



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS**



TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO BIO-ÓLEO DE GIRASSOL
OBTIDO POR CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO:
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

DAUCI PINHEIRO RODRIGUES

Campina Grande-PB
2014

DAUCI PINHEIRO RODRIGUES

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO BIO-ÓLEO DE GIRASSOL
OBTIDO POR CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO: SÍNTESE E
CARACTERIZAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

Orientadora: Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva
Morais

Campina Grande-PB
2014

DIGITALIZAÇÃO:
SISTEMOTECA - UFCG

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- R696a Rodrigues, Dauci Pinheiro.
Avaliação da estabilidade térmica do bio-óleo de girassol obtido por craqueamento térmico e termocatalítico: síntese e caracterização / Dauci Pinheiro Rodrigues. – Campina Grande, 2014.
154 f. : il. Color.
- Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
- "Orientação: Prof. Dr. Crislene Rodrigues da Silva Morais".
Referências.
1. Biocombustível. 2. Óleos Vegetais. 3. SAPO-5. 4. Pirólise.
5. Mecanismo. I. Morais, Crislene Rodrigues da Silva. II. Título.

CDU 665.347.8(043)

DAUCI PINHEIRO RODRIGUES

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO BIO-ÓLEO DE GIRASSOL
OBTIDO POR CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO: SÍNTESE E
CARACTERIZAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

Aprovada em 12 de Fevereiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA

Crislene Rodrigues da Silva Morais

Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais
Orientadora – (UAEMA/CCT/UFCG)

Lenilde Mérgia Ribeiro Lima

Profa. Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima
Examinador Externo – (CDSA/UFCG)

Maria do Socorro Lopes Cavalcanti

Profa. Dra. Maria do Socorro Lopes Cavalcanti
Examinador Externo – (DCBS/UFPB)

Soraya Alves de Moraes

Profa. Dra. Soraya Alves de Moraes
Examinador Externo – (DQ/CCT/UEPB)

Normanda Lino de Freitas

Profa. Dra. Normanda Lino de Freitas
Examinador Externo – (CDSA/UFCG)

Homenagem à minha mãe falecida em junho de 2013.

SAUDADE DE MÃE

“Coloquei o filtro da arte naquela cena comum, e a luz - que até então estava escondida veio surpreender-me com seu poder de claridade.

*A mulher simples, mãos calejadas de lida rotineira,
mulher que aprendeu a curar as dores do mundo
a partir de meus joelhos esfolados de quedas e estrepolias*

*Aquela mulher, minha mãe, rosto iluminado pela labareda que
tinha origem no fogão de lenha. Trazia consigo o dom de me devolver
à calma, que a vida tantas vezes insistiu em me roubar.*

*Aquela cena: mulher, fogão de lenha, panela preta escondendo
a brancura de um arroz feito na hora. É uma das cenas mais preciosas
que meu coração não soube esquecer.*

*Saudade de mãe é coisa sem jeito, chega quando menos
imaginamos: um cheiro, uma melodia, uma palavra... uma
imagem, e eis que o cordão do tempo,
nos convida ao retorno da infância.*

*Como se um fio nos costurasse de novo ao colo da mulher que primeiro nos
segurou na vida e agora nos pudesse regenerar.*

*Saudade de mãe é ponte que nos favorece um retorno a nós mesmos;
travessia que borda uma identidade muitas vezes esquecida,
perdida na pressa que nos leva.*

*Saudade de mãe é devolução, é ato que restitui o que se parte;
é luz que sinaliza o local do porto,
é voz no ouvido a nos acalmar nas madrugadas de desespero e solidão,
através de uma frase simples: *Dorme meu filho! Dorme!**

*Hoje, nesse dia em que a vida me fez criança de novo,
neste instante em que esta cena feliz tomou conta de mim,
uma única palavra eu quero dizer: *Oh minha mãe, que saudade eu sinto de
você!*”*

(Pe. Fábio de Melo)

Dedico a **Deus**, meu único Senhor e melhor amigo.
Ao meu grande amor, minha mãe, **Francisca** (in
memorian), por ensinar-me a ser forte, honesta e
obstinada na superação dos obstáculos. Mãe, você
foi o pilar essencial para esta conquista. Que
saúde eu sinto de você!

AGRADECIMENTOS

A Deus, o qual é digno de toda honra, glória e louvor. Ele deu a graça de me levantar e recomeçar tudo de novo.

Aos meus pais, Gerson Pinheiro Rodrigues e Francisca da Silva Amorim (*in memoriam*) porque se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que pudessem realizar os meus. E hoje estão ao lado do senhor Jesus sorrindo, cantando e celebrando esta minha conquista.

À minha orientadora, professora Dra.Crislene Rodrigues da Silva Moraes, que tornou possível a realização deste trabalho. Muito obrigada.

À Professora Dra.Maristela Alves da Silva pela grande contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) pelo suporte financeiro e infra-estrutura para realização das sínteses dos catalisadores e dos bio-óleos. Meu eterno agradecimento.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) na pessoa do seu coordenador Dr. Antônio Gilson Barbosa de Lima.

Ao professor Dr.Edson Cavalcanti da Silva Filho (UFPI) pela realização das análises de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Ao Dr. Roberto Carlos Pontes Bittencourt e Danielle de Oliveira Rosas CENPES/PETROBRAS pelas análises de IV de piridina.

Ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABnov) da Universidade Federal de Campina Grande pela realização das análises de Adsorção de Nitrogênio.

Ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) da Universidade Federal do Rio do Norte na pessoa de Camila Peixoto, pela realização das análises de Físico-Química dos bio-óleos.

À Professora Dra. Helionalda Costa Silva pela sua disponibilidade e presteza, obrigada.

À doutoranda Valdênia Porto pelo auxílio na realização dos gráficos e fluxogramas, meu muito obrigada.

Aos membros da banca examinadora pela revisão e sugestões para o enriquecimento do trabalho.

A todos aqueles que colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho e não foram citados, meus sinceros agradecimentos.

“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência. É para se chegar, onde quer que seja, aprendi que não preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de mais nada, querer”.

(Amyr Klink)

RESUMO

RODRIGUES, D. P. Avaliação da estabilidade térmica do bio-óleo de girassol obtido por craqueamento térmico e termocatalítico: síntese e caracterização. Tese de Doutorado, UFCG, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Área de concentração: Engenharia de Processos. Subárea: Biocombustível, Campina Grande- PB, Brasil.

A utilização de combustíveis alternativos vem ganhando destaque no mundo inteiro, pois além do petróleo ser uma fonte esgotável de energia, emite grandes quantidades de gases poluentes. Propostas têm surgido para substituição dos combustíveis fósseis, entre elas se destacam os biocombustíveis, a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Partindo deste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a estabilidade térmica do bio-óleo de girassol, obtido por craqueamento térmico e termocatalítico. Inicialmente as amostras do catalisador foram sintetizadas e caracterizadas por DRX, área superficial por adsorção de nitrogênio, FRX, FTIR, TG/DTG/DTA, TPD-NH₃, infravermelho por adsorção de piridina e RMN de ³¹P, ²⁷Al, e ²⁹Si. Os resultados obtidos pela difratometria de raios-X indicaram que as amostras de SAPO-5 possuem boa cristalinidade, evidenciando que o método de síntese empregado foi eficiente. A acidez das amostras do catalisador nos diversos teores de silício foi avaliada por (TPD-NH₃) e infravermelho por adsorção de piridina. Pela TPD-NH₃ verificou-se a presença de dois tipos de sítios ácidos, um mais fraco que desorve amônia em temperaturas mais baixas e outro mais forte que desorve amônia em temperaturas mais altas. Por meio da adsorção de piridina detectou-se a maior presença de sítios ácidos fracos de Brønsted para todas as amostras analisadas, sendo a amostra S040 a que apresentou maior quantidade de sítios de Brønsted e Lewis. A análise RMN de ²⁹Si indicou para todas as amostras, a presença de mais de um tipo de mecanismo de incorporação do silício à rede de um aluminofosfato, tendo o SM2 ocorrido em maior proporção. Os craqueamentos térmico e termocatalítico do óleo de girassol, realizados da temperatura ambiente a 550°C, em um reator batelada com sistema de destilação simples, forneceram duas frações líquidas orgânicas. A primeira fração coletada em ambos os processos apresentou índice de acidez elevado (170 mg KOH/mg de bio-óleo), indicando que o catalisador não foi efetivo sobre esta fração. Por outro lado, a segunda fração líquida obtida em presença de catalisador apresentou baixo índice de acidez, principalmente aquela obtida nos processos realizados sobre as amostras S025 e S040. Indicando que essas amostras foram mais efetivas no craqueamento secundário do óleo, no qual os ácidos carboxílicos se decompõem gerando hidrocarbonetos. O bio-óleo obtido na segunda fração por ambos os métodos, foi submetido às análises físico-químicas: destilação atmosférica, massa específica, viscosidade cinemática e índice de cetano. Os resultados obtidos indicaram que essas propriedades permaneceram dentro das especificações da ANP para o diesel mineral, tendo o bio-óleo obtido pelo processo de craqueamento termocatalítico propriedades mais adequadas para uso como combustível. A estabilidade térmica do óleo de girassol e dos bio-óleos com e sem a presença de catalisadores foi avaliada utilizando as técnicas TG/DTG/DTA nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20(°C.min⁻¹) em atmosfera de N₂. Os resultados obtidos indicaram que os bio-óleos apresentam baixas estabilidades térmicas, necessitando, portanto do uso de aditivo melhorador da estabilidade térmica do bio-óleo, para, assim, poder aumentar o tempo de prateleira do mesmo.

Palavras-chave: Biocombustível. Óleos vegetais. SAPO-5. Pirólise. Mecanismo.

ABSTRACT

RODRIGUES, D. P. Evaluation of thermal stability of sunflower bio-oil obtained by thermal and thermo-catalytic cracking: synthesis and characterization. Doctoral Thesis, UFCG, Postgraduate Course in Process Engineering. Area of concentration: Engineering processes. Subarea: Biofuel, Campina Grande-PB, Brazil.

The use of alternative fuels is gaining prominence worldwide, because beyond petroleum be an exhaustible source of energy, emits large amounts of polluting gases. Proposals have emerged to replace fossil fuels, among which stand out biofuels from vegetable oils and animal fats. From this context, this work aims to evaluate the thermal stability of sunflower bio-oil, obtained by thermal and thermo-catalytic cracking. Initially the samples of the catalyst were synthesized and characterized by XRD, textural analysis by nitrogen adsorption, XRF, FTIR, TG/DTG/DTA, TPD-NH₃, infrared by pyridine adsorption and ³¹P, ²⁷Al, and ²⁹Si NMR. The results obtained by X-ray diffraction showed that the samples of SAPO-5 have good crystallinity, indicating that the synthesis method used was efficient. The acidity of the catalyst samples at various silicon contents was evaluated by (TPD-NH₃) and infrared by pyridine adsorption. For the TPD-NH₃ it was verified the presence of two types of acid sites, a weaker which desorbs ammonia at lower temperatures and another stronger which desorbs ammonia at higher temperatures. By means of the pyridine adsorption was detected greater presence of weak Brønsted acid sites for all samples analyzed, being the S040 sample which presented the highest amount of Brønsted and Lewis sites. The ²⁹Si NMR analysis indicated for all the samples the presence of more than one type of mechanism incorporation of the silicon to the network of an aluminophosphate, having the SM2 occurred in greater proportion. The thermal and thermo-catalytic cracking of sunflower oil, performed from room temperature to 550°C in a batch reactor with simple distillation system, provided two organic liquid fractions. The first fraction collected in both processes showed higher index of acidity (170 mg KOH/mg of bio-oil), indicating that the catalyst was not effective on this fraction. In contrast, the second liquid fraction showed low index of acidity, particularly those obtained in the processes performed on the samples S025 and S040. Indicating that these samples were more effective in secondary cracking of the oil, in which the carboxylic acids decompose themselves generating hydrocarbons. The bio-oil obtained from the second fraction by both methods, was subjected to physicochemical analyzes: atmospheric distillation, specific mass, kinematic viscosity and cetane. The results indicated that these properties remain within the specifications of ANP for mineral diesel, having the bio-oil obtained by the thermo-catalytic cracking process, properties more suitable for use as fuel. The thermal stability of sunflower oil and bio-oils with and without the presence of catalyst was evaluated using the techniques TG / DTG / DTA in the heating ratios of 5, 10, 15 and 20 (°C.min⁻¹) in atmosphere of N₂. The obtained results indicated that sunflower oil and bio-oils are of low thermal stabilities, requiring therefore the use of improver additives of thermal stability of bio-oil, and thus be able to increase the shelf life of the same.

Keywords: Biofuel. Vegetable oils. SAPO-5. Pyrolysis. Mechanism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Produção de oleaginosa no Brasil.....	29
Figura 2.2	Estruturas dos principais ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais.....	32
Figura 2.3	(a) Flor de girassol; (b) semente de girassol.....	33
Figura 2.4	Área e produtividade de girassol no Brasil de 1997 até 2010....	34
Figura 2.5	Mecanismo de incorporação de silício na estrutura aluminofosfatos.....	37
Figura 2.6	Esquema de incorporação simultânea de Si na rede de aluminofosfatos via mecanismo MS2.....	39
Figura 2.7	Esquema plano para distribuição de Si, Al e P na rede de silicoaluminofosfatos:(a) Si isolado, (b) ilhas 5Si, (c) ilhas 11Si, (d) região Si-Al.....	41
Figura 2.8	Projeção ao longo do eixo “c”: a) vista do poro principal e b) simulação do acesso de uma molécula reagente aos canais da estrutura e saída do produto.....	42
Figura 2.9	Mecanismo proposto para o craqueamento do bio-óleo sobre H-ZSM-5, HY e H-mordenita.....	55
Figura 3.1	Fluxograma de síntese dos catalisadores S010, S020, S025, S030, S035 e S040.....	61
Figura 3.2	Sistema de calcinação para remoção do direcionador.....	64
Figura 3.3	Sistema reacional utilizado nos experimentos de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol.....	72
Figura 4.1	Difratogramas de raios-X da amostra padrão S040 a) sintetizada e b) calcinada no tempo de cristalização de 34 h	79
Figura 4.2	Curvas de cristalização das amostras S010; S020; S025; S030; S035; S040, em função do teor de silício e do tempo de cristalização.....	80

Figura 4.3	Espectros de infravermelho das amostras S010: (a) sintetizada (b) calcinada.....	84
Figura 4.4	Espectros de infravermelho das amostras S020: (a) sintetizada (b) calcinada.....	84
Figura 4.5	Espectros de infravermelho das amostras S025: (a) sintetizada (b) calcinada.....	85
Figura 4.6	Espectros de infravermelho das amostras S030: (a) sintetizada (b) calcinada.....	85
Figura 4.7	Espectros de infravermelho das amostras S035: (a) sintetizada (b) calcinada.....	86
Figura 4.8	Espectros de infravermelho das amostras S040: (a) sintetizada (b) calcinada.....	86
Figura 4.9	Curvas TG/DTG da amostra S010 sintetizada na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.....	88
Figura 4.10	Curvas TG/DTG da amostra S020 sintetizada na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.....	89
Figura 4.11	Curvas TG/DTG da amostra S025 sintetizada na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.....	89
Figura 4.12	Curvas TG/DTG da amostra S030 sintetizada na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.....	90
Figura 4.13	Curvas TG/DTG da amostra S035 sintetizada na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.....	90
Figura 4.14	Curvas TG/DTG da amostra S040 sintetizada na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.....	91
Figura 4.15	Curvas DTA das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040 sintetizadas na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.....	92
Figura 4.16	Curvas de TPD-NH ₃ da amostra S010.....	94
Figura 4.17	Curvas de TPD-NH ₃ da amostra S025.....	94
Figura 4.18	Curvas de TPD-NH ₃ da amostra S035.....	94
Figura 4.19	Espectros de infravermelho de piridina para a amostra S010.....	96
Figura 4.20	Espectros de infravermelho de piridina para a amostra S025.....	96

