análise, uma rampa de aquecimento foi empregada simulando as condições de uma destilação fracionada para as frações gasolina, nafta leve e querosene. Os catalisadores MgAl-LDH e ZnAl-LDH produziram maior fração para querosene. A natureza das frações obtidas está diretamente relacionada com as propriedades ácidas e básicas dos respectivos catalisadores, com o tamanho de partícula, área superficial, natureza da biomassa dentre outros. Os produtos líquidos obtidos foram analisados por cromatografia

gasosa acoplada a espectrometria de massa e foram determinadas as frações dos componentes presentes nos produtos obtidos a partir do craqueamento do óleo de soja refinado sobre o MgAl-LDH. O catalisador mostrou ser pouco eficiente no processo de desoxigenação do óleo de soja, produzindo aproximadamente 44% de hidrocarbonetos.

Os processos de craqueamento e hidrocraqueamento mostraram-se efetivos na diminuição de compostos oxigenados nos produtos líquidos obtidos. Foi observado que as frações para a faixa do querosene aumentaram para quase todos os catalisadores quando estes tiveram níquel em suas estruturas (com exceção do NiZnAl 2.1.1).

Os catalisadores NiMgAl 2.1.1-LDH foi o que apresentou maior rendimento à fração líquida. Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa e, durante a análise, assim como fora realizado com os produtos obtidos sobre catalisadores ácido, uma rampa de aquecimento foi empregada simulando as condições de uma destilação fracionada para as frações gasolina, nafta leve e querosene. Os catalisadores básicos NiMgAl 1.2.1-LDH e NiMgAl 3.1.1 produziram maior fração para querosene. A natureza das frações obtidas está diretamente relacionada com as propriedades ácidas e básicas dos respectivos catalisadores, com o tamanho de partícula, área superficial a natureza da biomassa dentre outros. Os produtos líquidos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa e foram determinadas as frações dos componentes presentes nos produtos obtidos a partir do hidrocraqueamento do óleo de soja refinado sobre o Ni/óxidos (catalisador básico). O catalisador básico mostrou ser mais eficiente no processo de desoxigenação do óleo de soja após a introdução de níquel, produzindo aproximadamente 69% de hidrocarbonetos, contra 67% obtidos sobre o catalisador ácido.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A simulação de craqueamento do óleo de soja utilizando-se análise termogravimétrica foi realizada numa termo-balança com relação mássica catalisador/óleo de 1:100. O processo catalítico mostrou a atividade dos catalisadores ácidos e básicos na reação de craqueamento. A partir desse processo foram determinadas as quantidade de perda de massa do óleo e a formação de resíduos carbonáceos.

O craqueamento catalítico é um processo que ocorre entre 350°C e 500°C na presença ou ausência de catalisador. Este tem sido utilizado para produzir biocombustíveis com propriedades físico-químicas semelhantes àquelas dos combustíveis de origem fóssil. O uso de catalisadores adequados pode direcionar a reação para a faixa de produtos desejada. Outros parâmetros como a temperatura de reação e a composição da biomassa são fatores importantes no processo de craqueamento. O craqueamento do óleo soja foi realizado em temperatura de 400°C num reator de leito fixo. Os catalisadores empregados na reação apresentaram atividade catalítica produzindo uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Estes compostos foram confirmados a partir da análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e por análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

Visando diminuir o teor de oxigenados no biocombustível obtido a partir de oleaginosas, o hidrocrackeamento é um processo adequado para tal objetivo. A partir do hidrocrackeamento foi possível conseguir frações com menores teores de oxigenados. Foram sintetizados hidróxidos duplos lamelares contendo níquel e nos zeólitos foram impregnados teores diferentes deste metal.

Tendo em vista os resultados apresentados, conclui-se que os processos de craqueamento (exceto o MgAl-LDH) e hidrocrackeamento foram eficazes para produzir um biocombustível na faixa do querosene, contudo com teor de oxigenados considerável. Durante o processo de craqueamento, observou-se que tanto os catalisadores ácidos como os básicos apresentaram atividades no processo de desoxigenação do óleo de soja refinado. Os catalisadores básicos derivados de

hidróxidos duplos lamelares foram efetivos no processo do hidrocraqueamento, produzindo uma fração de quase 70% de hidrocarbonetos.

Em relação a propriedade catalítica, o desempenho dos catalisadores é melhorado para frações com menores teores de oxigenados com a presença do níquel na estrutura. Isso é obtido a partir do Ni^0 reduzido na amostra. As frações gasosas foram ricas em monóxido de carbono, evidenciando a desoxigenação por decarbonilação do óleo.

PERSPECTIVAS FUTURAS

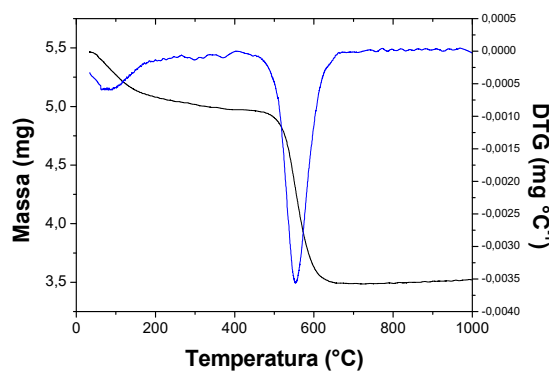
Visando a aplicabilidade dos produtos obtidos no craqueamento e hidrocraqueamento, pode se explorar.

- Análise físico-química dos combustíveis líquidos obtidos no craqueamento e no hidrocraqueamento.
- Realizar hidrocraqueamento de um produto líquido orgânico (biocombustível) obtido por craqueamento.
- Regeneração do catalisador.

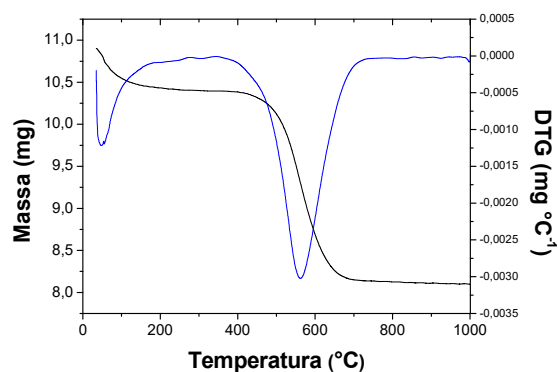
APÊNDICE

APÊNDICE 1

Análise termogravimétrica pós-teste (TG/DTG pós-teste) - Craqueamento

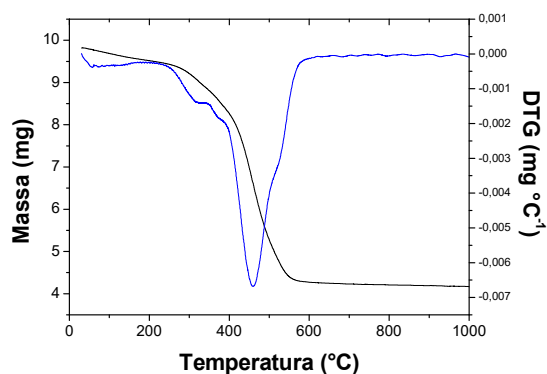


(a)

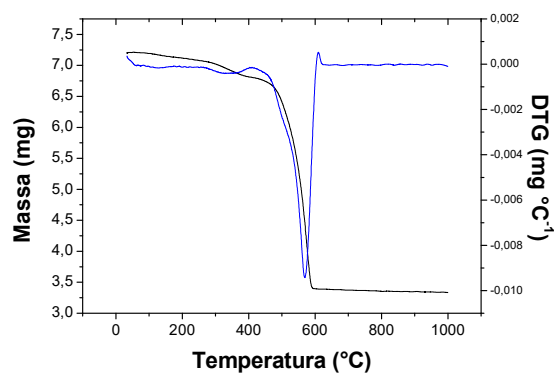


(b)

A1. Termogravimetria e Termogravimetria derivativa (TG/DTG) pós-teste de craqueamento do óleo de soja refinado sobre os catalisadores (a) HZSM-5 e (b) HMCM-22.