Figura 4.21	Espectros de infravermelho de piridina para a amostra S040...	97
Figura 4.22	Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040.....	99
Figura 4.23	Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040.....	101
Figura 4.24	Espectros de RMN de ^{31}P das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040.....	102
Figura 4.25	Frações líquidas orgânicas coletadas durante o craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol.....	104
Figura 4.26	Espectros de infravermelho do óleo de girassol e das amostras CTG, CTGS1, CTGS2, CTGS3 E CTGS4.....	106
Figura 4.27	Curvas de destilação de uma gasolina e dos bio-óleos CTG, CTGS2, CTGS3 e CTGS4.....	108
Figura 4.28	Curvas de destilação do diesel mineral e dos bio-óleos CTG, CTGS2, CTGS3 e CTGS4.....	108
Figura 4.29	Curvas TG/DTG do óleo de girassol nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d) 20($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	111
Figura 4.30	Curvas TG/DTG do bio-óleo CTGS1 nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d)20($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	112
Figura 4.31	Curvas TG/DTG do bio-óleo CTGS2 nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d) 20 ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	113
Figura 4.32	Curvas TG/DTG do bio-óleo CTGS3 nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d) 20 ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	114
Figura 4.33	Curvas TG/DTG do bio-óleo CTGS4 nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c) 15 e (d)20 ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	115
Figura 4.34	Curvas TG/DTG do bio-óleo CTG nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d)20 ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	117

Figura 4.35	Curvas DTA do óleo de girassol nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d) 20 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	119
Figura 4.36	Curvas DTA do bio-óleo CTGS1 nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d)20 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	120
Figura 4.37	Curvas DTA do bio-óleo CTGS2 nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d)($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	120
Figura 4.38	Curvas DTA do bio-óleo CTGS3 nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d)20($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	121
Figura 4.39	Curvas DTA do bio-óleo CTGS4 nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d)20($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	121
Figura 4.40	Curvas DTA do bio-óleo CTG nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d)20($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.....	32
Tabela 2.2	Composição dos ácidos graxos do óleo de girassol.....	35
Tabela 2.3	Propriedades físico-químicas de óleo de girassol.....	36
Tabela 3.1	Tempo de cristalização e teor de silício.....	65
Tabela 4.1	Propriedades físico-químicas das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040.....	81
Tabela 4.2	Propriedades texturais das amostras S010, S025, S035 e S040...	82
Tabela 4.3	Composição Química do SAPO-5.....	83
Tabela 4.4	Atribuições para as principais bandas do espectro FTIR do SAPO-5.....	87
Tabela 4.5	Perda de massa em função da temperatura das amostras de SAPO-5 na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar.....	91
Tabela 4.6	Acidez total e força ácida das amostras S010, S025, S035 do SAPO-5.....	95
Tabela 4.7	Acidez das amostras S010, S025, S040 obtida por adsorção de piridina.....	97
Tabela 4.8	Rendimentos em % de massa das reações de craqueamento térmico e termocatalítico do Óleo de girassol.....	104
Tabela 4.9	Índice de acidez da segunda fração líquida orgânica obtida nos craqueamentos térmico e termocatalítico do óleo de girassol.....	107
Tabela 4.10	Propriedades físico-químicas dos bio-óleos CTG, CTGS1, CTGS2, CTGS5 e CTGS4.....	109
Tabela 4.11	Dados de decomposição térmica do óleo de girassol nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) em atmosfera de N_2 .	111
Tabela 4.12	Dados de decomposição térmica do bio-óleo, CTGS1 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C.min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	113

Tabela 4.13	Dados de decomposição térmica do bio-óleo, CTGS2 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2 .	114
Tabela 4.14	Dados de decomposição térmica do bio-óleo, CTGS3 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2 .	115
Tabela 4.15	Dados de decomposição térmica do bio-óleo, CTGS4 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2 .	116
Tabela 4.16	Dados de decomposição térmica do bio-óleo, CTG nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em atmosfera de N_2	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a - Parâmetro de rede

AFI - Aluminophosphato Number Five

a_{H+} - Atividade do íon H⁺

AlPO₄'s - Aluminofosfatos

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOCS - American Oil Chemical Society

ASTM - American Standards Technical Methods

BET - Brunauer, Emmet e Teller

c - Parâmetro de rede

C - Constante de viscosidade do capilar

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

CTABr - Brometo de Hexadeciltrimetilamônio

CTG - Craqueado térmico de óleo de girassol

CTGS1 - Craqueado térmico de girassol com catalisador S010

CTGS2 - Craqueado térmico de girassol com catalisador S025

CTGS3 - Craqueado térmico de girassol com catalisador S035

CTGS4 - Craqueado térmico de girassol com catalisador S040

DRX - Difractometria de Raios-X

DTA - Análise Térmica Diferencial

DTG - Termogravimetria Derivada

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FLO₁fração - Primeira fração líquida orgânica

FLO₂fração - Segunda fração líquida orgânica

FLOtotal - Fração líquida orgânica total

FRX - Espectrometria de Fluorescência de Raios -X

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

FWHM - Largura a Meia Altura

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IA - Índice de Acidez

IC - Índice de Cetano

IZA - International Zeolite Association

Mj/Kg - Megajoules por Kilograma

P/Al_{rede} - Razão Fósforo/Alumínio de Rede

RMN ²⁹Si - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Silício

RMN ²⁷Al - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Alumínio

RMN ³¹P - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo

SAPO-n - Silicoaluminofosfatos

Si/Al - Razão Silício/Alumínio

SiO₃/Al₂O₃ - Razão Sílica/Alumina

SM1 - Modelo de Substituição do Alumínio pelo Silício

SM2 - Modelo de Substituição do Fósforo pelo Silício

SM3 - Modelo de Substituição do par Alumínio Fósforo por dois átomos de Silício

TC - Tamanho de cristalito

t_c - Tempo de cristalização

T_c - Temperatura de cristalização

T_{máx} - Temperatura máxima

TEA⁺ - Cátion Tetraetilamônio

TEOS - Tetraetil-ortossilicato

TG - Termogravimetria

TPD- NH₃ - Dessorção de Amônia à Temperatura Programada

TO₄ - Unidades Primárias de Tetraedros em uma Rede Tridimensional de Materiais Microporosos

V - Volume de célula unitária

v - Viscosidade cinemática

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	24
1.1	OBJETIVOS.....	26
1.1.1	Objetivo Geral.....	26
1.1.2	Objetivos Específicos.....	26
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	28
2.1	ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL.....	28
2.1.1	Óleo de Girassol.....	32
2.2	CATALISADORES DO TIPO SILICOALUMINOFOSFATOS.....	36
2.2.1	Mecanismo de Substituição e Incorporação de Silício em Aluminofosfatos (AlPOs).....	37
2.2.2	Sítios Ácidos em Silicoaluminofosfatos.....	39
2.2.3	SAPO-5.....	42
2.2.3.1	Características Estruturais.....	42
2.2.3.2	Síntese.....	43
2.2.4	Técnicas de Caracterização de Acidez de Catalisadores.....	44
2.2.4.1	Dessorção à Temperatura Programada (TPD - NH ₃).....	45
2.2.4.2	Infravermelho por Adsorção de Piridina.....	46
2.3	PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS: BIO-ÓLEO.....	47
2.3.1	Considerações Gerais Sobre Bio-Óleo.....	47
2.3.2	Craqueamento Térmico.....	50
2.3.3	Craqueamento Termocatalítico.....	53
2.3.3.1	Conversão de Bio-Óleo.....	54

2.3.4	Mecanismos Reacionais Propostos para Pirólise de Óleos Vegetais.....	56
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1	REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DO SAPO-5.....	60
3.2	MATÉRIA PRIMA UTILIZADA NA OBTENÇÃO DO BIO-ÓLEO.....	61
3.3	SÍNTESE DO SAPO-5 EM MEIO BIFÁSICO EM PRESENÇA DE SURFACTANTE COM DIFERENTES RAZÕES MOLARES.....	61
3.3.1	Composição Molar da Mistura Reacional.....	62
3.3.2	Preparação da Mistura Reacional.....	62
3.3.3	Nomenclatura Usada para Identificação das Amostras do Catalisador.....	63
3.3.4	Tratamento Pós- Síntese.....	63
3.3.4.1	Calcinação.....	63
3.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SÓLIDOS CATALÍTICOS.....	64
3.4.1	Difração de Raios -X pelo Método do Pó.....	64
3.4.1.1	Cristalinidade Relativa.....	65
3.4.1.2	Tamanho Médio de Cristalito.....	66
3.4.1.3	Parâmetros de Rede e Volume de Cella Unitária.....	66
3.4.2	Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio.....	67
3.4.3	Espectrometria de Fluorescência de Raios- X.....	67
3.4.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	68
3.4.5	Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.....	68
3.4.6	Acidez Superficial.....	69
3.4.6.1	Dessorção à Temperatura Programada (TPD - NH ₃).....	69
3.4.6.2	Infravermelho por Adsorção de Piridina.....	70
3.4.7	Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P, ²⁷Al, e ²⁹Si no Estado Sólido.....	70

3.5	CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL.....	71
3.5.1	Reação de Craqueamento.....	71
3.5.2	Caracterização Físico-Química dos Bio-Óleos Obtidos na Segunda Fração Líquida Orgânica.....	73
3.5.2.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	73
3.5.2.2	Índice Acidez.....	74
3.5.2.3	Destilação Atmosférica.....	75
3.5.2.4	Massa Específica.....	75
3.5.2.5	Viscosidade Cinemática.....	76
3.5.2.6	Índice de Cetano.....	76
3.6	ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO BIO-ÓLEO OBTIDO NA SEGUNDA FRAÇÃO LÍQUIDA ORGÂNICA.....	77
3.6.1	Análise Térmica.....	77
3.6.1.1	Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.....	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SÓLIDOS CATALÍTICOS.....	79
4.1.1	Difratometria de RaiosX.....	79
4.1.1.1	Parâmetros Estruturais do SAPO-5.....	81
4.1.2	Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio.....	82
4.1.3	Análise Química.....	83
4.1.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	84
4.1.5	Termogravimetria e Derivada da Termogravimetria.....	88
4.1.6	Análise Térmica Diferencial.....	92
4.1.7	Acidez Superficial.....	93

4.1.7.1	Termodesorção de Amônia a (TPD- NH ₃).....	93
4.1.7.2	Infravermelho por Adsorção de Piridina.....	96
4.1.8	Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P, ²⁷Al, e ²⁹Si no Estado Sólido...	98
4.1.8.1	RMN de ²⁹ Si do SAPO-5.....	98
4.1.8.2	RMN de ²⁷ Al do SAPO-5.....	100
4.1.8.3	RMN de ³¹ P do SAPO-5.....	102
4.2	REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL.....	103
4.2.1	Análise por Infravermelho com Transformada de Fourier dos Bio-Óleos Obtidos na Segunda Fração Líquida Orgânica.....	105
4.2.2	Análise do Índice de Acidez dos Bio-Óleos Obtidos na Segunda Fração Líquida Orgânica.....	107
4.2.3	Análises das Propriedades Físico-Químicas dos Bio-Óleos Obtidos na Segunda Fração Líquida Orgânica.....	108
4.3	ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS NA SEGUNDA FRAÇÃO LÍQUIDA ORGÂNICA.....	110
4.3.1	Termogravimetria e Derivada da Termogravimetria	110
4.3.1.1	Análise Termogravimétrica do Óleo de Girassol.....	110
4.3.1.2	Análise Termogravimétrica dos Bio-Óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4.....	112
4.3.1.3	Análise Termogravimétrica do Bio-Óleo CTG.....	116
4.3.2	Análise Térmica Diferencial.....	118
4.3.2.1	Análise Térmica Diferencial do Óleo de Girassol.....	118
4.3.2.2	Análise Térmica Diferencial dos Bio-Óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4.....	119
4.3.2.3	Análise Térmica Diferencial do Bio-Óleo CTG.....	122

5	CONCLUSÕES.....	124
	REFERÊNCIAS	127
	APÊNDICE A - Curvas DTA/DDTA do óleo de girassol nas razões de aquecimento de 5(a), 10(b), 15(c) e 20(d) °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂	143
	APÊNDICE B - Curvas DTA/DDTA do bio-óleo CTGS1 nas razões de aquecimento de 5(a), 10(b), 15(c), e 20(d) °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂	145
	APÊNDICE C - Curvas DTA/DDTA do bio-óleo CTGS2 nas razões de aquecimento de 5(a), 10(b), 15(c) e 20(d) °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂	147
	APÊNDICE D - Curvas DTA/DDTA do bio-óleo CTGS3 nas razões de aquecimento de 5(a), 10(b), 15(c) e 20(d) °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂	149
	APÊNDICE E - Curvas DTA/DDTA do bio-óleo CTGS4 nas razões de aquecimento de 5(a), 10(b) , 15(c) e 20(d) °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂	151
	APÊNDICE F - Curvas DTA/DDTA do bio-óleo CTG nas razões de aquecimento 5 (a), 10(b), 15(c) e 20(d) °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂	153

CAPÍTULO I
Introdução e Objetivos

1 INTRODUÇÃO

No final do século XIX os óleos vegetais foram testados e utilizados como combustíveis nos motores do ciclo diesel. Devido à alta disponibilidade e o baixo custo do petróleo nesta época, estes deram lugar ao diesel de petróleo.

No início do século XX, o petróleo passou a ser o principal fornecedor de energia, gerando um progresso acelerado aos países que se industrializaram e formaram grandes potências econômicas. No entanto, a crise global do petróleo, aliada ao aumento da demanda por combustíveis, e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo (POUSA; SANTOS e SUAREZ, 2007; SUAREZ e MENEGHETTI, 2007a).

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), o uso de combustíveis fósseis é a principal causa do aumento da concentração de gases do efeito estufa. Segundo Ramos et al. (2011) a temperatura média da terra aumentará entre 1,8 e 4°C até 2021, e isto deverá acelerar o derretimento das geleiras, elevar o nível do mar e provocar intensos furacões. O balanço hídrico do planeta também deverá ser alterado e o índice pluviométrico de algumas regiões mudará significativamente.

A utilização de combustíveis derivados da biomassa vem sendo apontada como uma alternativa capaz de minimizar estes problemas. Programas incentivando a produção e uso de biocombustíveis foram implantados em vários países nas últimas décadas, como o etanol e o biodiesel no Brasil e nos Estados Unidos (CORDEIRO e RAMOS, 2010).

Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, os óleos vegetais têm sido largamente investigados como pretendentes a programas de energia renovável, pois proporcionam uma geração descentralizada de energia e um apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e socioambientais.

Ao lado dos combustíveis etanol e biodiesel surge outro combustível, o bio-óleo, que pode ser obtido pelo processo de craqueamento térmico ou pirólise de óleos vegetais.

Dentre as diversas rotas tecnológicas, o craqueamento térmico ou pirólise de óleo e gorduras apresenta-se como uma ótima alternativa, uma vez que a reação modifica as características do material, possibilitando transformar em uma mistura de compostos, com

propriedades físico-químicas semelhantes aos combustíveis líquidos derivados do petróleo (SANTOS, 2007).

Apesar da reação de craqueamento usar somente elevadas temperaturas para realizar o rompimento das ligações, a desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais são indesejáveis aos combustíveis, pois deixa o produto ácido e podem levar à corrosão dos motores que utilizam. No entanto, quando a reação ocorre na presença de catalisador, alguns desses compostos são eliminados, gerando, portanto, um produto que no futuro poderá substituir os combustíveis líquidos derivados do petróleo.