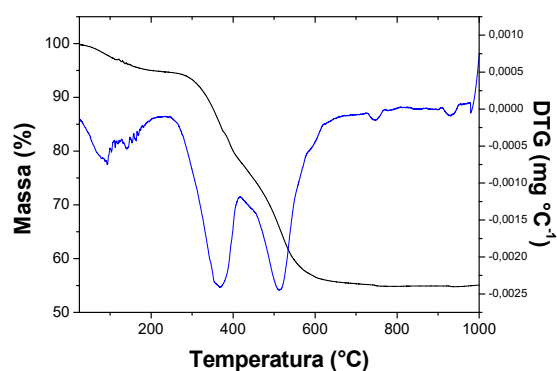
(a)



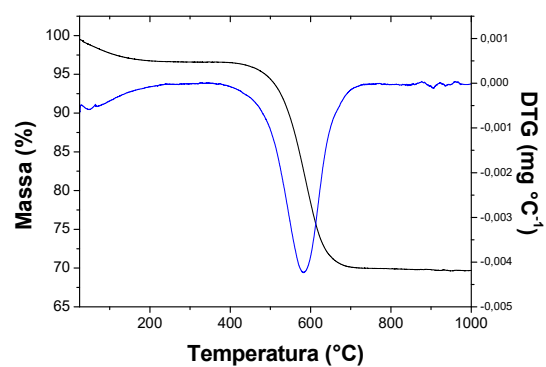
(b)

A1. Termogravimetria e Termogravimetria derivativa (TG/DTG) pós-teste de craqueamento do óleo de soja refinado sobre os catalisadores derivados do (a) MgAl-LDH e (b) ZnAl-LDH.

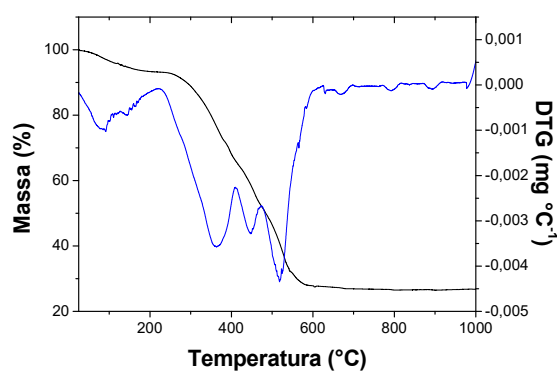
APÊNDICE 2

Análise termogravimétrica pós-teste (TG/DTG pós-teste) – Hidrocraqueamento
(Catalisadores ácidos)

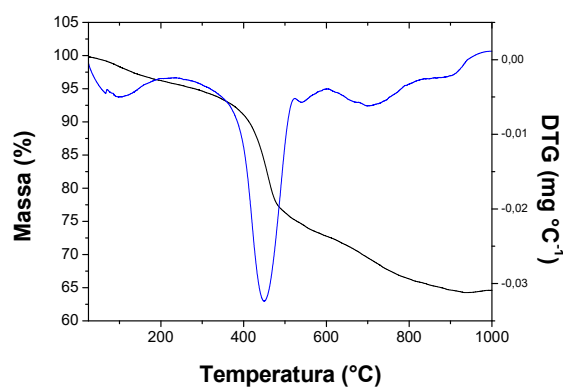
(a)



(b)



(c)

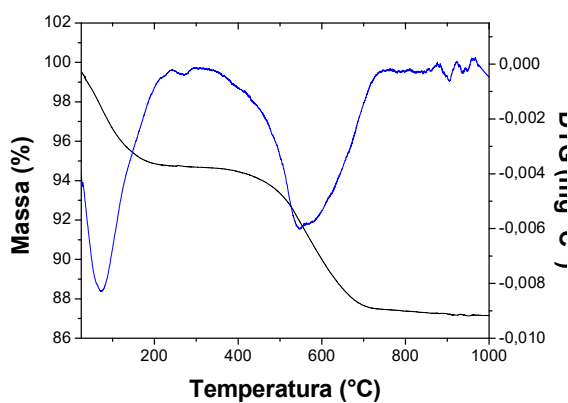


(d)

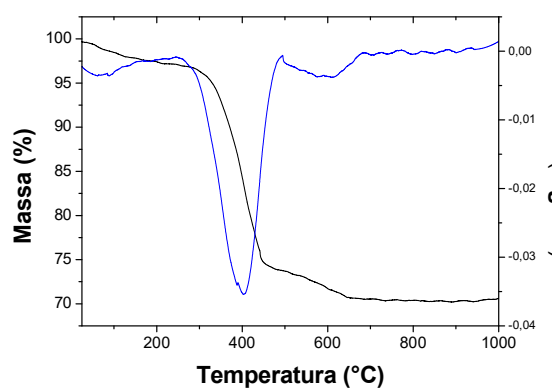
A2. Termogravimetria e Termogravimetria derivativa (TG/DTG) pós-teste de craqueamento do óleo de soja refinado sobre os catalisadores (a) 2%Ni/HZSM-5, (b) 5%Ni/HZSM-5, (c) 10%Ni/HZSM-5 e (d) 2%Ni/HMCM-22.

APÊNDICE 3

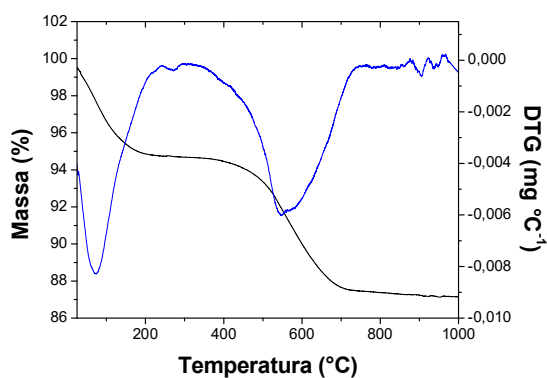
Análise termogravimétrica pós-teste (TG/DTG pós-teste) – Hidrocraqueamento
(Catalisadores básico)



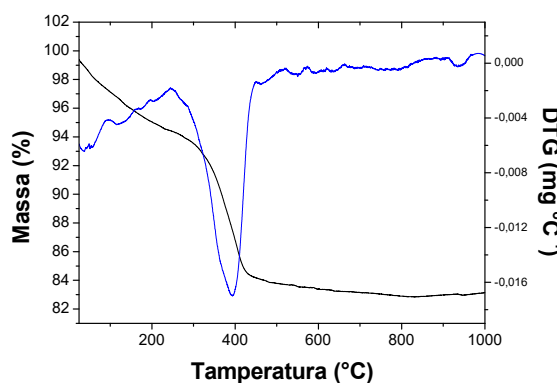
(a)