O principal fator motivador deste estudo foi a obtenção do bio-óleo a partir do óleo de girassol. O bio-óleo é uma opção para substituir os combustíveis fósseis por ser de origem renovável e não agredir o meio ambiente. O óleo de girassol é uma alternativa de mercado como matéria prima para obtenção de biocombustíveis, por apresentar elevado teor de óleo nos seus grãos (38 a 53%), um ciclo vegetativo curto e também ser de fácil adaptação às condições de solo e clima pouco favoráveis.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Avaliar a estabilidade térmica dos bio-óleos obtidos a partir dos processos de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol, utilizando o catalisador SAPO-5 com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR).

1.1.2 Específicos

- ✓ Sintetizar hidrotermicamente o SAPO-5 variando o tempo de cristalização para diferentes teores de silício na mistura reacional, visando à obtenção de um material com diferentes ambientes de silício e, como consequência, um catalisador com uma maior distribuição de acidez.

- ✓ Caracterizar as amostras do SAPO-5, por difração de raios-X (DRX), por adsorção de nitrogênio, espectrometria de fluorescência de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG); análise térmica diferencial (DTA), dessorção à temperatura programada (TPD-NH₃), infravermelho por adsorção de piridina (IV) e ressonância magnética nuclear de ³¹P, ²⁷Al, ²⁹Si no estado sólido.

- ✓ Testar o óleo de girassol na reação de craqueamento térmico para obtenção do bio-óleo.

- ✓ Testar a atividade catalítica do SAPO-5 com diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (SAR) na reação de craqueamento termocatalítico do óleo de girassol, para obtenção do bio-óleo.

✓ Caracterizar os bio-óleos obtidos no craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), índice de acidez, destilação atmosférica, massa específica, viscosidade cinemática e índice de cetano.

✓ Avaliar a estabilidade térmica dos bio-óleos obtidos nos processos de craqueamento térmico e termocatalítico, utilizando as técnicas de termogravimetria (TG/DTG), e análise térmica diferencial (DTA) nas razões de aquecimento 5, 10, 15 e 20(°Cmin⁻¹), em atmosfera de N₂.

CAPÍTULO II
Fundamentação Teórica

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo tem como finalidade apresentar fundamentos teóricos disponíveis na literatura sobre óleos vegetais como fonte de energia renovável, catalisadores tipo silicoaluminofosfatos (SAPO-n) e os processos de obtenção de hidrocarbonetos: bio-óleo. Estes conhecimentos são fundamentais na compreensão e interpretação dos resultados experimentais obtidos durante a realização da pesquisa.

2.1 ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL

O esgotamento das reservas mundiais num futuro próximo, bem como o aumento da demanda por combustível, a emissão de gases estufa e a conscientização da população, faz do petróleo um combustível em declínio; e as nações, já correm atrás das fontes alternativas de energia que permitam um desenvolvimento econômico limpo (SUAREZ et al., 2007a).

As pesquisas sobre combustíveis alternativos e renováveis vêm sendo realizadas desde a década de 20, quando começou a utilizar o álcool como combustível. No entanto, só a partir da década de 90 com a implantação de plantas industriais em escala comercial começaram a ser impulsionadas, visando, principalmente, a obtenção de um novo combustível competitivo com o petróleo (SUAREZ et al., 2007b).

No fim do século XIX Rudolpl Diesel, inventor do motor à combustão interna, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Ele acreditava que esse motor poderia ser alimentado com óleos e gorduras e contribuir para o desenvolvimento da agricultura nos países que os utilizassem. No entanto, o baixo custo e a alta disponibilidade do petróleo na época o consagraram como principal fonte de combustíveis líquidos (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007a).

Devido à crise de fornecimento de petróleo e de seus derivados causada pela Segunda Guerra Mundial entre 1930 e 1945, o óleo vegetal in natura foi utilizado nos motores como combustível alternativo em situações emergenciais. Nesta mesma época diferentes países, como a China, utilizaram o óleo de tunge modificado, pelo processo de pirólise de diferentes triglicerídeos, para substituir a gasolina e o diesel fóssil (SUAREZ, 2005; SUAREZ e

MENEGHETTI, 2007a). E no Brasil foi na década de 1940, que ocorreu às primeiras tentativas de aproveitamento energético dos óleos e gorduras, em motores à combustão interna.

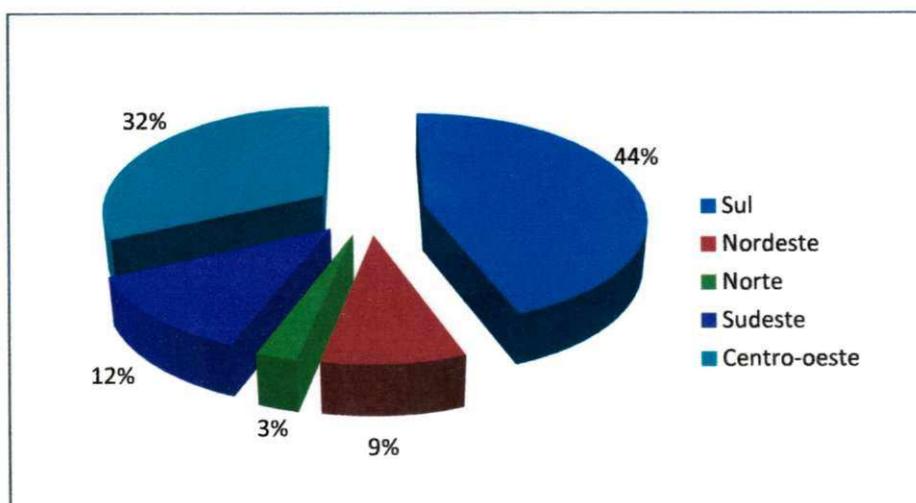
Os óleos e gorduras animais e vegetais por se tratar de uma fonte de energia renovável e, por seu uso sustentável não provocar danos ao meio ambiente, vem sendo largamente investigados (RAMOS et al., 2003; MEHER, SAGAR e NAIK,2006;MARCHETTI, MIGUEL e ERRAZU, 2005; MAHER e BRESSLER, 2007).

No entanto, o uso direto de óleos vegetais como combustível para motores é problemático, devido às suas elevadas viscosidades e densidades. Por isso, vem sendo utilizadas novas tecnologias, para transformar os óleos vegetais em combustíveis, com propriedades físico-químicas semelhantes a dos combustíveis líquidos derivados do petróleo.

O Brasil possui grande extensão territorial e ainda não completamente explorada; como áreas degradadas da Amazônia e algumas áreas do sertão nordestino; como também apresenta clima propício a plantação de sementes oleaginosas. Por isso destaca-se como um país de grande potencial na produção de biocombustível (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998).

Por meio da Figura 2.1 é possível verificar a participação das grandes regiões na produção de oleaginosas cultivadas no Brasil, onde a maior produção encontra-se na região Sul, em seguida, nas regiões Centro-Oeste, Sudeste, Nordeste e Norte com 44%, 32%, 12%, 9%, e 3%, respectivamente IBGE (2007).

Figura 2.1 Produção de oleaginosa no Brasil

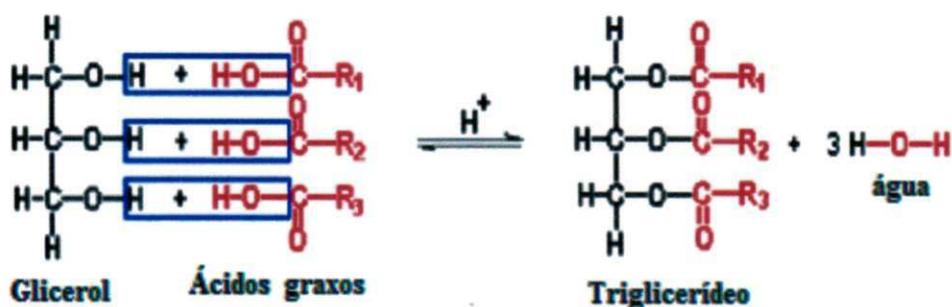


Fonte: IBGE (2007)

Os óleos e gorduras são substâncias classificadas como lipídeos, sendo encontradas em tecidos animais ou vegetais. E apresentam em sua composição além dos triglicerídeos, pequenas quantidades de componentes não glicerídicos, podendo destacar, os tocoferóis, fosfatídeos e os ácidos graxos livres (MORETTO e FETT, 1986).

Os triglicerídeos são majoritários na composição dessa mistura, podendo chegar a valores superiores a 95% em massa. A relação entre a quantidade destas classes de compostos, bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende essencialmente da fonte do óleo ou da gordura, e do local onde foram produzidos (MORETTO e FETT, 1986).

Como se pode verificar na reação apresentada na Equação 2.1 os triglicerídeos são ésteres, formados por três moléculas de ácidos carboxílicos de cadeia longa (conhecidos como ácidos graxos) e uma molécula de glicerol.



(2.1)

Fonte: CORREIA, (2009).

Os tocoferóis são substâncias antioxidantes, que conferem aos óleos “in natura” maior estabilidade à rancidez, mas durante as etapas do refino, há uma perda substancial destes componentes de estabilização e o óleo vegetal passa a apresentar maior tendência à rancificação, agravada pelo alto teor de ácidos graxos poli-insaturados (RAMOS, 2006).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com longas cadeias hidrocarbônicas, livres ou esterificados, possui uma cadeia hidrocarbonada (região hidrofóbica) e um grupo carboxílico terminal (região hidrofílica). Quando saturados possuem apenas ligações simples entre os carbonos e possuem pouca reatividade química. Enquanto os ácidos graxos insaturados contêm uma ou mais ligações duplas, e podem ser mono ou poliinsaturado e, são mais reativos e mais suscetíveis a termo-oxidação (MORETTO e FETT, 1998).

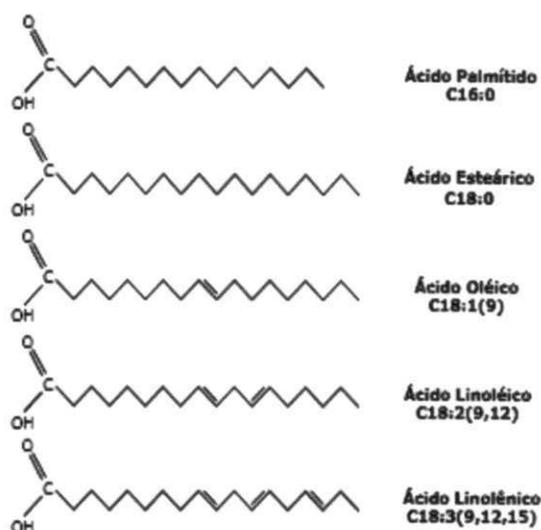
Os ácidos graxos mais comuns dos triglicerídeos apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono. Entretanto, outros ácidos graxos com menor ou maior número de átomos de carbono, ou ainda contendo a função álcool, podem ser encontrados em vários óleos ou gorduras. Um exemplo é o óleo de mamona, o qual apresenta o ácido ricinoléico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, como maior constituinte de seus triglicerídeos (PINTO et al., 2005; COSTA NETO et al., 2000).

A presença de saturações ou insaturações em uma cadeia carbônica influencia diretamente na estabilidade térmica da molécula. Onde a introdução de uma ligação dupla com configuração cis, causa curvatura no ácido graxo naquela posição, gerando agregados menos compactos e, portanto, menos estáveis. As cadeias dos ácidos graxos saturados são flexíveis e distendidas, podendo associar-se extensamente, umas com as outras por interações hidrofílicas (BOUAID, MARTINEZ e ARACIL, 2007; FARIA et al., 2002). Por isso, os ácidos graxos insaturados possuem viscosidade e pontos de fusão menores do que os ácidos saturados. Por conseguinte, os óleos vegetais que apresentam maiores percentuais de poliinsaturações, tendem a mostrar menores valores de viscosidade.

De acordo com Moretto e Fett (1998), a viscosidade dos óleos aumenta com o tamanho das cadeias carbônicas dos ácidos graxos, devido às forças de London, que são mais fortes, e, diminui com o número de insaturações com conformação do tipo cis e, aumenta com as do tipo trans.

Na Figura 2.2 são apresentadas estruturas dos principais ácidos graxos saturados e insaturados, constituintes dos óleos vegetais e gordura animal e na Tabela 2.1 são mostrados diferentes tipos de ácidos graxos. Como se pode verificar na Tabela 2.1, o ponto de fusão dos ácidos diminui com o aumento do número de duplas ligações, porque ácidos graxos insaturados, geralmente possuem configuração cis e, as moléculas não conseguem se aproximar, conseqüentemente, há menor agregação, diminuindo assim, as interações das forças de Van der Waals (IHA, 2010).

Figura 2.2 Estruturas dos principais ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais e gordura animal



Fonte: SANTOS (2010).

Tabelas 2.1 Principais ácidos graxos conhecidos na natureza

Ácido graxo	Nome sistemático	Símbolo	Fórmula mínima	P.F.(°C)
Láurico	Dodecanóico	C12:0	$C_{12}H_{24}O_2$	44,80
Palmítico	Hexadecanóico	C16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	62,90
Palmitoleico	cis-9-hexadecenoico	C16:1(c9)	$C_{16}H_{30}O_2$	0,50
Esteárico	Octadecanóico	C18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	70,10
Oléico	cis-9-octadecenoico	C18: 1(c9)	$C_{18}H_{34}O_2$	16,0
Linoléico	cis-9-cis-12octadecadienoico	C18: 2(c9,12)	$C_{18}H_{32}O_2$	-5,0
Linolênico	cis-9-cis-12,cis-15-octadecatrienoico	C18:3(c9,12,15)	$C_{18}H_{30}O_2$	-17,0

Fonte: MORETTO e FETT (1998).

2.1.1 Óleo de Girassol

O girassol, *Helianthus Annuus L.*, Figura 2.3, nome científico da planta, é uma dicotiledônea anual da família das Compositae e originária da América do Norte, onde era cultivado tradicionalmente pelos índios para a sua alimentação. Chegou à Europa em meados do século XVI, sendo inicialmente cultivado como planta ornamental. No século XVIII foi

selecionada na Rússia, como planta produtora de óleo, mas só ganhou importância econômica após a Segunda Guerra Mundial (AGUIAR, 2001).

Figura 2.3 (a) Flor de girassol; (b) semente de girassol



Fonte: ARAÚJO, (2012).

O cultivo do girassol iniciou-se provavelmente no Brasil, na época da colonização da região sul, no final do século XIX (DALL'AGNOL, VIEIRA e LEITE, 2005). O nome de girassol vem da sua flor amarela que acompanha as diferentes posições do sol, girando com ele, até seu amadurecimento, quando ele se fixa na posição do sol nascente.

No final da década de 70, um novo entusiasmo fez movimentar o cultivo do girassol. O Programa de Mobilização Energética, criado pelo Governo Federal incentivou o uso de óleos vegetais como substitutos dos derivados de petróleo, alavancando pesquisas relacionadas às oleaginosas, como girassol, mamona e amendoim (DALL'AGNOL, VIEIRA e LEITE, 2005).

A Rússia é o país, de maior área de produção do girassol, enquanto que o Brasil apresenta uma área mínima desse cultivo com destaque para o estado do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás com um rendimento médio de 1.420 Kg.ha^{-1} (TAVARES, 2009).