(b)



(c)



(d)

A3. Termogravimetria e Termogravimetria derivativa (TG/DTG) pós-teste de craqueamento do óleo de soja refinado sobre os catalisadores (a) NiMgAl 1.2.1-LDH, (b) NiMgAl 2.1.1-LDH, (c) NiMgAl 3.1.1 e (d) NiZnAl 2.1.1-LDH

REFERÊNCIAS

- ¹ FERRARI, R.A; OLIVEIRA, V.S; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres fenílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**. Ponta Grossa – PR, v. 28, n°. 1, p. 19-23, nov. 2005.
- ² IEA Bioenergy. Potential Contribution of Bioenergy to the World's Future Energy Demand. Paris: OECD, 2007.
- ³ LOPES, J. S; ANDRADE, T. C. Q; SANTANA, G.C. Biodiesel: oportunidades e desafios. **Bahia Agrícola**. v. 8, n° 1, 2007.
- ⁴ VERAS, G; GOMES. A.A.; SILVA, A.C.; BRITO, A.L.B.; ALMEIDA, P.B.A. MEDEIROS, E.P. Classification of biodiesel using NIR spectrometry and multivariate techniques. **Talanta**, v. 83, p. 565 – 568, 2010.
- ⁵ COELHO, Renata Alvarez. **Equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo ésteres etílicos do Biodiesel (glicerol ou água) + etanol: dados experimentais e modelagem termodinâmica**. 2011. 84p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- ⁶ RAMOS, L.P; SILVA, F.R; MANGRICH, A.S; CORDEIRO, C.S. Tecnologias de produção do biodiesel. **Revista Virtual Química**. Curitiba – PR, v. 3, n° 5, 385-405, nov. 2011.
- ⁷ Comissão Mundial sobre meio ambiente e desenvolvimento. NOSSO FUTURO COMUM. Ed. **Fundação Getúlio Vargas**, 2ª edição, Rio de Janeiro: FGV, p. 430, 1988.
- ⁸ GOES, T.; MARRA, R. Biocombustíveis – uma alternativa para o mundo, uma oportunidade para o Brasil. **EMBRAPA**, Brasília – DF, 2008.
- ⁹ Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/protocolo-de-quioto>. Acesso em 01 fevereiro de 2017.
- ¹⁰ MOREIRA, H.M.; GIOMETTI, A.B.R. O protocolo de Quioto e as possibilidades de inserção do Brasil no mecanismo de desenvolvimento limpo por meio de projetos em energia limpa. **Contexto internacional**, v. 30, p. 9 – 47, 2008.
- ¹¹ O acordo de Copenhague e as decisões de Cancún no contexto da convenção do clima. **Comunicado do IPEA**, n° 109, 2011.
- ¹² FISHER, D.R. COP-15 in Copenhagen: How the Merging of Movements Left Civil Society Out in the Cold. **Global Environmental Politics**, v. 10, n° 2, p. 11-17, 2010.
- ¹³ GUTIÉRRES, W.B. COP 21: Acuerdo contra el cambio climático en Paris. **Apuntes de ciencia e sociedad**, v. 5, n° 2, 2015.

¹⁴ Resolução do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE n°16/2018, DOU 8.11.2018.

¹⁵ BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **O futuro da indústria: Biodiesel (coletânea de artigos)**. Brasília: Imprensa nacional, 2006.

¹⁶ Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, Resolução ANP n°798, de 1.8.2019 – DOU 2.8.2019.

¹⁷ CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Biocombustíveis aeronáuticos: Progressos e desafios**. CGEE, Brasília, 2010.

¹⁸ CORTEZ, Luis Augusto Barbosa. **Biocombustíveis para aviação**. Disponível em:<<http://www.biodieselbr.com/noticias/biocombustivel/bioqav/biocombustiveis-para-aviacao-060912.htm>>. Acesso em 15 dez. 2019.

¹⁹ IHA, B.K.V.; SANTOS, L.B.; SANTOS, L.A.; SBAMPATO, M.E.; ROCCO, J.A.F.F. Equações lineares e não lineares para prever o comportamento de propriedades físico-químicas de combustível de aviação misturado com bioquerosene drop-in alternativo. **Química Nova**, v. 42, n° 1, p. 1-9, 2019.

²⁰ MARIA, J.C.S; AMORIM, M.C.V; AGUIAR, M.R.M.P; SANTOS, Z.A.M; CASTRO, P.S.C.B.G; BALTHAZAR, R.G. Petróleo: um tema para o ensino de química. **Química Nova na Escola**. n° 15, p. 15-23, maio 2002.

²¹ CAMOLESI, Valmir José. **Caracterização de querosene através da espectroscopia de infravermelho próximo**. 2009. 101p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

²² NASCIMENTO, C.A.O; MORO, L.F.L. Petróleo: energia do presente, matéria prima do futuro. **Revista USP**. n° 89, p. 90-97, março/maio 2001.

²³ ANAEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. Brasília – DF, 2008.

²⁴ BOLETIM DE CONJUNTURA DO SETOR ENERGÉTICO. **FGV energia**, v. 3, março/2017.

²⁵ QUERONESE DE AVIAÇÃO. Informações técnicas da Petrobrás, jan/2019.

²⁶ GONÇALVES, F.R.; BORGES, L.E.P.; FRAGA, M.A. Combustíveis de aviação: perspectivas e futuro.

²⁷ Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, Resolução ANP n°778, de 5.4.2019 – DOU 8.4.2019.

²⁸ NYGREN, E.; ALEKLETT, K.; HOOK, M. Aviation fuel and future oil production scenarios. **Energy Policy**. v° 37, p. 4003-4010, 2009.

-
- ²⁹ BAUMI, J.; BERTOSSE, C.M.; GUEDES, C.L.B. Obtenção de aditivo para querosene de aviação através de coproduto da indústria sucroalcooleira. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n° 4, 2019.
- ³⁰ SIMÕES, A.F.; SHAEFFER, R. Emissões de CO₂ devido ao transporte aéreo no Brasil. **Revista Brasileira de Energia**. v. 9, n° 1, 2000.
- ³¹ Agência Nacional de Aviação Civil – ANAC, INVENTÁRIO NACIONAL DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DA AVIAÇÃO CIVIL 2014 (ano base 2013), relatório final, 2014.
- ³² HARRISON, R.M.; MASIOL, M.; VARDOULAKIS, S. Civil aviation, air pollution and human health, **Environmental Research Letter**, v. 10, doi: 10.1088/1748-9326/10/4/041001.
- ³³ VAISHNAV, P.; PETSONK, A.; AVILA, R.A.G.; MORGAN, M.G.; FISCHBECK, P.S. Analysis of a proposed mechanism for carbon-neutral growth in international aviation, **Transportation Research Part D**, n°45, p. 126 – 138, 2016.
- ³⁴ SIMÕES, André Felipe. **O transporte aéreo brasileiro no contexto de mudanças climáticas globais: Emissão de CO₂ e alternativas de mitigação**. 2003. 321p. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Eenergético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- ³⁵ KNIGHTON, W.B.; ROGERS, T. M.; ANDERSON. B.E.; HERNDON, S.C.; YELVINGTON, P.E.; LYE, R.C.M. Quantification of Aircraft Engine Hydrocarbon Emissions Using Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry. **Journal of Propulsion and Power**, v. 23, n°5, p. 949 – 958, 2007.
- ³⁶ ONASCH, T.O.; JAYNE, J.T.; HERNDON, S.; WORSNOP, D.R.; LYE, R.C.M, MORTIMER, P.; ANDERSON, B.E. Chemical Properties of Aircraft Engine Particulate Exhaust Emissions, **Journal of Propulsion and Power**, v. 25, p. 1121 – 1137, 2009.
- ³⁷ PSANIS, C.; TRIANTAFYLLOU, E.; GIAMARELOU, M.; MANOUSAKAS, M.; ELEFThERIADIS, K.; BISKOS, G. Particulate matter pollution from aviation-related activity at a smallairport of the Aegean Sea Insular Region. **Science of the Total Environment**, v. 596-597, p. 187 – 193, 2017.
- ³⁸ ABEYDEERA, L.H.U.W.; MESTHRIGE, J.W.; SAMARASINGHALAGE, T.I. Global Research on Carbon Emissions: A Scientometric Review. **Sustainability**, v. 11, issue 14, 2019.
- ³⁹ Agência Nacional de Aviação Civil – ANAC, Resolução N°496, de 28 de novembro de 2018, DOU 3.12.2018.
- ⁴⁰ BETIOLO, C.R.; ROCHA, G.C.; MACHADO, P.R.C. Iniciativas da aviação para redução das emissões de CO₂. VIII SITRAER / II RIDITA, São Paulo, 2009.