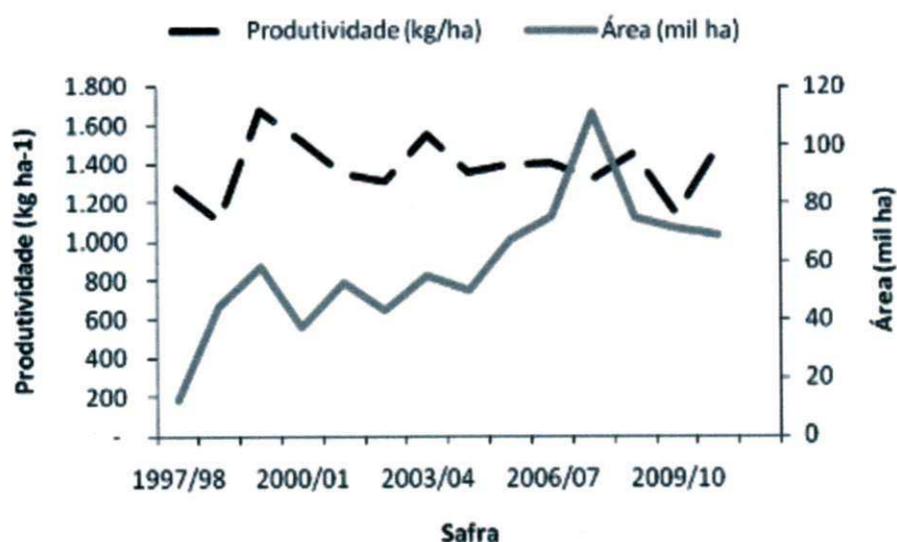
O girassol destaca-se como uma cultura promissora no Brasil, porque apresenta elevado teor de óleo nos grãos (38 a 53%), ampla adaptação às diversas regiões brasileiras, uma excelente qualidade do óleo, e um crescimento bastante significativo de área plantada

(em torno de 46%), apresentando, portanto, viabilidade técnica e ambiental para a produção de biocombustível (CASTRO, 2007).

Além disso, está inserido no programa nacional de produção e uso de biodiesel (UNGARO, 2006). No entanto, há a necessidade de adequá-lo aos diferentes sistemas de produção das principais culturas de grãos do Brasil, sendo necessários esforços dos programas de melhoramento genético para o desenvolvimento de genótipos que apresentem, concomitantemente; alto teor de óleo, ciclo precoce, porte reduzido, resistência a fatores bióticos e abióticos, além de alto potencial produtivo (OLIVEIRA et al., 2005).

Na Figura 2.4 é possível verificar a evolução da produtividade e da área de girassol no Brasil, desde 1997 até a safra 2009/2010. A produtividade média nesse período ficou em 1380 Kg/ha, ou seja, pouco superior ao início do cultivo comercial de girassol no Brasil, em torno de 1000 Kg/ha em 1960. Ao contrário, a área semeada com girassol aumentou muito, saindo de 15 mil hectares (ha) em 1997 e passando de 110 mil ha na safra de 2007/2008. Porém, após esse pico, a área diminuiu chegando á previsão de 70 mil hectare em 2010/2011.

Figura 2.4 Área e produtividade de girassol no Brasil de 1997 até 2010



Fonte: CONAB (2012).

Dentre as culturas oleaginosas no Brasil, a do girassol foi a que mais cresceu nos últimos anos, tanto em área de cultivo como em produção, sendo classificada atualmente

como a segunda maior fonte de matéria-prima para a indústria de óleo comestível do mundo (EMBRAPA 2003).

O óleo de girassol possui mais de 80% dos seus ácidos graxos insaturados e 11,6 % saturados. Dentre os ácidos graxos insaturados, 23,1% correspondem aos monoinsaturados e 65,3% são poliinsaturados, sendo que o teor de poliinsaturados é constituído, em sua quase totalidade, pelo ácido linoléico (CHAVES, 2008). A qualidade dos óleos é determinada pela quantidade e qualidade dos ácidos graxos insaturados que os compõem.

A composição em ácidos graxos é afetada pela temperatura média durante o cultivo, isto é, quanto mais baixa a temperatura durante a época de maturação do grão no campo, maior será o teor de ácidos graxos poliinsaturados no óleo (TELLES, 2006).

Na Tabela 2.2 está apresentada a composição dos ácidos graxos presentes no óleo de girassol, onde se pode observar que o mesmo apresenta um alto percentual de ácidos graxos poliinsaturados, especialmente o ácido linoléico. Por isso é considerado um dos óleos mais susceptíveis à oxidação e, portanto, a presença de antioxidante é um fator determinante para garantir a sua estabilidade (MASUCHI et al., 2008).

Tabela 2.2 Composição dos ácidos graxos do óleo de girassol

Ácidos Graxos	Valores de Referência (%)
Ácido Mirístico (C14:0)	< 0,5
Ácido Palmítico (C16:0)	3,0 - 10,0
Ácido Palmitoleico (C16:1)	< 1,0
Ácido Esteárico (C18:0)	1,0 - 10,0
Ácido Oleico (C18:1)	14,0 - 35,0
Ácido Linoleico (C18:2)	55,0 - 75,0
Ácido Linolênico (C18:3)	< 0,3
Outros	< 3,0

Fonte: ANVISA, (2012).

Na Tabela 2.3 são apresentadas as propriedades físico-químicas do óleo de girassol, de grande importância no controle da qualidade do biocombustível.

Tabela 2.3 Propriedades físico-químicas de óleo de girassol

Propriedades	Valores de Referência
Massa específica a 20°C (g/cm ³)	0,915 - 0,920
Índice de refração (40°C)	1,467 - 1,468
Índice de iodo (g I ₂ /100 g)	110 - 143
Índice de saponificação mg KOH/100 g de óleo	188 - 194
Matéria insaponificável (%)	< 1,5
Índice de acidez (g ácido oléico/ 100 g óleo)	< 0,3
Índice de peróxido (meq/Kg)	< 10,0

Fonte: ANVISA (2012).

2.2 CATALISADORES DO TIPO SILICOALUMINOFOSFATOS

Os silicoaluminofosfatos (SAPOs) fazem parte de uma nova e importante família de peneiras moleculares microporosas obtidos a partir dos aluminofosfatos, $AlPO_4$, e exibe uma grande diversidade estrutural, algumas destas estruturas possuem análogos entre as peneiras moleculares zeolíticas. Dentre elas pode-se destacar; SAPO-47, SAPO-44, SAPO-34 que são isoestruturais à chabazita, SAPO-11 e SAPO-37 que é isoestrutural à zeólita faujasita e SAPO-5, o qual possui uma estrutura ainda não observada nas zeólitas (MARTINS, 2005).

Em geral, peneiras moleculares tipo silicoaluminofosfatos [SAPO-n] são constituídas de unidades tetraédricas $[SiO_2]$, $[AlO_2]^-$ e $[PO_2]^+$ com arestas compartilhadas, e são geralmente classificadas, como sendo materiais microporosos, que têm janelas constituídas de anéis de 4, 6, 8, 10 ou 12 membros (BENVINDO, 2006).

Estes sólidos foram sintetizados hidrotermicamente, a partir de uma mistura reacional; água, pseudoboemita, ácido ortofosfórico, sílica sole um agente orgânico direcionador de estrutura (LOK et al., 1984).

Estes materiais possuem ligações Al-O-P, Al-O-Si e também Si-O-Si, onde as ligações Al-O-P são mais estáveis que as Al-O-Si, confirmando assim, a alta estabilidade estrutural dos aluminofosfatos. A composição de um silicoaluminofosfato anidro pode ser representada por: $mR(Si_xAl_yP_z)O_2$: onde R é o direcionador da estrutura microporosa; x, y, z, m são as frações molares de silício, alumina e fósforo e direcionador, respectivamente.

As propriedades químicas das peneiras moleculares podem ser influenciadas por procedimentos de síntese e pelos precursores utilizados. Desta forma, podem-se obter

estruturas que possuem cargas, que são compensadas por cátions, como é o caso dos silicoaluminofosfatos, ou nulas como os aluminofosfatos (AlPO_4) (BENVINDO, 2006).

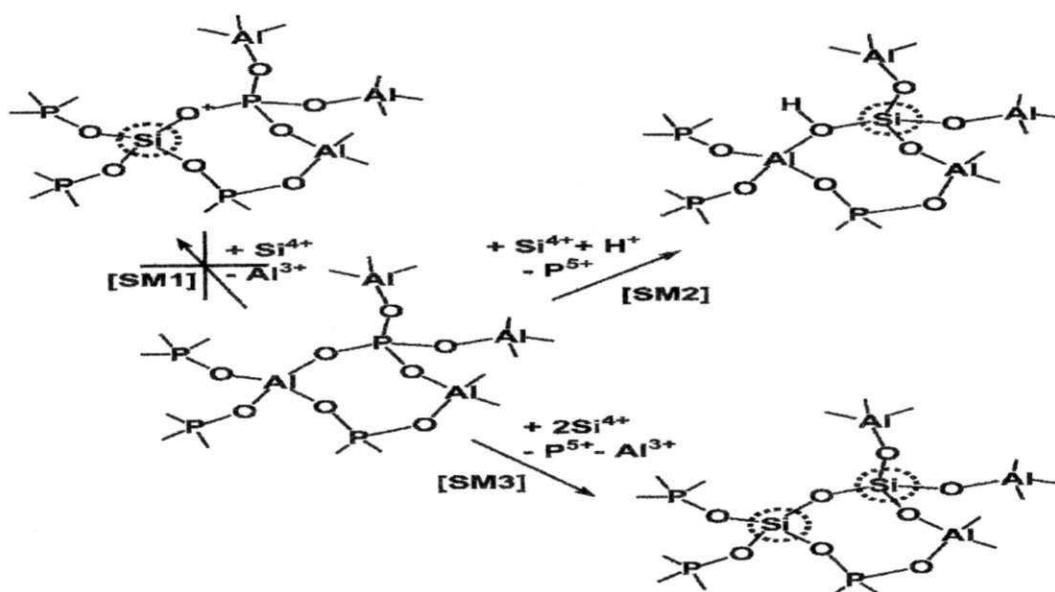
Em se tratando da síntese dos SAPOs, é vantajosa a inserção de elevados teores de sílica para aumentar o número de sítios ácidos. Entretanto, devido à baixa cristalinidade e à formação de grandes ilhas de silício, resultante da concentração elevada da sílica no gel, o teor da sílica deve ser limitado. Por outro lado, uma baixa incorporação e não específica da sílica também resulta numa baixa cristalinidade. Estes são alguns pontos negativos enfrentados durante a síntese dos silicoaluminofosfatos (SEELAN e SINHA, 2004).

2.2.1 Mecanismo de Substituição e Incorporação de Silício em Aluminofosfatos (AIPOs)

As peneiras moleculares substituídas despertam grande interesse por causa de sua acidez, atividade catalítica e seletividade, que podem ser controladas pela natureza e concentração das substituições (MARTINS, 2005).

Normalmente na síntese destes materiais são propostos três mecanismos (Figura 2.5), para se incorporar átomo de silício à rede de um aluminofosfato (BARTHOMEUF, 1994 e LOK et al., 1984).

Figura 2.5 Mecanismo de incorporação de silício na estrutura aluminofosfatos



Fonte: PASTORE, COLUCCIA e MARCHESI, (2005).

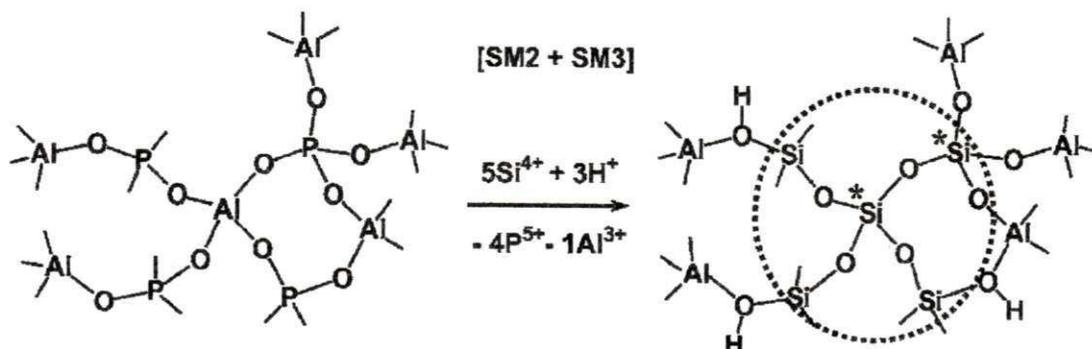
O primeiro mecanismo (SM1) é o mais improvável modo de introdução, onde um átomo de alumínio é substituído pelo átomo de silício, gerando uma carga positiva na rede, porém isto implicaria na formação de ligações Si – O – P, que são energeticamente desfavoráveis, como sugerido por um estudo computacional (PASTORE, COLUCCIA e MARCHESE, 2005). Neste mecanismo são formados sítios de silício de configuração Si (4P).

O segundo e mais provável mecanismo (SM2) representa a substituição do átomo de fósforo pelo átomo de silício, gerando rede aniônica ou sítios de carga que são compensados por prótons presos a grupos de Si – O - Al em ponte. Estes sítios são responsáveis pela acidez dos SAPOs e são formados sítios de configuração Si (4Al). Este tipo de substituição tem como resultados, mediante análises de MAS RMN ^{29}Si , um só pico no intervalo entre -89 a -92 ppm sendo a posição ligeiramente dependente da estrutura (GROBET et al., 1989 e MAISTRIAU et al., 1990).

O terceiro mecanismo (SM3), onde ocorre à introdução simultânea de dois átomos de silício, um deles na posição do alumínio, e o outro na posição do fósforo, em posição contígua à anterior, gerando assim uma rede eletricamente neutra, e formando pares isolados de silício, com sítios em configuração Si (1Si3Al) e Si(1Si3P) (PACHECO, 2011). Portanto, o material obtido não apresenta acidez.

Na incorporação de silício via SM3, sempre deve existir em conjunto a substituição via modelo SM2 (Figura 2.6), para que desta forma exista a substituição de fósforo por silício nos extremos das ilhas de silício, e assim, evitar a formação de ligações (Si–O–P). Estes átomos de Silício geram uma carga negativa a ser neutralizada por um próton. O valor desta carga dependerá do número de átomos de alumínio vizinhos. A coexistência simultânea dos dois modelos SM2 e SM3 implica no aparecimento das ilhas de silício, ou seja, uma região onde somente existam ligações Si-O-Si (FRANCO GARRIDO, 1993; MARTENS e JACOBS, 1994; FLANIGEM et al, 1986). Por isso este tipo de substituição eleva o número de ilhas de silício e são caracterizadas por análises de MAS RMN ^{29}Si na região de -110 a -112 ppm. Além de picos nessa região, outros correspondentes ao Si localizado nas bordas das ilhas, com diferentes vizinhos, Si ou Al, são observados.

Figura 2.6 Esquema de incorporação simultânea de Si na rede de aluminofosfatos via mecanismo SM2 e SM3



Os asteriscos marcam o par de átomos de Si que sofreu substituição SM3.

Fonte: PASTORE, COLUCCIA e MARCHESI, (2005).

A formação de ilhas de silício nestes materiais microporosos é eminente, principalmente quando a composição do gel de síntese é rica em silício (MAN et al., 1991). Algumas estruturas suportam maior substituição de silício em sua rede do que outras, por exemplo, o SAPO-5, SAPO-37 e SAPO-11 que podem acomodar quantidades grandes de silício, porém sem garantir a ausência das ilhas.

É grande o interesse de sintetizar materiais microporosos do tipo SAPO, sem a presença destas ilhas, porque elas podem tornar estes materiais termicamente instáveis e prejudicam a acidez do material. Estudos de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si têm mostrado que pequenas quantidades de silício inserido no gel síntese de SAPO geram materiais com menos ilhas de silício (MAN et al., 1991).

2.2.2 Sítios Ácidos em Silicoaluminofosfatos

Além das propriedades de peneiramento molecular, esses materiais possuem importância peculiar como catalisadores ácidos, e suas atividades catalíticas estão intimamente relacionadas com o número, e com o tipo de sítios ácidos (Brønsted e/ou Lewis), existentes nas estruturas desses sólidos (MACEDO, 2007).

Muitas reações de interesse prático ocorrem na superfície do catalisador, e em um número considerável de casos é a natureza ácida da superfície que determina o curso das reações. As Zeólitas, óxidos metálicos, sílica-alumina e silicoaluminofosfatos, com suas superfícies ácidas formam uma importante classe de catalisadores ácidos, para os processos industriais. Esses catalisadores são bastante utilizados na indústria petrolífera, no craqueamento de óleos e gorduras e na isomerização de alcanos (HINO e ARATA, 1979).

Quanto à natureza dos sítios ácidos existem dois tipos; os centros ácidos de Brønsted (doadores de prótons) que são responsáveis pelas transformações mais difíceis de hidrocarbonetos; como craqueamento ou hidrocraqueamento, dois dos processos mais importantes da indústria de refino de petróleo. E os sítios de Lewis (aceptores de elétrons), quando associados aos centros de Brønsted aumentam a força ácida desses sólidos (DINIZ, 2000).

A atividade catalítica que esses materiais apresentam não está só relacionada com a quantidade de sítios ácidos e sua natureza, mas também com a força ácida destes sítios. Normalmente eles não possuem uma única classe de sítios, mas exibem uma larga distribuição de força ácida, resultando da não homogeneidade na composição, como também da existência de defeitos estruturais e diferentes topologias para a localização do sítio (GONÇALVES, 2006).

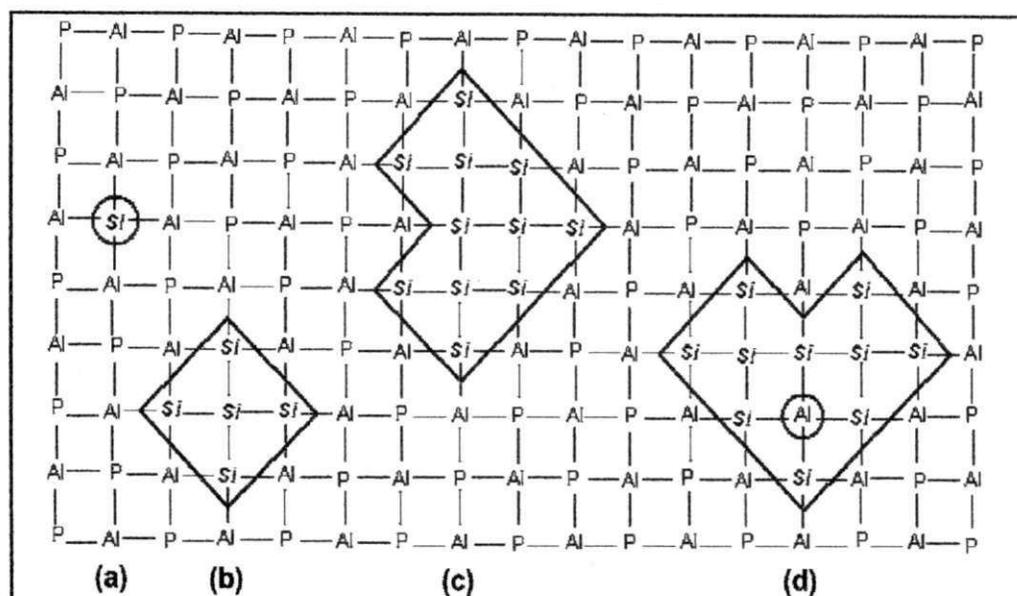
Nos silicoaluminofosfatos, os sítios ácidos de Brønsted, são gerados, quando espécies P^{5+} são isomorficamente substituídas por Si^{4+} , e assim uma carga negativa é criada na estrutura, a qual é balanceada por prótons (H^+) ligados ao Si-O-Al em ponte.

A densidade de sítios e a força ácida destes materiais variam com os diferentes ambientes de silício, os quais dependem essencialmente do conteúdo de silício incorporado a estrutura de um aluminofosfato (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Um passo importante para o entendimento da acidez dos silicoaluminofosfatos e zeólitas veio do trabalho de Barthomeuf, onde é mostrado este tipo de mecanismo de introdução do silício na rede dos aluminofosfatos ($AlPO_4$) e as tendências que governam o número e a força dos sítios ácidos de Brønsted produzidos por esse caminho (BARTHOMEUF, 1994).

Barthomeuf (1993, 1994) em suas pesquisas, utilizou um esquema plano para representar a distribuição de Si e Al em zeólitas e Si, Al e P na estrutura dos silicoaluminofosfatos, mostrado na Figura 2.7. Ele mostrou que a ocupação por átomos de Si, Al e P da primeira e segunda esfera ao redor de um Si central, governa a força ácida.

Figura 2.7 Esquema plano para distribuição de Si, Al e P na rede de silicoaluminofosfatos: (a) Si isolado, (b) ilhas 5Si, (c) ilhas 11Si, (d) região Si-Al



Fonte: PASTORE, COLUCCIA e MARCHESI, (2005).

A localização do átomo de silício depende não somente das condições de síntese, mas também do tratamento térmico aplicado às amostras (BARTHOMEUF, 1993). Em alguns silicoaluminofosfatos, em virtude da heterogeneidade na distribuição do silício, podem aparecer regiões da estrutura cristalina, nas quais somente existam silício e alumínio, denominando-se domínios zeolíticos, como se pode verificar na Figura 2.7(d).

Nos cristais de SAPOs os sítios ácidos de Brønsted são localizados nos domínios de SiAlP, nos de SiAl e nas interfaces dos domínios. A contribuição para os números de rotação da reação catalítica dos diferentes tipos de sítios é fortemente dependente do tipo estrutural (PASTORE, COLUCCIA e MARCHESI, 2005).

Por meio da Figura 2.7 (b) e (c) verifica-se os vários ambientes do silício, os quais correspondem ao silício localizado nas bordas das ilhas, podendo gerar diferentes forças ácidas, representadas pelas configurações; Si (3Al, 1Si), Si(2Al, 2Si), Si(1Al, 3Si), e espécies Si(4Si).

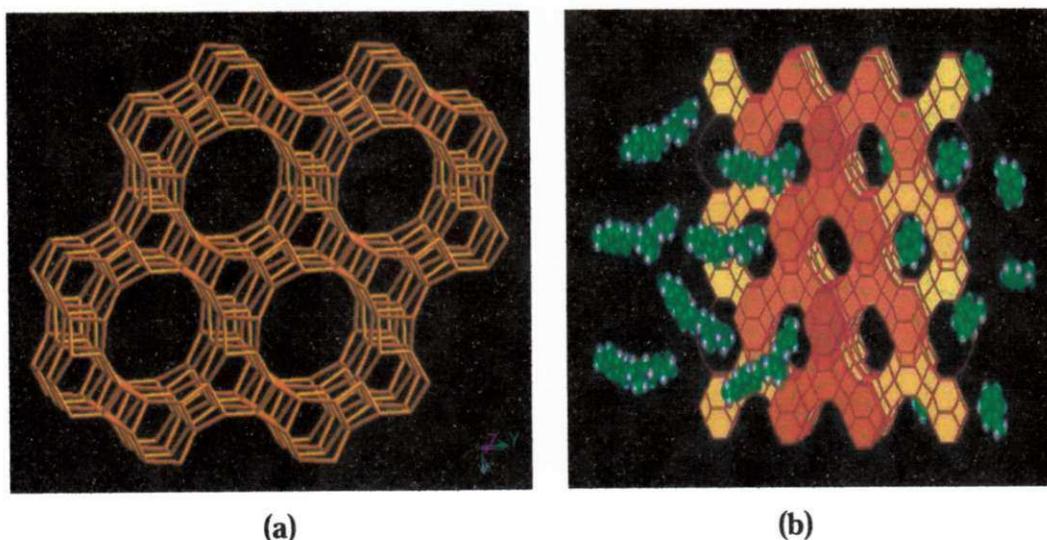
2.2.3 SAPO-5

2.2.3.1 Características Estruturais

O SAPO-5 é um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, como também exibem sítios ácidos de Bronsted de força média (URBINA, 1997). Estas propriedades são muito importantes na utilização desse material como catalisador, em especial no processo de craqueamento de óleos vegetais e gorduras animais.

O SAPO-5 apresenta estrutura AFI; formada de canais unidimensionais orientados paralelamente ao eixo c. O canal principal contém 12 tetraedros, com diâmetro aproximado de 7,3 Å e é formado pela conexão de rede com quatro e seis tetraedros alternados entre si, como esquematizado na Figura 2.8.

Figura 2.8 Projeção ao longo do eixo “c”: a) vista do poro principal e b) simulação do acesso de uma molécula reagente aos canais da estrutura e saída do produto



Fonte: International Zeolite Association (IZA).

A estrutura cristalina AFI apresenta simetria hexagonal com parâmetros de cela unitária $a = 13,73 \text{ \AA}$ e $c = 8,4 \text{ \AA}$ sendo que a sua cela unitária possui 24 tetraedros (MURTHY et al., 2000).

É fácil perceber pela Figura 2.8 (b) que o acesso de moléculas ao interior do poro principal é controlado pelas dimensões das próprias moléculas. Neste caso do SAPO-5, qualquer molécula convidada deve ter pelo menos um diâmetro cinético menor que $7,3 \text{ \AA}$, de outra forma as moléculas do reagente não conseguirão ter acesso aos canais da estrutura. Essa discriminação de moléculas baseada nas dimensões moleculares é o efeito de peneiramento molecular.

2.2.3.2 Síntese

Desde a descoberta dos materiais aluminofosfáticos AlPO_4 's pelos pesquisadores da Union Carbide, diversos esforços vêm sendo realizados no sentido de conseguir um método de síntese, que favoreça a incorporação do silício na rede dos AlPO_4 's, principalmente nos sítios ocupados pelo átomo de fósforo, que são responsáveis pela acidez dos catalisadores silicoaluminofosfáticos (WILSON, LOK e FLANIGEM, 1982).

O método hidrotérmico é amplamente utilizado para a síntese de sistemas cristalinos, especificamente, os materiais zeolíticos. Este processo de cristalização ocorre a temperaturas elevadas no meio aquoso. A maioria das fases cristalinas que se obtém em condições hidrotérmicas, sob pressão autógena, é metaestável. Se o tempo de cristalização não for suficiente para a formação dos cristais, muitas fases cristalinas desaparecem e se formam outras (DOMINGOS, 1999).

O SAPO-5 é versátil nos seus métodos de preparação, que torna este material satisfatório para desenvolvimento de novas alternativas de síntese, e assim, permitir o direcionamento de sua preparação, na procura de um material, que proporcione maiores vantagens na sua utilização como catalisador

Em 1984 a Mobil Oil desenvolveu uma nova rota de síntese que apresentou resultados mais eficientes quanto à acidez do material, do que o método tradicional, o qual utiliza um sistema monofásico aquoso. Esta nova rota foi chamada de síntese em sistema bifásico e baseia-se na cristalização de materiais tipo silicoaluminofosfato (SAPO) a partir de uma

mistura reacional que contém duas fases líquidas imiscíveis, uma fase sendo aquosa e a outra orgânica (LOK et al., 1984).

A importância deste método de cristalização baseia-se na incorporação dosificada, do silício, presente na fase orgânica em direção a fase aquosa. Desta maneira, consegue-se manter uma concentração baixa do silício durante todo o processo de cristalização, levando a uma diminuição da formação de ligações Si-O-Si (WILSON, LOK e FLANIGEN, 1982). Esta baixa concentração de silício permite a sua incorporação em sítios antes ocupados por átomos de fósforo, gerando sítios ácidos de Brønsted. Isto provavelmente acontece através de espécies monoméricas de silicato (BLASCO et al., 2006).

O processo de síntese de catalisadores micro e mesoporosos utilizando surfactantes têm sido estudado por pesquisadores espanhóis (FRANCO GARRIDO 1993; CORMA et al, 1995). O surfactante pode converter o sistema reacional em uma autêntica micro emulsão, das fases orgânica a aquosa, aumentando ao máximo a interface entre as mesmas. Esta técnica ainda vem sendo pouco utilizada na preparação destes materiais (BLASCO et al., 2006).

A síntese de SAPO-5 vem sendo estudada por López et al.(2000) utilizando três teores de silício. E, por meio da análise de TPD de NH_3 , foi mostrado que a acidez total aumentou com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR). Observaram que na amostra com maior teor de silício, ocorreu mais de um tipo de mecanismo de incorporação do silício, SM2 e SM2+SM3. Essas amostras também foram analisadas por infravermelho de piridina para identificar os sítios de Brønsted e Lewis. López et al. (2000) verificaram que a quantidade de sítios de Brønsted aumentou com o teor de silício nas temperaturas de dessorção de 443°C (0,72 a 1,27) e 623°C (0,71 a 0,90), enquanto apenas amostra com menor teor de silício apresentou sítios de Lewis nas três temperaturas de dessorção de piridina.

A síntese do SAPO-5 também foi estudada por Wang et al. (2003) utilizando dois teores de silício. Onde mediante análises de TPD - NH_3 foi mostrado que com o aumento da razão do teor de silício, a acidez total diminuiu e a força ácida aumentou.

2.2.4 Técnicas de Caracterização e Acidez de Catalisadores

O conhecimento dos centros ácidos dos catalisadores que promovem as reações de caráter ácido é fundamental para interpretar a sua atividade e seletividade.

Um dos principais desafios para a avaliação da acidez em sólidos resume-se na busca de uma escala simples e representativa para sua caracterização. Enquanto nos sistemas líquidos é relativamente fácil estabelecer um padrão para a acidez, como pK_a , ou a escala de Hammett (H_0) ou atividade (a_H^+), o mesmo não acontece com as superfícies sólidas, porque são usualmente complexas, podendo promover vários tipos de interações ácido-base (VIEIRA, 2011).

Em um catalisador sólido podem coexistir sítios ácidos de diferentes forças, seja de Brønsted ou de Lewis, e com densidades de distribuição variadas. Portanto, não existe um modelo simples que forneça um valor representativo para a caracterização e entendimento da acidez no sólido. No entanto, existem diversas técnicas capazes de qualificar e quantificar os sítios ácidos.

As técnicas mais utilizadas são adsorção de base seguida de dessorção por aumento da temperatura (TPD e TG), adsorção de base (piridina mais utilizada) seguida por espectroscopia na região do infravermelho e reações químicas modelo (ROSA-BRUSSIN, 1993; MORENO e RAJAPOPAL, 2009). Estas são normalmente complementares, havendo as que são melhores para determinação da densidade dos sítios, enquanto outras são importantes na caracterização da natureza do sítio ácido. Isoladamente, cada um destes procedimentos permite interpretações importantes, mas ainda limitadas e algumas vezes incompatíveis com os resultados esperados (MORENO e RAJAPOPAL, 2009).

Por isso sempre deve existir mais de uma técnica para que permita interpretações corretas. Neste item serão apresentados os métodos de dessorção à temperatura programada (TPD - NH_3) e infravermelho por adsorção de piridina, em virtude deste trabalho ter utilizado essas técnicas para caracterização da acidez dos catalisadores.

2.2.4.1 Dessorção à Temperatura Programada (TPD - NH_3)

Entre as técnicas de medida da densidade de sítios ácidos, as mais importantes são os métodos de dessorção térmica programada (Dessorção Térmica Programada-TPD), utilizando tipicamente moléculas sondas básica quimissorvidas, como aminas ou amônia. Nesta técnica a molécula sonda é adsorvida sobre a amostra limpa e então se procede à dessorção aumentando-se a temperatura de forma controlada.