-
- ⁴¹ BONASSA, G.; SCHNEIDER, L.T.; FRIGO, K.D.A.; CUNHA, F.S.; LINS, M.A.; FRIGO, E.P. Bioquerosene: Panorama da produção e utilização no Brasil. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 97-106, 2014.
- ⁴² Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, Resolução ANP nº20, de 24.6.2013 – DOU 25.6.2013.
- ⁴³ UBRABIO. **Biodiesel em foco**. Brasília, DF, nº 4, agosto de 2012.
- ⁴⁴ SENADO FEDERAL. Projeto de Lei do Senado nº 9.321, de 12 de dezembro de 2017.
- ⁴⁵ International Civil Aviation Organization. Alternative fuels certification process accomplishments and challenges, **Conference on Aviation and Alternative Fuels**, Working Paper 17, Mexico City, Mexico, 11 to 13 October 2017.
- ⁴⁶ LAVIOLA, B.G. Matérias-primas para a produção de bioquerosene – oportunidades e desafios. EMBRAPA Agroenergia, 2015.
- ⁴⁷ MANDARINO, J.M.G.; ROESSING, A.C.; BENASSI, V.T., Óleos – alimentos funcionais. Londrina: Embrapa Soja, 2005.
- ⁴⁸ BRANDÃO, K.S.R.; NASCIMENTO, U.M.; SOUZA, M.C.; MOUZINHO, A.M.C.; SOUZA, A.G.; CONCEIÇÃO, M.M.; MOURA, K.R.M. **Produção de biodiesel por transesterificação do óleo de soja com misturas de metanol-etanol**.
- ⁴⁹ FONSECA, H.; GUTIERREZ, L.E. Composição em ácidos graxo de óleos vegetais e gorduras animais. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, v.31, p.485-490, 1974.
- ⁵⁰ REDE GLOBO.GLOBO.COM. Estudos com biocombustíveis para aviação já estão em fase de testes. Disponível em: <<http://redeglobo.globo.com/globoecologia/noticia/2012/09/estudos-com-biocombustiveis-para-aviacao-ja-estao-em-fase-de-testes.html>>. Acesso em 17 nov. 2012.
- ⁵¹ FERNADES, J.D.; CHAVES, L.H.G.; DANTAS, J.P.; SILVA, J.R.P. Fenologia e produção do pinhão-manso cultivado com diferentes fontes de adubação. **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, nº. 2, p. 339-346, 2013.
- ⁵² Pinhão Manso. Disponível em <https://www.todafruta.com.br/pinhao-manso/>. Acesso em 31 de outubro de 2019.
- ⁵³ EMBRAPA. **Oleaginosas potencias do Nordeste para a produção de biodiesel**. Campina Grande, PB, 2007.
- ⁵⁴ TERPINC, P.; POLAK, T.; MAKUC, D.; ULRIH, N.P.; ABRAMOVIC, H. The occurrence and characterisation of phenolic compounds in camelina sativa seed, cake and oil. **Food Chemistry**, v. 131, p. 580 – 589, 2012.

⁵⁵ LLAMAS, A.; AL-LAL, A.M.; HERNANDEZ, M.; LAPUERTA, M.; CANOIRA, L. Biokerosene from babassu and camelina oils: production and properties of their blends with fossil querosene. **Energy Fuels**, v. 26, p. 5968–5976, 2012.

⁵⁶ Disponível em <http://www.oilseedcrops.org/camelina/> Acesso em 31 de outubro de 2019.

⁵⁷ CONTI, R.; PEZZOLESI, L.; PISTOCCHI, R.; TORRI, C.; MASSOLI, P.; FABBRI, D. Photobioreactor cultivation and catalytic pyrolysis of the microalga *Desmodesmus communis* (Chlorophyceae) for hydrocarbons production by HZSM-5 zeolite cracking. **Bioresource Technology**, v. 222, p. 148 – 155, 2016.

⁵⁸ ARAÚJO, Pedro Henrique Moraes de. **Obtenção de bioquerosene de aviação “drop in” por pirólise rápida e desoxigenação catalítica a partir do Licuri (*Syagrus coronata*)**. 2014. 99p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

⁵⁹ RADICH, T. The flight paths for biojet fuel, Washington, DC 20585: 2015.

⁶⁰ LESSA, Juliana Haas Peçanha. **Análise técnico-econômica do processo BTL (*Biomass to liquid*) pela síntese de Fisher-Tropsch no Brasil**. 2008. 91p. Projeto de final de curso (Graduação em Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação) – Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, Rio de Janeiro, 2008.

⁶¹ SOUZA, José Roberto. **Síntese de Fischer-Tropsch sobre peroviskitas $\text{La}_7\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$** . 2010. 109p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010

⁶² KIVIAHO, J. Fischer-Tropsch synthesis catalysed by cobalt-rhodium and cobaltruthenium carbonyl clusters on silica. Espoo 1996. **Technical Research Centre of Finland**, VTT Publications 290. 36 p., 1996.

⁶³ DATYE, A.K.; SCHWANK, J. Fischer-Tropsch synthesis on bimetallic ruthenium-gold catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 93, p. 256-269, 1985.

⁶⁴ BEZERRA, Márcio Barbalho Dantas. **Implementação de um modelo computacional para estudo do processo Fischer-Tropsch em reator de leito de lama**. 2010. 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

⁶⁵ FONSECA, Aires Duarte. ***Biomass to liquid*: uma contribuição ao estudo da obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese de Fisher-Tropsch**. 2009. 143p. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

-
- ⁶⁶ VELÁZQUEZ, R.S.G.; KUBOTANI, R.T.; VELÁZQUEZ, S.M.S.G. Novos combustíveis para aviação: um estudo de caso. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, v. 12, n.º. 1, p. 77-93.
- ⁶⁷ CREMONEZ, P.A.; FEROLDI, M.; ARAÚJO, A.V.; BORGES, M.N.; MEIER, T.W.; FEIDEN, A.; TELEKEN, J.G. Biofuels in Brazilian aviation: Current scenario and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1063-1072, 2015.
- ⁶⁸ PARENTE, Rafael Benevides. **Desenvolvimento de reator poroso de gaseificação de biomassa líquida por oxidação parcial aplicado ao glicerol**. 2012. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- ⁶⁹ SOUZA, Guilherme. **Preparação, caracterização, e desempenho de catalisadores à base de ferro na síntese de Fischer-Tropsch**. 2010. 158p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- ⁷⁰ COSTA, Luis Fernando de Medeiros. **Conversão do óleo de dendê utilizando material mesoporoso para obtenção de bioquerosene**. 2016. 70p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química do Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- ⁷¹ SIMAKOVA, I.; ROZMYSLOWICZ, B.; SIMAKOVA, O.; MÄKI-ARVELA, P.; SIMAKOV, A.; MURZIN, Y.D. Catalytic Deoxygenation of C18 Fatty Acids Over Mesoporous Pd/C Catalyst for Synthesis of Biofuels. **Topics in Catalysis**, v.54, p. 460–466, 2011.
- ⁷² FORD, J.P.; IMMERS, J.G.; LAMB, H.H. Palladium Catalysts for Fatty Acid Deoxygenation: Influence of the Support and Fatty Acid Chain Length on Decarboxylation Kinetics. **Topics in Catalysis**, v. 55, p. 175–184, 2012.
- ⁷³ SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n.º. 1, p. 199-210, 1998.
- ⁷⁴ RANUCCI, Carolline Rodrigues. **Transesterificação seguida de destilação para obtenção de bioquerosene de pinhão manso (*Jatropha curcas L*), babaçu (*Orbignya phaletera*) e palmiste (*Elaeis guineense*)**. 2015. 103p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia), Toledo, 2015.
- ⁷⁵ BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SHAFIE, A.; ISMAIL, R. A.; HAMDAN, H. Blended aviation biofuel from esterified *Jatropha curcas* and waste vegetable oils. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44 (6), p. 911–916, 2013.
- ⁷⁶ MOTA, C.J.A.; MONTEIRO, R.S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. **Química Nova**, v. 36, n.º. 10, p.1483-1490, 2013.

-
- ⁷⁷ YAMAGUCHI, D.; KITANO, M.; SUGANUMA, S.; NAKAJIMA, K.; KATO, H.; HARA, M. Hydrolysis of Cellulose by a Solid Acid Catalyst under Optimal Reaction Conditions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.113 (8), p. 3181–3188, 2009
- ⁷⁸ OSAKI, M.; BATALHA, M. O. Produção de Biodiesel e Óleo Vegetal no Brasil: Realidade e Desafio. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, Lavras, v. 13, n°. 2, p. 227-242, 2011.
- ⁷⁹ REDA, S. Y.; CARNEIRO, P.I.B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n°. 27, p. 60-67, 2007.
- ⁸⁰ FARIA, A. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T.O.; FILHO, N.R.A. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, São Paulo, v. 27, p. 111-119, 2002.
- ⁸¹ FARIA, I.D.; PEIXOTO, M.; MORAIS, P.; SOUZA, R.B.L. A utilização de óleo vegetal refinado como combustível – Aspectos legais, técnicos, econômicos, ambientais e tributários. CENTRO DE ESTUDOS DA CONSULTORIA DO SENADO, Textos para discussão 73, agosto de 2010.
- ⁸² RAMALHO, H.F.; SUAREZ, P.A.Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista virtual de química**. Vol. 5 (1), p.2-15, 2013.
- ⁸³ SILVA, Raquel Medeiros. **Craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e gorduras**. 2010. 189p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.
- ⁸⁴ CENTRO DE ESTUDOS DA CONSULTORIA DO SENADO. **Utilização de óleo vegetal refinado com combustível – Aspectos legais, técnicos, econômicos, ambientais e tributários**. Textos para discussão 73. Brasília, 2010.
- ⁸⁵ MORETTO, E; FEET, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras vegetais na Indústria de Alimentos. São Paulo: Varela Editora e Livraria, 1998.
- ⁸⁶ TONELI, J.T.C.L; MURR, F.E.X; PARK, K.J. Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, especial, v.7, n°.2, p.181-204, 2005.
- ⁸⁷ TOSCANO, G; MALDINI, E. Analysis of the physical and chemical characteristics of vegetable poils as fuel. **Journal of Agricultural Engeneering**. v. 38, n°. 3, p.39-47, 2007.
- ⁸⁸ RODENBUSH, C.M; HSIEH, F.H; VISWANATH, D.S. Density and viscosity of vegetable oils. **Journal of the American Oils Chemits' Society**. v. 76, n° 12, p.1415-1419, 1999.
- ⁸⁹ NOUREDDINI, H; TEOH, B. C; CLEMENTS, L.D. Viscosities of vegetables oils and fatty acids. **Journal of the American Oils Chemits' Society**, v.69, n°. 12, p. 1189-1191, 1992.

-
- ⁹⁰ OLIVEIRA, B. M; FILHO, J. M. M; AFONSO, J. C. A densidade e a evolução do densímetro. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 35, n° 1, p.1601, 2013.
- ⁹¹ GOODRUM, J. W; EITCMAN, M. A. Physical properties of low molecular weight triglycerides for the development of bio-diesel fuel models. **Biuresource technology**. v. 56, p. 55-60, 1996.
- ⁹² ALMEIDA, J.K.P; NUNES, G.P; TEIXEIRA, C.C.M; RODRIGUES, D.P; MELLO, J.R. Caracterizações físico químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples. **XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. Belo Horizonte, MG, Brasil, 04 a 07 de outubro de 2011.
- ⁹³ PASCUET, N.S.; TIGLEA, P; ZANEBON, O. Métodos físico-químicos para análise de alimentos- 4ª edição. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- ⁹⁴ MELO, Maria Andrea Mendes Formiga. **Avaliações das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**. 2010 118p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- ⁹⁵ COSTA, Ticiania Leite. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. 2006. 113p. Dissertação (mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.
- ⁹⁶ Disponível em <<https://www.biodieselbr.com/revista/013/por-dentro-da-materia-prima-3.htm>>. Acesso em 07 de fevereiro de 2017.
- ⁹⁷ FREIRE, R.; SANTOS, M.R.F.; SILVA, A.O.S.; BARBOSA, C.; PACHECO, J. G.A. FRETY, R. Pirólise rápida de óleos vegetais em presença de catalisadores: comportamento do composto modelo ácido mirístico adsorvido em NiO/sílica e NiO/alumina. **17º congresso brasileiro de catálise e VII congresso de catálise do mercosul**. Gramado – RS, 15 a 19 de set. 2013.
- ⁹⁸ PASTURA, N. M. P.; NUNES, P. P.; GONZALEZ, W. A. In Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura, Soluções Energéticas para a Amazônia. Ministério das Minas e Energia: Brasília, 2008, ch. 7. Disponível em [http://luzparatodos.mme.gov.br/luzparatodos/downloads/Solucoes Energeticas para a Amazonia Biodiesel.pdf](http://luzparatodos.mme.gov.br/luzparatodos/downloads/Solucoes_Energeticas_para_a_Amazonia_Biodiesel.pdf).
- ⁹⁹ CHANG, C.; WAN, S. China's motor fuels from tung oil. **Industrial And Engineering Chemistry**, v.39, n° 12, p. 1543 – 1548, 1947.
- ¹⁰⁰ RODRIGUES, Juliana Petrocchi. **Produção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos na presença de catalisadores de metais platinicos e pressão de H₂**. 2011. 91p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- ¹⁰¹ 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**, v. 30, n° 3, p. 667-676, 2007.