A determinação da quantidade dessorvida e, conseqüentemente, do número de sítios ácidos pode ser feita analisando-se o gás que evolui da amostra, por cromatografia a gás. O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de TPD, enquanto a força é proporcional à temperatura na qual ocorre a dessorção das espécies. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorbato e maior a temperatura necessária para dessorvê-lo (GORTE, 1999 apud MORENO e RAJAGOPAL 2009). Esta técnica pode distinguir sítios somente pela força ácida, não podendo diferenciar entre sítios tipo Brønsted ou Lewis.

Os sítios são classificados em ácidos fracos, médios e fortes, de acordo com a interação do sítio com a molécula da amônia. Esta distribuição depende da natureza do catalisador, mas em geral, quanto mais forte for a interação sítio-NH₃, mais energia será necessária para promover a dessorção da molécula da amônia. Desta forma, os picos de dessorção de amônia observados em temperaturas inferiores a 200°C são classificados como sítios ácidos fracos, enquanto sítios de força média dessorvem entre 200 e 350°C e picos de dessorção da amônia observados em temperaturas acima de 350°C são considerados sítios fortes (FLANINGEM, KHATAMI e SZYMANSKI, 1971; LÓNYI e VALYON, 2001).

O TPD de amônia é uma técnica relativamente barata, bem estabelecida e que permite obter resultados em pouco tempo. Contudo, têm-se relatado alguns contratempos, como a não especificidade para os sítios ácidos de Brønsted, o qual, sendo uma base muito forte, pode quimissorver em sítios ácidos muito fracos, dificultando a interpretação. Outro problema importante a ressaltar é que os resultados dificilmente são reprodutíveis em outros equipamentos, devido à extrema sensibilidade de algumas condições operacionais, como a forma de preparação da amostra ou construção do equipamento. Apesar do TPD de amônia ser razoavelmente utilizado, especialmente para sistemas relativamente conhecidos, o TPD da decomposição de aminas vem sendo considerada uma alternativa mais eficaz (COSTA et al., 1999 apud MORENO e RAJAGOPAL 2009).

2.2.4.2 Infravermelho por Adsorção de Piridina (IV)

Uma das principais técnicas utilizadas para análise qualitativa quantitativa de sítios ácidos em catalisadores é adsorção-dessorção de piridina acoplada a FTIR.

A piridina tem sido a molécula sonda mais estudada, uma vez que esta espécie permite a distinção entre sítios de Brønsted que gera o íon piridínio (PyH^+) após a adsorção, bem como sítios ácidos fortes e fracos de Lewis (Pi:L), isto é, grupos que interagem com a piridina pela doação de par eletrônico e por pontes de hidrogênio, respectivamente. A possibilidade de diferenciação entre os sítios ácidos torna esta técnica muito útil no estudo do potencial catalítico do material, tanto em termos de acessibilidade aos sítios como em relação à estabilidade térmica destes (CHAKRABORTY e VISWANATHAN, 1999).

A piridina adsorvida nos sítios ácidos mostra bandas bem características em espectros no infravermelho, e três tipos de ligação podem ser formadas: i) formando o íon piridínio através da protonação pelos sítios ácidos de Brønsted, com bandas localizadas em 1490, 1545 e 1640 cm^{-1} , ii) coordenando a um sítio ácido de Lewis, que são observadas em bandas de 1440-1460, 1490, 1577 e $(1600-1633)\text{ cm}^{-1}$ iii) formando ligações por pontes de hidrogênio com hidroxilas superficiais em 1400-1477, 1485-1490, 1593 e 1614 cm^{-1} (CHAKRABORTY e VISWANATHAN, 1999).

2.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS: BIO-ÓLEO

2.3.1 Considerações Gerais Sobre Bio-Óleo

O bio-óleo ou fração orgânica é um líquido de característica polar, cor marrom escura, quase negra, e odor característico de fumaça. É constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos orgânicos que, embora tenha natureza química diferente do petróleo, pode ser considerado como petróleo de origem vegetal, obtido pelo processo de pirólise de biomassa (DIEBOLD, 2000; MESA, 2003).

De acordo com Qi et al. (2007) o bio-óleo apresenta características diferentes dos óleos derivados do petróleo. Contém elevado teor de água na faixa de 15 a 30 % em massa, originado da umidade da biomassa e do produto de desidratação dos constituintes do bio-óleo durante a reação de pirólise e estocagem. Como também apresenta teor de oxigênio na faixa de 35 a 40 % em massa, distribuídos em mais de 300 compostos, incluindo os ácidos carboxílicos, alcoóis, cetonas, aldeídos, ésteres e oxigenados mistos (CZERNIK e

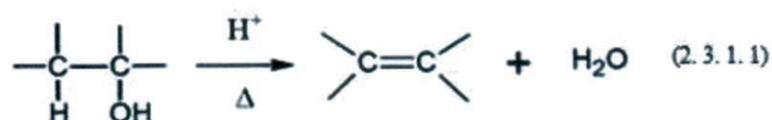
BRIDWATER, 2004). Ainda apresenta instabilidade química e menor poder calorífico (17 Mj/Kg) quando comparado com o óleo combustível (43 Mj/Kg). Estas propriedades podem variar em função do processo de obtenção e da biomassa utilizada.

O bio-óleo apresenta como característica a baixa estabilidade térmica causada pela reatividade de muitos dos compostos presentes no óleo, que durante a estocagem podem reagir entre si formando moléculas maiores, e, conseqüentemente causar mudanças nas suas propriedades, como aumento da viscosidade. Outro fator que favorece as reações responsáveis pelo processo de envelhecimento é a sua elevada acidez, que faz com que o mesmo seja extremamente instável, podendo sofrer polimerização e oxidação ao longo do tempo. Essas reações são favorecidas com o aumento de temperatura e presença de luz (OASMAA e CZERNIK, 1999; DIEBOLD, 2000; QI et al., 2007).

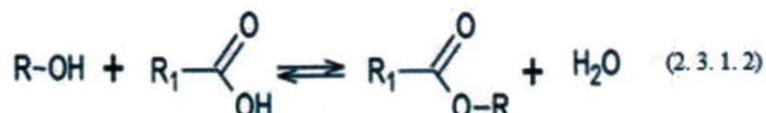
Diebold (2000) fez uma revisão dos mecanismos físicos e químicos da estabilidade do bio-óleo na estocagem, e mostrou que a adição de solventes como metanol e etanol melhoram sua estabilidade. No entanto, ainda são restritos estudos sobre tipos de composto químicos que poderão prolongar o tempo de armazenamento desses biocombustíveis.

Diebold (2000) estudando sobre estabilidade térmica do bio-óleo descreveu algumas reações que podem ocorrer durante a sua estocagem. Essas reações estão apresentadas nas Equações 2.3.1.1; 2.3.1.2; 2.3.1.3 e 2.3.1.4.

a) Desidratação;



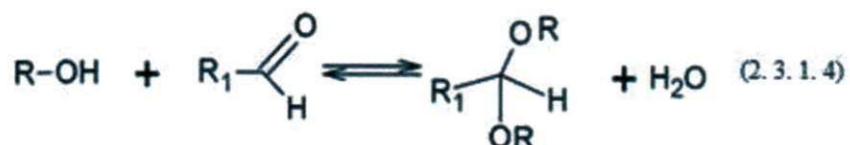
b) Esterificação de ácidos orgânicos;



c) Oxidação de alcoóis e aldeídos formando outros ácidos carboxílicos



d) Reações entre aldeídos, cetonas e água para formar hidratos;



O mercado para o bio-óleo obtido pelo processo de pirólise rápida é promissor diante de suas várias aplicabilidades. Além de apresentar características únicas que o torna extremamente competitivo do ponto de vista renovável, ele possui várias substâncias de grupamentos químicos diferentes podendo ser usado como substituto do óleo combustível, aditivo para diesel e fonte de insumos químicos. Porém, os problemas mais significativos do uso do bio-óleo como combustível é a sua baixa volatilidade, alta viscosidade, difícil ignição (baixo valor de aquecimento e elevado teor de água), corrosividade (devido à presença de ácidos), e formação de coque, características essas que conferem aplicações limitadas ao bio-óleo (CZERNICK e BRIDGWATER, 2004). Por isso, para um possível uso como substituto ao diesel fóssil ou gasolina, e, produtos químicos derivados do petróleo, o bio-óleo necessitará de consideráveis melhorias de suas propriedades físico-químicas (JUNMIMG et al., 2010).

Dentre os processos de melhoramentos (“upgrading”) das propriedades do bio-óleo está a hidrodessoxigenação, a mistura com diesel formando uma emulsão, a reforma a vapor para produzir hidrogênio ou gás de síntese e o craqueamento com zeólitas. No entanto, esses processos são bastante dispendiosos quando comparados com o processamento dos derivados do petróleo. Por isso a combustão direta do bio-óleo em caldeiras, fornos, máquinas e turbinas é ainda um processo atrativo (CZERNICK e BRIDGWATER, 2004; BRIDGWATER, PEACOCKE, 2000).

O bio-óleo pode ser obtido pelo processo de craqueamento térmico ou pirólise e termocatalítico, baseados no mesmo princípio, porém com características e objetivos diferentes.

2.3.2 Craqueamento Térmico

O processo de craqueamento térmico ou pirólise de óleos vegetais consiste na transformação, a elevadas temperaturas (300 a 700°C), dos constituintes destes em diversos tipos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. É o conjunto de reações que formam o processo pirolítico é responsável pela geração de quatro diferentes frações: gasosa, aquosa (água ácida, correspondente ao vapor d'água condensável), orgânica (voláteis que quando condensados geram o bio-óleo) e sólida. (WILLIAMS e HORNE, 1995; ADJAYE e BAKHSHI, 1995; ADJAYE, KATIKANENI e BAKHSHI, 1996; IDEM, KATIKANENI e BAKHSHI, 1997, DANDIK et al., 1998; TWAIQ al al., 2003; TWAIQ, MOHAMED e BHATIA, 2004; ADEBANJO, DALAI e BAKHSHI, 2005; SANTOS, 2013). A fase gasosa normalmente é constituída por CO₂, CO, H₂ e hidrocarbonetos leves, enquanto que o líquido orgânico, por hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e compostos oxigenados como aldeídos e ácidos carboxílicos.

O líquido orgânico (bio-óleo) é obtido em todo craqueamento de óleo, gordura ou qualquer biomassa. No entanto, a composição e distribuição das frações líquidas são dependentes das condições do processo. Quando o craqueamento é apenas térmico, o líquido apresenta um elevado índice de acidez em virtude da grande quantidade de ácidos graxos livres que não sofreram desoxigenação no craqueamento secundário (QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006; CHEW e BHATIA, 2009). É a composição da matéria-prima a ser craqueada influencia a composição da fração líquida orgânica. Óleos e gorduras com quantidade elevada de ácidos graxos insaturados e com cadeias carbônicas pequenas favorecem a obtenção da fração gasolina com elevado teor de aromáticos (IDEM, et al., 1996). As insaturações favorecem as reações de ciclizações e posterior aromatização (IDEM, et al., 1996). Enquanto que os óleos com elevado teor de ácidos graxos saturados e cadeias carbônicas grandes favorecem a obtenção da fração diesel, com menor quantidade de aromáticos.

As diversas rotas mecanísticas para a reação de pirólise configuram uma alta complexidade no controle da formação de produtos, e dependem de diversos fatores como; natureza do óleo utilizado, presença de catalisador, temperatura e tipos de aparatos experimentais. Se o craqueamento for realizado em temperaturas elevadas, pode ser intensificada a formação de compostos aromáticos, pelas ciclizações combinadas com os

processos de desidrogenações (FORTE e BAUGH, 2004; VONGHIA et al., 1995; IDEM; KATIKANENI; BAKHSHI, 1997; SCHWAB et al., 1988; GUSMÃO et al., 1989; LIMA et al., 2004; RIBEIRO, 2006; Li et al., 2007).

O reator batelada em sistema de destilação é a forma mais simples para estudo de craqueamento térmico e termocatalítico de óleos vegetais (LIMA et al., 2004; QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006; PRADO e ANTONIOSI FILHO, 2009; MELO, 2010; OLIVEIRA, 2010; LUZ JÚNIOR, 2010). Neste tipo de reator, o catalisador é previamente ativado e fica em contato direto com o óleo durante todo o processo de craqueamento do mesmo. E as frações líquidas podem ser separadas e coletadas durante o processo de craqueamento no próprio sistema de destilação, evitando mais uma etapa de destilação. Embora seja um sistema simples, proporcionam resultados satisfatórios em escala de laboratório (LIMA et al., 2004; QUIRINO, 2006; PRADO e ANTONIOSI FILHO, 2009).

Pesquisas com micro-reatores de leito fixo também vem sendo realizadas para o craqueamento termocatalítico de óleos vegetais, neste sistema somente os vapores e produtos do processo de craqueamento térmico passam pelo leito catalítico, sendo possível controlar o tempo de contato entre o catalisador e os compostos oxigenados do craqueamento primário. Pelos dois sistemas de reatores utilizados (batelada e leito fixo), a fração líquida orgânica obtida deve ser fracionada por destilação, para obtenção das frações líquidas orgânicas combustíveis (SANTOS et al., 1998; LIMA, et al., 2004; RODRIGUES, 2007; SANTOS, 2007; TAMUNAIDU e BHATIA, 2007; CHEW e BHATIA et al., 2009; PRADO e ANTONIOSI FILHO, 2009).

Dupain et al. (2007) e Li, Yu e Shen (2009) estudaram o craqueamento de óleos vegetais em leito catalítico fluidizado (FCC). E verificou que este processo é uma alternativa viável tanto com óleo vegetal puro quanto misturado com petróleo, isto sugere a possibilidade da realização do craqueamento termocatalítico de óleos vegetais nas refinarias de petróleo. O craqueamento catalítico (FCC) é um processo químico de transformação de frações pesadas de petróleo em outras mais leves através da quebra (cracking) das moléculas dos constituintes, com a utilização de catalisador.

A utilização de óleos vegetais para obtenção de biocombustíveis alternativos pela rota de craqueamento teve início na China em 1940, com o óleo de tungue, para abastecer as frotas internas, devido ao corte do fornecimento de derivados de petróleo, durante o período da segunda guerra mundial (CHANG e WAN, 1947). Desde então, diferentes pesquisas

utilizando o processo de pirólise de óleos e gorduras, na ausência de catalisadores, vêm sendo conduzidas e relatadas na literatura.

Segundo Benedito et al. (2000) a conversão de óleos vegetais a hidrocarbonetos, pelo processo de craqueamento é uma possibilidade promissora para a obtenção de combustíveis líquidos alternativos. Pois a composição química das misturas de hidrocarbonetos obtidas é próxima daquela dos derivados do petróleo, permitindo usar uma tecnologia já disponível nas indústrias de petróleo, e, portanto, não onerando o país com investimentos dispendiosos.

Diversos trabalhos sobre craqueamento térmico foram realizados utilizando diferentes matérias-primas como; óleo de babaçu e palma (ALENCAR, ALVES e CRAVEIRO, 1983) óleo de canola (IDEM; KATIKANENI e BAKHSHI, 1996), óleo de soja (SCHWAB et al., 1988; RODRIGUES, 2007), óleo de macaúba, mamona e dendê (SOARES et al., 2004), e banha de porco (ADEBANJO, DALAI e BAKHSHI, 2005) e borra de óleo de soja, gordura de frango e sebo de boi (SANTOS, 2007).