¹⁰² MELO, Ana Cláudia Rodrigues de. **Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol (*Helianthus annus L.*) sobre materiais micro e mesoporosos**. 2010. 156p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

¹⁰³ JUNIOR, Geraldo Eduardo da Luz. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15**. 2010. 116p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

¹⁰⁴ MAHER, K.D.; BRESSLER, D.C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**.v. 98, p. 2351–2368, 2007

¹⁰⁵ SANTOS, C.D.; BONFIM, L.M.; MOTTA, J.A.S.; RODRIGUES, G.; NASCIMENTO, A.R.; ARAÚJO, A.S.; PEDROSA, A.M.G.; SOUZA, M.J.B. Estudo da pirólise do óleo de soja sobre peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Scientia Plena**. Natal, RN, v. 5, n° 11, 2009.

¹⁰⁶ BEZERGIANNI, S.; VOUTETAKIS, S.; KALOGIANNI, A. Catalytic Hydrocracking of Fresh and Used Cooking Oil. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 8402 – 8406, 2009.

¹⁰⁷ SUAREZ, P.A.Z; SANTOS, A.L.F; RODRIGUES, J.P; ALVES, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**. Brasília, DF, v. 32, n°. 3, 768-775, 2009.

¹⁰⁸ PINHO, D.M.M; SUAREZ, P.A.Z. A hidrogenação de óleos e gorduras e suas aplicações industriais. **Revista Virtual de Química**. Brasília, DF, v. 5, n°. 1, 47-62, 2013.

¹⁰⁹ FAN, K.; LIU, J.; YANG, X.; RONG, L. Hydrocracking of Jatropha oil over Ni-H3PW12O40/nano-hydroxyapatite catalyst. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 39, p. 3690 – 3697, 2014.

¹¹⁰ BEZERGIANNI, S.; KALOGIANNI, A. Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3927-3932, 2009.

¹¹¹ KARABULUT, I.; KAYAHAN, M.; YAPRAK, S.; Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation, **Food Chemistry**, v.81, 2003.

¹¹² SMEJKAL, Q.; SMEJKALOVA, L.; KUBICKA, D. Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**, v.146, p.155-160, 2009.

-
- ¹¹³ SANTANA, A.; LARRAYOZ, M.A.; RAMÍREZ, E.; NISTAL, J.; RECASENS, F. Sunflower oil hydrogenation on Pd in supercritical solvents: Kinetics and selectivities. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 41, p. 391-403, 2007.
- ¹¹⁴ TIGO, R.T; PERGHER, S.B.C; PETKOWICZ, D.I; SANTOS, J.H.Z. Um novo procedimento de síntese de zeólita empregando argilas naturais. **Química nova**. Erechim, RS, v. 32, n°. 1, 21-25, 2009
- ¹¹⁵ PLOTEGHER, Fábio; RIBEIRO, Caue. Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para o uso em sistemas de adsorção química. EMBRAPA, comunicado técnico 107, ISSN 1517-4786. São Carlos-SP, jul. 2009.
- ¹¹⁶ LUZ, Adão Benvindo da. Zeólitas: Propriedades e usos industriais. CETEM/CNPQ – Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, 1995.
- ¹¹⁷ BRAGA, A.A.C; MORGON, N.H. Descrições estruturais cristalinos de zeólitos. **Química nova**. Campinas, SP, v. 30, n° 1, p. 178-188, 2007.
- ¹¹⁸ Antunes, Luciano. **Estudo da cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4A**. 2012. 100p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2012.
- ¹¹⁹ MELO, Carolina Resmini. **Síntese de zeólita tipo 5ª a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- ¹²⁰ THOMAS, J. M.; Turning Points in Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 33, p. 913-937, 1994.
- ¹²¹ SANTOS, F.K.G.; ARAÚJO, J.A.; CARVALHO, M.W.N.C.; BARBOSA, C.M.B.M.; ALSINA, O.L.S. Processo de dessulfurização da gasolina: estudo cinético utilizando MePOs como adsorvente. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.
- ¹²² AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n° 6B, p. 1145-1154, 2002.
- ¹²³ MONTE, M.B.M.; RESENDE, N.G.A.M.; Zeólitas Naturais, CETEM. Rio de Janeiro, 2005.
- ¹²⁴ SILVESTRE, A.H.O.; VIEIRA, E.B.; BARRETO, L.S. Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc). **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**. v. 2, n° 1, p. 63-75, 2012.
- ¹²⁵ SANTOS, Livia Viviane dos Anjos. **Síntese e caracterização das zeólitas ferrieritas e ZSM-5 para pirólise de óleos vegetais**. 2014. 78p. Dissertação

(Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.

¹²⁶ TWAIQ, F.A.A.; BHATIA, S.; ZABIDI, N.A.M. Catalytic cracking of palm oil over zeolite catalysts: statistical approach. **IIUM Engineering Journal**, v. 2, n° 1, 2001.

¹²⁷ TWAIQ, F.A.; ZABIDI, N.A.M.; BHATIA, S. Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p.3230-3237, 1999.

¹²⁸ PALMER, S.J.; FROST, R, L.; NGUYEN, T. Thermal decomposition of hydrotalcite whit molybdate and vanadate anions in the interlayer. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 92, p.879–886, 2008.

¹²⁹ CAVINI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis today**, v.11, p.173-291,1991.

¹³⁰ OGAWA, M.; KAIHO, H. Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite particles. **Langmuir**, v. 18, p. 4240-4242, 2002.

¹³¹ TICHIT, D.; LHOUTY, M. H.; GUIDA, A.; CHICHE, B, H.; FIGUERAS, F.; AUROUX, A.; BARTALINI, D.; GARRONE, E. Textural properties and catalytic activity of hydrotalcite. **Journal of catalysis**, v. 151, p. 50-59, 1995

¹³² VALENTE, J. S.; FIGUEIRAS, F.; GRAVELLE, M.; KUMBHAR, P.; LOPEZ, J.; BESSE, J-P. basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions. **Journal of catalysis**, v.189, p. 370-381, 2000.

¹³³ NAVARRETE, M.E.C.; SPRUNG, R. Preparação e caracterização de hidrotalcitas Mg/Al/Cr

¹³⁴ CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n° 3, p. 300-311, 1998.

¹³⁵ CARPENTIER, J.; LAMONIER, J.F.; SIFFERT, S.; ZHILINSKAYA, E.A.; ABOUKAIS. Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, p. 91–101, 2002.

¹³⁶ SHU, X.; ZHANG, W.; HE, J.; GAO, F.; ZHU, Y. Formation of Ni–Ti-layered double hydroxides using homogeneous precipitation method. **Solid State Sciences**, v. 8, p. 634–639, 2006.

¹³⁷ DEBEK, R.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; GALVEZ, M.E.; COSTA, P. A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane. **Catalysts**, v. 7, n° 32, 2007.

¹³⁸ SIDERIS, P.J.; Mg/Al Ordering in Layered Double Hydroxides Revealed by Multinuclear NMR Spectroscopy. **Science**, v. 321, n° 113, 2008.

-
- ¹³⁹ ALMEIDA, M.A.O. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica de hidróxidos duplos lamelares (LDHs) contendo metais de transição na redução de NO com CO**, 2008. Tese de doutorado, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- ¹⁴⁰ CONSTANTINO, V.R.L.; PINNAVAIA, T.J. Basic Properties of $Mg^{2+_{1-x}}Al^{3+}_x$, Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. **Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 883 – 892, 1995.
- ¹⁴¹ VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, v. 14, p.161–198, 1999.
- ¹⁴² Almeida, Marlon Brando Bezzerá. **Bio-óleo a partir de pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana de açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico**, 79p, 2008. Dissertação (Mestrado Ciências em tecnologia de processos químicos e bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro
- ¹⁴³ SIMÕES, S.S. **Produção catalítica de biodiesel de soja sem glicerol**, 2016. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS.
- ¹⁴⁴ FRÉTY, R.; ROCHA, M.G.C.; BRANDÃO, S.T.; PONTES, L.A.M.; PADILHA, J.F.; BORGES, L.E.P.; GONZALES, W.A. Cracking and Hydrocracking of Triglycerides for Renewable Liquid Fuels: Alternative Processes to Transesterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n°. 7, p. 1206-1220, 2011.
- ¹⁴⁵ ONAY, O.; KOÇKAR, O.M. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus*L.). **Biomass and Bioenergy**, v.26, p. 289-299, 2004.
- ¹⁴⁶ VU, X.H.; ARMBRUSTER, U. Catalytic cracking of triglycerides over micro/mesoporous zeolitic composites prepared from ZSM-5 precursors with varying aluminum contents. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 125, p. 381–394, 2018.
- ¹⁴⁷ PADMAJA, K.V.; ATHEYA, N.; BHATNAGAR, A.K. Upgrading of Candelilla biocrude to hydrocarbon fuels by fluidcatalytic cracking. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p.1664-1669, 2009.
- ¹⁴⁸ SANTOS, F.R.; FERREIRA, J.C.N. Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas. **Química Nova**, v. 21(5), 1998.
- ¹⁴⁹ VONGHIA, E.; BOOCOCK, D.G.B.; KONAR, S.K.; LEUNG, A. Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina. **Energy Fuels**, v. 9, n °6, p.1090-1096, 1995.
- ¹⁵⁰ ARVELA, P.M.; KUBICKOVA, I.; SNARE, M.; ERANEN, K.; MURZIN, D.Y. Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 30-41, 2007.

-
- ¹⁵¹ MAIER, W.F.; ROTH, W.; THIES, I.; SCHLEYER, P.V.R. Gas Phase Decarboxylation of Carboxylic Acids. **Chemische Berichte**, v. 115, p. 808-812, 1982.
- ¹⁵² CHARUSIRI, W.; YONGECHAREON, W.; VITIDSAND, T. Conversion of used vegetable oils to liquid fuels and chemicals over HZSM-5, sulfated zirconia and hybrid catalysts. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n° 3, p.349-355, 2006.
- ¹⁵³ SONTALIA, A.; N, KUMAR. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review, **Journal of the Energy Institute**, v. 92, p.1 – 17, 2019.
- ¹⁵⁴ CARRIÇO, C.S.; CRUZ, F.T.; SANTOS, M.B.; PASTORE, H.O.; ANDRADE, H.M.C.; MASCARENHAS, A.J.S., **Microporous Mesoporous Mater.**, **181** (2013).
- ¹⁵⁵ S. T. Wilson. Verified Syntheses of Zeolitic Materials, 2nd Ed., H. Robson (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2001.
- ¹⁵⁶ W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 309 (2009) 71.
- ¹⁵⁷ HARTMAN, L.; ESTEVES, W.; Tecnologia de Óleos e Gorduras. S. I. C., São Paulo, 1982.
- ¹⁵⁸ GIOIELLI, L.A. Óleos e gorduras vegetais: composição e tecnologia. Revista Brasileira de Farmacognosia, São Paulo, 1995.
- ¹⁵⁹ LEITE, R.C.N.; SOUZA, B.V.; RODRIGUES, M.G.F. Caracterização e síntese estática da zeólita MCM-22. 4º PDPEPETRO, Campinas, SP, 21-24 de outubro de 2007.
- ¹⁶⁰ MORTOLA, V. B.; FERREIRA, A.P.; FEDEYKO, J.M.; DOWNING, C.; BUENO, J.M.C.; KUNG, M.; KUNG, H.H. Formation of Al-rich nanocrystalline ZSM-5 via chloride-mediated, abrupt, atypical amorphous-to-crystalline transformation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20 (35), 2010.
- ¹⁶¹ NARAYANAN, S.; SULTANA, A.; KRISHNA, K. Synthesis of ZSM-5 type zeolites with and without template and evaluation of physicochemical properties and aniline alkylation activity. **Catalysis Letters**, v. 34, p. 129-138, 1995.
- ¹⁶² DEROUANE, E. G.; DETERMMERIE, S.; GABELICA, Z.; BLOM, N. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Type Zeolites. I. Physico Chemical properties of precursors and intermediates. **Applied Catalysis**, v. 1, p. 201-224, 1981.
- ¹⁶³ ADRIANO, A.; SORIANO, G.; DUQUE, J. Characterization on water absorption and desorption properties of natural zeolites in Ecuador. International symposium on energy, 2013.
- ¹⁶⁴ THOMAS, C.L. Chemistry of cracking catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 41, p.2564-2573, 1949.
- ¹⁶⁵ DÍAZ, L.E.S.; AMAYA, J.A.G.; TRUJILLO, C.A. General aspects of zeolite acidity characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 15, p. 229-243, 2015.

-
- ¹⁶⁶ VAKULÍK, J.; SETNICKA, M.; BULÁNEK, R. Study of Brønsted acid site in H-MCM-22 zeolite by temperature programmed desorption of ammonia. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, p.1217-1224, 2016.
- ¹⁶⁷ ZHANG, X.; ZHONG, J.; WANG, J.; ZHANG, L.; GAO, J.; LIU, A. Catalytic performance and characterization of Ni-doped HZSM-5 catalysts for selective trimerization of n-butene. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 863-870, 2009.
- ¹⁶⁸ GAYUBO, A.G.; ALONSO, A.; VALLE, B.; AGUAYO, A.T.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Hydrothermal stability of HZSM-5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons. **Fuel**, v. 89, p. 3365-3372, 2010.
- ¹⁶⁹ THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P., REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; SINGH, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, DOI: 10.1515/pac-2014-1117, 2015.
- ¹⁷⁰ LIU, B.; LI, C.; REN, Y.; TAN, Y.; XI, H.; QIAN, Y. Direct synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite by a dual-functional surfactant approach. **Chemical Engineering Journal**, v.210, p.96-102, 2012.
- ¹⁷¹ MASALSKA, A. Activity and stability of alumina zeolite nickel catalysts. **Catalysis Today**, v. 65, p. 271 – 277, 2001.
- ¹⁷² WILLIAMS, P.T.; HORNE, P.A. The influence of catalyst type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 31, p. 39-61, 1995.
- ¹⁷³ 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.
- ¹⁷⁴ ALENCAR, J.B.; ALVES, P.B.; CRAVEIRO, A.A. Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 31, 1268-1270, 1983.
- ¹⁷⁵ SOUZA, E.C. Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos antioxidantes, para uso em tratamentos térmicos de têmpera, 2007. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ¹⁷⁶ ALISKE, M.A. Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para determinação do teor de biodiesel em óleo diesel, 2010. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- ¹⁷⁷ SILVERSTEIN, Robert.M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 7ª edição, Rio de Janeiro, LTC, 2007.
- ¹⁷⁸ 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.