Santos (2007) realizando o craqueamento térmico, na ausência de catalisador, da borra de óleo de soja, da gordura de franco e do sebo de boi, a temperatura de 350°C a 400°C pode esboçar algumas conclusões: a) Quando a temperatura de 350°C foi atingida houve a formação dos vapores orgânicos das amostras, ocorrendo então a pirólise. b) Todas as amostras apresentaram taxa de conversão de até 56% em combustíveis líquidos (craqueado). c) Após o craqueamento, a fração orgânica foi destilada e apresentou rendimentos de até 56% em fração semelhante ao diesel. Dentre as amostras estudadas a gordura de frango foi a que apresentou menor rendimento em fração líquida, indicando, portanto, que o rendimento depende da natureza da amostra. e) Observou que as frações com temperatura de destilação menor que 200°C assemelham-se a mistura de hidrocarbonetos mais leves, como querosene e gasolina, confirmando dados da literatura (CHANG E WAN, 1947).

De acordo com Lima et al. (2004), Junming et al. (2010), Botton (2012), a elevada acidez do produto craqueado é devido à presença de ácidos graxos e ácidos carboxílicos de cadeia curta, que podem levar à corrosão dos motores.

2.3.3 Craqueamento Termocatalítico

O processo de craqueamento térmico de óleos e gorduras, com auxílio de um catalisador, não altera significativamente a composição dos produtos. Por outro lado, afeta a distribuição dos mesmos, uma vez que facilita ou dificulta determinadas etapas do craqueamento secundário (WILLIAMS, e HORNE, 1995; IDEM et al., 1997; CHEW e BHATIA, 2009; KUBICKA e KALUZA, 2010).

A presença do catalisador fornece uma rota reacional com uma menor quantidade de energia térmica para romper as ligações químicas, e, diminui o teor dos compostos oxigenados da fração orgânica obtida, que dão maior acidez e viscosidade ao biocombustível. Como também diminui o tempo total de reação, induz a formação de maiores frações de certos produtos, além de aumentar o rendimento total da reação em relação ao processo realizado na ausência de catalisador (QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006; SUAREZ; et al., 2007b; BENSON et al., 2009).

Através de pesquisas sobre craqueamento termocatalítico de óleos vegetais, é possível verificar que o rendimento e a distribuição dos produtos craqueados são dependentes das condições operacionais empregadas e das características do catalisador utilizado, como densidade, força e distribuição dos sítios ácidos, tamanho e estrutura de poros e área superficial (BRIDGWATER, 2003; BELLAVER e ZANOTTO, 2004; MORCELIN e ASSIS, 2007; SUAREZ et al., 2009; PRADO, 2009).

Sob o ponto de vista da qualidade do combustível o processo de craqueamento termocatalítico é mais eficiente em relação ao térmico, isto é, não haverá necessidade de nenhuma modificação ou adaptação dos motores, bem como não teríamos problemas de corrosão ou poluição, uma vez que o combustível seria idêntico, em sua natureza, aos derivados de petróleo (BRASIL, 2006).

Diferentes tipos de catalisadores sólidos vêm sendo pesquisados, no intuito de converter óleos vegetais e gorduras animais em biocombustíveis capazes de substituir os combustíveis líquidos derivados do petróleo. Dentre os principais catalisadores ativos para o craqueamento, destacam-se as peneiras moleculares micro e mesoporosas, metais de transição, argilas pilarizadas, sílica, alumina, óxidos metálicos (VONGHIA et al., 1995; IDEM, KATIKANENI e BAKHSHI, 1997; SANTOS et al., 1998; TWAIQ et al., 2003; LIMA et al., 2004; QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006; MAHER e BRESSLER, 2007;

SUAREZ et. al., 2007b; BENSON et al., 2009; MELO, 2010; OLIVEIRA, 2010; LUZ JÚNIOR, 2010; RODRIGUES, 2010; PRADO e ANTONIOSI FILHO; 2009; BOTTON et. al., 2012; ARAÚJO, 2012).

2.3.3.1 Conversão de Bio-Óleo

Os catalisadores zeolíticos são largamente empregados no refino de petróleo e petroquímica, sendo as zeólitas Y ZSM-5 as mais utilizadas no craqueamento de petróleo (CORMA, 1997).

O bio-óleo pode ser melhorado usando catalisadores a base de zeólitas para reduzir o teor de oxigênio e aumentar sua estabilidade térmica. No entanto, seu desenvolvimento na prática ainda se encontra em estágio inicial. Esse melhoramento é de extrema importância, pois representa um modo de explorar os recursos naturais renováveis, potencialmente disponíveis, utilizando o processo de pirólise (CHIARAMONTI et al., 2003).

No melhoramento (“upgrading”) de bio-óleo utilizando craqueamento com zeólitas vem sendo aplicadas duas abordagens. Na primeira, o bio-óleo, previamente obtido, é submetido ao craqueamento, geralmente em leito fixo. Na segunda os vapores provenientes da pirólise, são craqueados sequencialmente sobre um leito de catalisador antes da condensação (ALMEIDA, 2008).

A maioria das pesquisas sobre craqueamento de bio-óleo com zeólitas tem sido realizadas de acordo com a primeira abordagem. O principal problema dessa rota é a formação de depósitos carbonáceos no leito catalítico, provavelmente originados dos compostos pesados (KERSTEN, et al., 2007). Neste contexto serão apresentados alguns trabalhos usando a primeira abordagem.

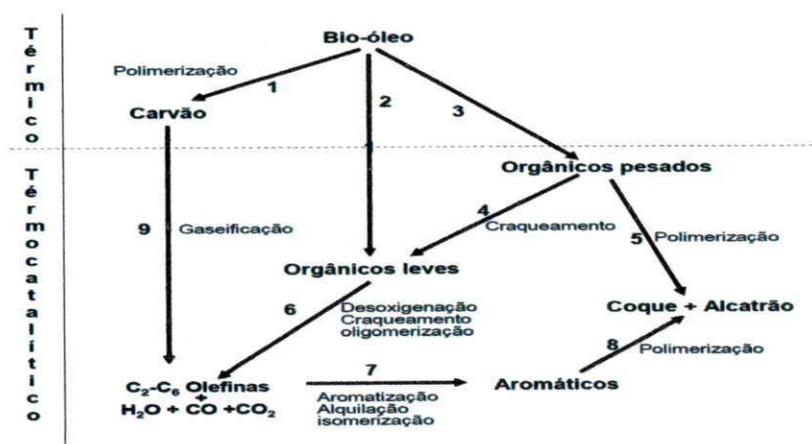
Adjaye e Bakhshi (1995) estudando o craqueamento de bio-óleo, proveniente da pirólise rápida, sobre os catalisadores zeolíticos; H-ZSM-5, HY e H-mordenita, sílicalita e sílica-alumina, observaram que, o rendimento do produto líquido foi menor para o craqueamento de bio-óleo de pirólise rápida, do que o de liquefação. No entanto, a seletividade a hidrocarbonetos foi menor, e, não houve formação de resíduos. Verificaram também que os catalisadores ácidos, (H-ZSM-5 e HY) apresentaram maior conversão do que a sílica-alumina, que é menos ácida, e a sílicalita que não apresenta acidez. Observaram

também que (H-ZSM-5 e H-mordenita) foram mais seletivas a aromáticos, enquanto HY sílicalita e sílica-alumina foram mais seletivas a hidrocarbonetos alifáticos.

Adjaye e Bakhshi (1995) propuseram mecanismos para conversão do bio-óleo, sobre catalisadores (H-ZSM-5, HY e H-mordenita), onde foi postulado, que a conversão se processa como resultado de efeitos térmicos, seguidos de efeitos termocatalíticos. Os efeitos térmicos produziram separação do bio-óleo em orgânicos leves e pesados, e polimerização do bio-óleo para carvão vegetal. Enquanto que os efeitos catalíticos produziram coque, alcatrão, gás, água e produto líquido desejado.

A Figura 2.9 ilustra o mecanismo proposto para o (H-ZSM-5, HY e H-mordenita), onde é sugerido que os orgânicos pesados, que consistem de macromoléculas de compostos oxigenados, são craqueados a orgânicos leves (etapa 4). Por outro lado, parte desses orgânicos pode depositar-se na superfície do catalisador, e polimerizar formando alcatrão e coque (etapa 5). Os orgânicos leves (ácidos, ésteres, alcoóis, cetonas, éteres e fenóis) são submetidos a um número de reações no leito do catalisador (etapa6). Parte deles é desoxigenada e craqueada. A desoxigenação produz água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O craqueamento produz vários fragmentos de carbono, que podem sofrer oligomerização formando olefinas C₂-C₆. E as olefinas sofrem aromatização, seguida de alquilação e isomerização, produzindo aromáticos (etapa7). E parte dos aromáticos pode polimerizar formando coque (etapa 8). Podendo uma parte de o carvão ser gaseificado (etapa 9).

Figura 2.9 Mecanismo proposto para o craqueamento do bio-óleo sobre H-ZSM-5, HY e H-mordenita



Fonte: ADJAYE e BAKHSHI (1995).

Katikaneni et al. (1995) estudaram o craqueamento de bio-óleo e óleo de canola sobre os aluminofosfatos SAPO-5, SAPO-11 e MgAPO-36 e HZSM-5. E os resultados mostraram que a conversão do bio-óleo para hidrocarbonetos com os aluminofosfatos foi menor do que com o HZSM-5.

Em suas pesquisas Gayubo et al. (2004) estudaram a desativação do catalisador zeolítico HZSM-5 no craqueamento da fração aquosa do bio-óleo em repetidos ciclos de reação/regeneração. E foi observada a desativação por desaluminização da zeólita causada pelo elevado teor de água no meio reacional resultando, portanto, em uma perda irreversível dos sítios ácidos.

Vitolo et al. (2001) estudaram o craqueamento de bio-óleo oriundo da pirólise rápida sobre HZSM-5 considerando o uso do catalisador em repetidos ciclos de reação e regeneração através da queima do coque. O bio-óleo melhorado produziu um óleo desoxigenado altamente aromático. A deposição do coque e do alcatrão sobre o catalisador causou um gradual decréscimo na atividade do catalisador até a completa desativação após o quinto ciclo de regeneração. A desativação foi atribuída ao decréscimo dos sítios ácidos, em especial os sítios ácidos de Brønsted.

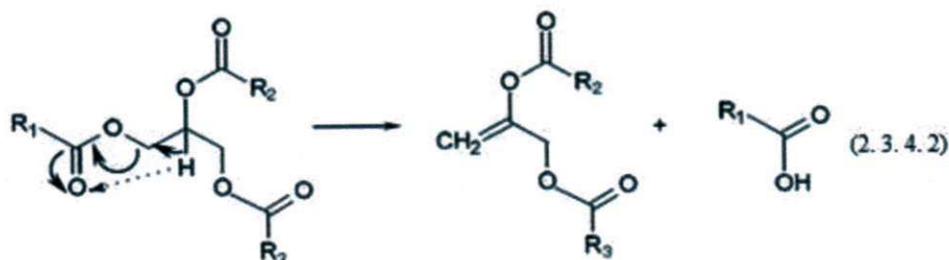
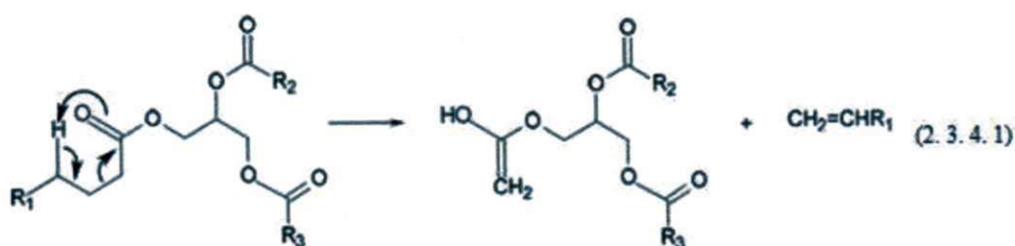
2.3.4 Mecanismos Reacionais Propostos para Pirólise de Óleos Vegetais

Em estudos realizados por Chang e Wan (1947); Nawar (1969); Alencar, Alves e Craveiro (1983); Landis, Craver e Barton (1992); Idem, Katikaneni e Bakhshi (1996) sobre pirólise de triglicerídeos revelaram que esse processo ocorre em duas etapas distintas e consecutivas. Na primeira etapa, chamada craqueamento primário, são formadas as espécies ácidas; já na segunda etapa chamada craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos durante o craqueamento primário. O craqueamento primário dos triglicerídeos é um processo governado pelas reações radiculares, predominantemente térmico e ocorre quando o óleo atinge uma temperatura (250-350°C), a qual depende da composição do óleo (DUPAIN et al., 2007).

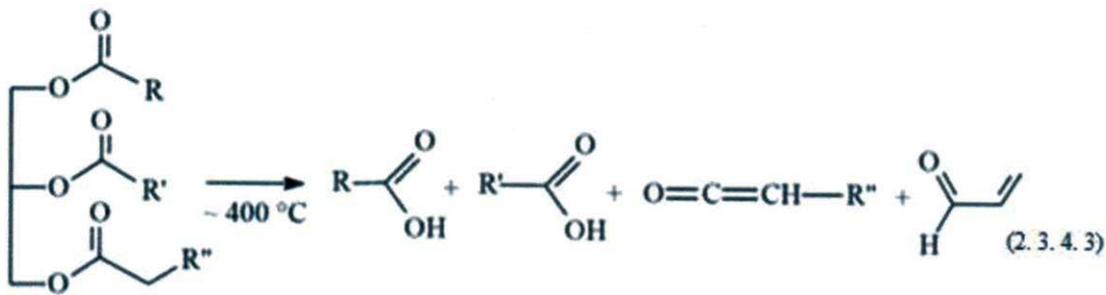
a) Craqueamento primário corresponde, principalmente, à formação de ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicéridica e o restante da cadeia do óleo ou gordura. Para explicar esse processo dois mecanismos distintos são propostos na literatura.

Uma proposta foi à produção de alqueno através da transferência de hidrogênio da posição gama em relação à carbonila (GUSMÃO et al., 1989), ilustrado na reação da Equação 2.3.4.1. Enquanto que o segundo mecanismo proposto foi à eliminação de um hidrogênio beta (β - eliminação) para a formação do ácido carboxílico, como se observa na reação da Equação 2.3.4.2, este último mecanismo é mais coerente tanto com os produtos obtidos quanto com o conceito de acidez e basicidade de Lewis (CHANG e WAN 1947; NAWAR 1969; ALENCAR, ALVES e CRAVEIRO 1983; LANDIS, CRAVER e BARTON 1992; VONGHIA et al., 1995 ; LIMA et al. 2004). Uma seqüência de duas eliminações de hidrogênios betas nas cadeias de um triglicerídeo e um rearranjo final resulta em dois ácidos carboxílicos de cadeia longa, uma molécula de acroleína e uma molécula de ceteno, como se pode verificar na reação mostrada na Equação 2.3.4.3, a qual representa a reação global para o craqueamento primário.

A acroleína e os cetenos por serem bastante reativos, se combinam gerando outros compostos oxigenados. O número de átomos de carbono nas cadeias dos ácidos e do ceteno depende diretamente da composição do triglicerídeo em questão, uma vez que a clivagem de ligações carbono-carbono demanda uma maior quantidade de energia do que se verifica necessário no rompimento de ligações carbono-oxigênio e, portanto, acontecem com frequência menor (QUIRINO, 2006).

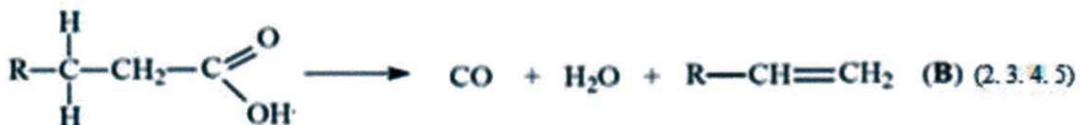


Fonte: PEREIRA, (2010).