-
- ¹⁷⁹ JUNMING, X.; JIANCHUN, J.; YUNJUAN, S.; JIE, C. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9803-9806, 2010.
- ¹⁸⁰ JUNMING, X.; JIANCHUN, J.; YUNJU, L.; JIE, C. Liquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean oils. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4867-4870, 2009.
- ¹⁸¹ ZAHER, F.; GAD, M.S.; ALY, S. M.; HAMED, S. F.; ABO-ELWAFI, G. A.; ZAHRAN, H. A. Catalytic Cracking of Vegetable Oils for Producing Biofuel. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 60, n° 2, p. 291-300, 2017.
- ¹⁸² IDEM, R.O.; KATIKANENI, S.P.R.; BAKHSHI, N.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.
- ¹⁸³ KOVANDA, F.S.; JIRA' TOV' A.; RYME' S, J.; KOLOU' SEK, D. Characterization of activated CurMgAl hydrotalcites and their catalytic activity in toluene combustion. **Applied Clay Science**, v. 18, p. 71-80, 2001.
- ¹⁸⁴ KISHORE, D.; RODRIGUES, A. E. Liquid phase catalytic oxidation of isophorone with tert-butylhydroperoxide over Cu/Co/Fe-MgAl ternary hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, v. 345, p. 104-111, 2008.
- ¹⁸⁵ ANGELESCU, E.; PAVEL, O.D.; BÎRJEGA, R.; FLOREA, M.; ZAVOIANU, R. The impact of the "memory effect" on the catalytic activity of Mg/Al; Mg,Zn/Al; Mg/Al,Ga hydrotalcite-like compounds used as catalysts for cyclohexene epoxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 341, p. 50-57, 2008.
- ¹⁸⁶ WINTER, F.; WOLTERS, M.; DILLEN, A. J.; JONG, K. P. A hydrotalcite-based catalyst system for the single-stage liquid-phase synthesis of MIBK. **Applied Catalysis A: General**, v. 307, p. 231-238, 2006.
- ¹⁸⁷ ZHU, K.; LIU, C.; YE, X.; WU, Y. Catalysis of hydrotalcite-like compounds in liquidphase oxidation: (I) phenol hydroxylation. **Applied Catalysis A: General**, v. 168, p. 365-372, 1998.
- ¹⁸⁸ SELVAN, R.K.; AUGUSTIN, C.O.; BERCHMANS, L.J.; SARASWATHI, R. Combustion synthesis of CuFe₂O₄. **Materials Research Bulletin**, v. 38, p. 41-54, 2003.
- ¹⁸⁹ GANESH, I. A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: synthesis, processing and applications. **International Materials Reviews**, v. 58, p. 63-112, 2013.
- ¹⁹⁰ LUCRÉDIO, A.F. **Aplicação de catalisadores de Níquel e Cobalto preparado via precursores do tipo Hidrotalcita nas reações de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do metano**, 2007. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP.

-
- ¹⁹¹ LABAJOS, F.M.; RIVES, V. Thermal Evolution of Chromium (III) Ions in Hydrotalcite-like Compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 5313-5318, 1995.
- ¹⁹² KUS'TROWSKI, P.; SULKOWSKA, D.; CHMIELARZ, LUCJAN, LASOCHA, A. R.; DUDEK, B.; DZIEMBAJ, R. Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg–Al oxides in the aldol condensation of acetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 78, p. 11-22, 2004.
- ¹⁹³ HUSSEIN, M.Z.; ZAINAL, Z.; YAHAYA, AH.; AZIZ, ABA. Synthesis of layered organic-inorganic nanohybrid material: an organic dye, naphthol blue black in magnesium-aluminum layered double hydroxide inorganic lamella. **Materials Science and Engineering B**. 2002;88(1):98–102.
- ¹⁹⁴ Kanari, N.; Mishra, D.; Gaballah, I.; Dupré, B. Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide. **Thermochimica Acta**, v. 410, p. 93-100, 2004.
- ¹⁹⁵ YI, H.; ZHAO, S.; TANG, X.; NING, P.; WANG, H.; HE, D. Influence of calcination temperature on the hydrolysis of carbonyl sulfide over hydrotalcite-derived Zn-Ni-Al catalyst. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 1492-1495, 2011.
- ¹⁹⁶ AUROUX, A.; GERVASINI, A. Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxides surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, p. 6379-6379, 1990.
- ¹⁹⁷ ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. D. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 548–554, 2008.
- ¹⁹⁸ AUROUX, ALINE.; GERVASINI, A. Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxide surfaces. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 94, p. 6371-6379, 1990.
- ¹⁹⁹ TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quimica Nova**, v. 24, n°. 6, p. 808-818, 2001.
- ²⁰⁰ R. Llamas; C. J. Sanchidrián; J. R. Ruiz. Environmentally friendly Baeyer-Villiger oxidation with H₂O₂/nitrile over Mg(OH)₂ and MgO. **Applied Catalysis B**, v. 72, p. 18-25, 2007.
- ²⁰¹ KRÚSTOWISKI, P.; CHMIELARZ, L.; BOZEK, E.; SAWALHA, M.; ROESSNER, F. Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg–Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH₃ and CO₂. **Materials Research Bulletin**, v.39, p. 263–281, 2004.
- ²⁰² REICHLER, W.T.; KANG, S.W.; EVERHARDT, D.S. The Nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral. **Journal of Catalysis**, v.101, p. 352-359, 1986.

-
- ²⁰³ ZENG, H.; FENG, Z.; DENG, X.; LI Y. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. **Fuel**, v. 87, p. 3071–3076, 2008.
- ²⁰⁴ FONSECA, M.M.; YOSHIDA, M.I. Análise térmica de óleo de linhaça natural e oxidado. **Vértices**, Campos dos Goytacazes/RJ, v. 11, n. 1/3, p. 61-75, jan./dez. 2009.
- ²⁰⁵ TOMASSETI, M.; CAMPANELLA, L.; SAMMARTINO, M.P. TG and NMR analysis of commercial plant oil seeds. **Thermochimica Acta**, v. 190, p. 131-141, 1991.
- ²⁰⁶ BAGORIA, R.; ARORA, S.; KUMAR, M. Thermal decomposition behavior of edible oils in different atmospheres. **Archives of Applied Science Reserarch**, v. 4(6), p. 2382-2390, 2012.
- ²⁰⁷ JUNMING, X.; JIANCHUN, J.; YUNJUAN, S.; JIE, C. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9803-9806, 2010.
- ²⁰⁸ LHAMAS, D.E.L. Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) para produção de biocombustível, 2013. Tese de doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém.
- ²⁰⁹ FAN, K.; LIU, J.; YANG, X.; RONG, L. Hydrocracking of jatropha oil over Ni-H₃PW₁₂O₄₀/nano-hidroxyapatite catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 3690-3697, 2014.