Fonte: QUIRINO, (2006).

b) Craqueamento secundário, neste processo os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário são desoxigenados, que pode acontecer por duas rotas distintas: descarboxilação e descarbonilação mostradas nas reações das Equações 2.3.4.4 e 2.3.4.5 respectivamente, que resultam em produtos diferentes (IHA, 2010). A descarboxilação fornece alcanos lineares e dióxido de carbono, enquanto a descarbonilação produz água, alcenos terminais e monóxido de carbono (SUAREZ et al., 2007b).



Fonte: QUIRINO, (2006).

Quirino et al. (2009) verificaram por meio da composição dos produtos finais, que ambas as rotas acontecem simultaneamente durante um processo simples de pirólise, mas a presença de catalisadores pode favorecer uma determinada rota (descarboxilação ou descarbonilação)

Kersten et al. (2007) e Almeida (2008) sugeriram que a desoxigenação via descarboxilação é a melhor rota para produzir combustíveis a partir do bio-óleo, uma vez que

são produzidas parafinas e não é utilizado o hidrogênio que possui um custo elevado. Além disso, a remoção seletiva de oxigênio como CO_2 , em vez de água, aumenta o conteúdo energético do bio-óleo. Contudo, a descarboxilação dos sistemas catalíticos estudados ainda é baixa. Portanto, novos catalisadores seletivos a descarboxilação devem ser explorados mais intensamente.

CAPÍTULO III
Materiais e Métodos

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo trata do detalhamento relativo aos materiais e procedimento experimental utilizado na elaboração deste trabalho. No primeiro momento abordou-se a parte experimental referente ao catalisador, a qual foi dividida em duas etapas. Na primeira envolveu a síntese do SAPO-5 com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), identificação da fase AFI e construção das curvas de cristalização para cada SAR. Na segunda etapa realizou-se a calcinação e caracterização das amostras do catalisador. Na terceira e última etapa realizou-se a síntese e caracterização dos bio-óleos obtidos por craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol.

3.1 REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DO SAPO-5

Os reagentes utilizados na síntese dos catalisadores estão apresentados no Quadro 3. 1.

Quadro 3.1 Reagentes utilizados na síntese do SAPO-5

Reagentes	Fórmula Química	Massa Molar (g.mol^{-1})	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Ortofosfórico	H_3PO_4	97,98	85	Merck
Pseubohemita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	78,00	80	Condea
Tetraetilortossilicato (TEOS)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	208,33	98	Merck
Trietilamina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	101,19	99	Aldrich
n-Hexanol	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	102,18	98	Fluka
Brometo de hexadecilmetilamônio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}^-$	364,46	> 96	Fluka

Fonte: Elaborado pela autora (2013).

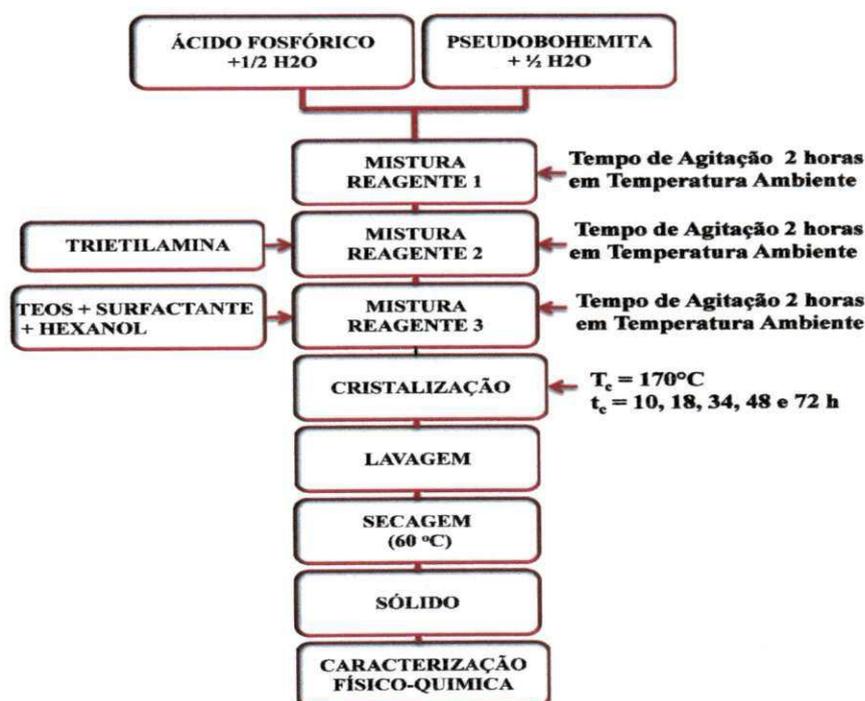
3.2 MATÉRIA PRIMA UTILIZADA NA OBTENÇÃO DO BIO-ÓLEO

A matéria prima utilizada nas reações de craqueamento térmico e termocatalítico foi um produto comercial denominado óleo de girassol conseguido no comércio local de Campina Grande, Paraíba. O mesmo veio acondicionado em garrafas plásticas com capacidade de 900 mL, e foi adquirida uma caixa com 12 recipientes de um mesmo lote.

3.3 SÍNTESE DO SAPO-5 EM MEIO BIFÁSICO EM PRESENÇA DE SURFACTANTE COM DIFERENTES RAZÕES MOLARES

As sínteses dos catalisadores foram obtidas no Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA), localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba. As amostras de SAPO-5 foram sintetizadas com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) = 0,10; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40, pelo método hidrotérmico. O fluxograma de síntese está apresentado na Figura 3.1.

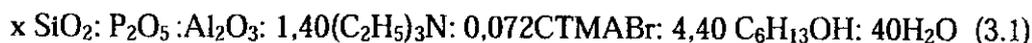
Figura 3.1 Fluxograma de síntese dos catalisadores S010, S020, S025, S030, S035 e S040



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

3.3.1 Composição Molar da Mistura Reacional

As misturas reacionais utilizadas nas sínteses do SAPO-5 seguiram a seguinte composição química:



x: representa o teor molar de silício no gel de síntese e os valores estudados foram de 0,10; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40.

3.3.2 Preparação da Mistura Reacional

A síntese do SAPO-5 baseou-se no procedimento descrito por Urbina (1997) com algumas modificações.

O processo de síntese iniciou-se com a adição da metade da água do sistema a um becker contendo pseudoboemita (fonte de alumínio) e após a dispersão da mesma, adicionou-se o ácido ortofosfórico (fonte de fósforo) previamente diluído com o restante da água, mantendo o sistema sob agitação durante 2 horas. Passado esse tempo, adicionou-se a trietilamina (direcionador da estrutura) à mistura, permanecendo por mais 2 horas sob agitação. Em seguida, adicionou-se uma solução preparada pela dissolução de tetraetilortossilicato (fonte de silício) e Brometo de hexadeciltrimetilamônio (surfactante) em n-hexanol, mantendo o sistema sob agitação por mais 2 horas. Após este período o gel foi colocado em copos de Teflon e estes acondicionados dentro de autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa para cristalização a temperatura de 170°C, sendo retirados após os tempos de cristalização de 10, 18, 34, 48, e 72 horas. O sólido obtido foi centrifugado, lavado com água destilada até alcançar pH neutro e colocado para secar a uma temperatura de 60°C. Em seguida foi submetido à análise por difração de raios - X para identificação da fase AFI.

3.3.3 Nomenclatura Usada para Identificação das Amostras do Catalisador

As amostras sintetizadas foram identificadas de acordo com teor de silício adicionado na mistura reacional.

- ✓ S010 - amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) = 0,10
- ✓ S020 - amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) = 0,20
- ✓ S025 - amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) = 0,25
- ✓ S030 - amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) = 0,30
- ✓ S035 - amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) = 0,35
- ✓ S040 - amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) = 0,40

3.3.4 Tratamento Pós-Síntese

3.3.4.1 Calcinação

Após síntese, o SAPO-5 foi submetido ao processo de calcinação, para remoção do direcionador, a trietilamina a qual pode estar compensando a carga negativa da estrutura e/ou ocluída nos canais do catalisador.

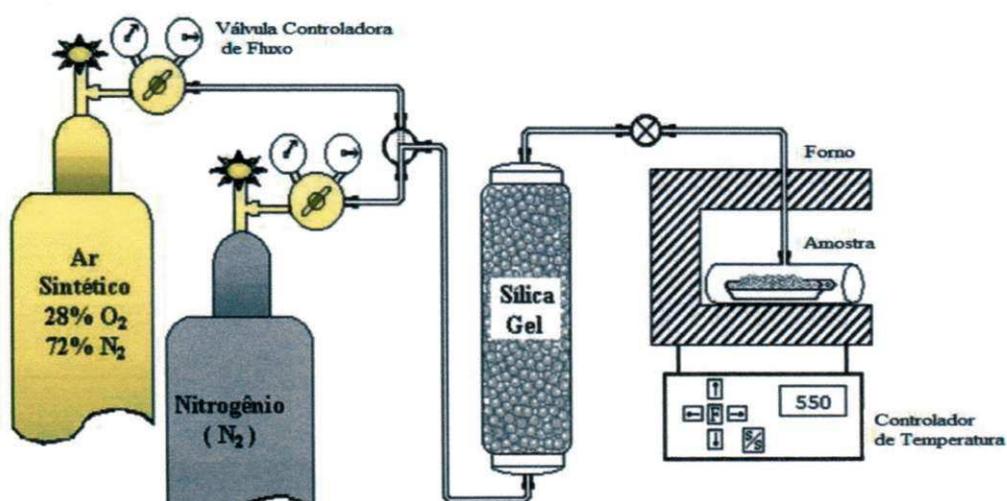
A calcinação das amostras foi realizada em cadinhos de porcelana em mufla EDGCON 5P a uma taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até 450°C , com fluxo de N_2 de $160 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Uma vez atingida esta temperatura as amostras permaneceram nestas condições por 1 hora. Após este período, o fluxo foi substituído por um fluxo de $160 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de ar sintético. E, após atingir a temperatura de 550°C , as amostras permaneceram por 13 horas.

As calcinações foram realizadas no Laboratório de Catálise (LC) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). As etapas de calcinação estão listadas no Quadro 3.2 e o sistema de calcinação empregado encontra-se esquematizado na Figura 3.2.

Quadro 3.2 Etapas de calcinação do catalisador

Temperatura	Gás utilizado	Objetivo
25 a 250°C	N ₂	Desidratação da amostra
250 a 400°C	N ₂	Remoção do direcionador ocluído nos canais
450 a 550°C	N ₂	Remoção do direcionador que está compensando carga estrutural
550°C	Ar Sintético (21% O ₂ e 79% N ₂)	Queima do coque formado

Fonte: Elaborado pela autora (2013).

Figura 3.2 Sistema de calcinação para remoção do direcionador

Fonte: Adaptada de LUZ JÚNIOR, (2010).

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SÓLIDOS CATALÍTICOS

3.4.1 Difração de Raios-X pelo Método do Pó

As amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040 foram caracterizadas por difração de raios-X com objetivo de identificar a presença da fase AFI, grau de cristalinidade, parâmetros de rede e tamanho de cristalito. A análise foi realizada num equipamento SHIMADZU, modelo XDR 6000, com uma varredura de ângulo 2θ de 5 a 45°, com emissão

de radiação $\text{CuK}\alpha$, gerada a partir de uma tensão de 30 kV e uma corrente de 30 mA, com uma velocidade do goniômetro $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A metodologia adotada para obtenção dos difratogramas das amostras foi a do método do pó.

Os ensaios foram realizados no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, UFPB.

3.4.1.1 Cristalinidade Relativa

Foi realizada a síntese do catalisador, variando-se os tempos de cristalização (10, 18, 34, 48, e 72 horas) para cada razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Tabela 3.1). Os valores de cristalinidade relativa das amostras foram determinados a partir da relação da somatória das áreas sob os picos em torno de $2\theta = 14,8; 19,7; 20,98$ e $22,38^\circ$, sobre a somatória das áreas sob estes mesmos picos da amostra S040, considerada padrão, por ser a mais cristalina. Assim optou-se por construir curvas de cristalização a partir das quais se pode verificar o tempo de cristalização mais satisfatório para cada razão sendo, portanto, considerado como o tempo ideal de síntese para as amostras a serem caracterizadas. Para as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,10; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35$ e $0,40$ os tempos de cristalização foram de 18, 48, 48, 48, 72 e 34 horas, respectivamente. Nesta etapa foram preparados 30 catalisadores. Para o cálculo da cristalinidade relativa foi utilizada a equação 3.2 (SAAVEDRA, 1995).

$$\% \text{ Cristalinidade} = 100 * \frac{\sum(\text{áreas})_{\text{amostra}}}{\sum(\text{áreas})_{\text{padrão}}} \quad (3.2)$$

Tabela 3.1 Tempo de cristalização e teor de silício

$(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Teórica}}$	Tempo de Cristalização(hora)				
	10	18	34	48	72
0,10	x	x	x	x	x
0,20	x	x	x	x	x
0,25	x	x	x	x	x
0,30	x	x	x	x	x
0,35	x	x	x	x	x
0,40	x	x	x	x	x

x- indica o tempo em que as amostras permaneceram na estufa.

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

3.4.1.2 Tamanho Médio de Cristalito

O cálculo do tamanho do cristalito foi feito a partir da difração de raios-X, utilizando o quartzo como padrão interno e a equação 3.3 (CULLITY, 1967). A equação de Scherer foi utilizada admitindo-se que os cristais a serem analisados encontram-se livres de tensão e defeitos, de modo que o alargamento do pico seja devido somente ao tamanho dos cristais.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3)$$

Em que:

D: Tamanho médio do cristalito.

λ : Comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada.

θ : Ângulo de difração.

β : Largura a meia altura do pico mais intenso, corrigida pela equação 3.4. Neste caso foi utilizado o pico de difração do plano (2 1 1) da fase AFI, com valor aproximado de 2θ de $22,38^\circ$.

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (3.4)$$

em que:

B: Largura a meia altura do pico difratado da amostra; com intensidade 100%.

b: Largura à meia altura do pico 100% do padrão, quartzo, no presente caso. Em virtude da não idealidade do equipamento, se faz essa correção.

3.4.1.3 Parâmetros de Rede e Volume de Cella Unitária

Os parâmetros de célula unitária hexagonal "a" e "c" foram determinados a partir das reflexões dos planos (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0), (0 0 2), (2 1 1) e (2 1 0). As posições 2θ e os índices (h k l) foram dados de entrada para o programa Rede 93 de Santos, Ferreira Neto e Costa (1998), desenvolvido na UNESP-Araraquara, baseado no método dos mínimos

quadrados. Este cálculo fornece uma visão de como a célula unitária se comporta com a adição dos teores de silício na rede cristalina. Calculados os parâmetros de rede (a e c) no caso da fase AFI, que possui simetria hexagonal foi calculado o volume de célula unitária através da Equação 3.5 (CULLITY, 1967).

$$V = 0,866 a^2c \quad (3.5)$$

3.4.2 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio

O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador é de grande relevância, visto que a dimensão das partículas/porosidade tem influência direta sobre o número e acessibilidade dos sítios ácidos. O método de BET (Brunauer, Emmet e Teller) é um dos mais antigos de caracterização, e consiste na medida da fisisorção de um gás inerte.

Para calcular a área superficial específica dos catalisadores S010, S025, S035e S040 foi utilizado o método Brunauer, Emmet, Teller (BET), por meio da adsorção física de nitrogênio, em diferentes pressões, à temperatura de 77K (temperatura do nitrogênio líquido). Após a adsorção foi realizada a dessorção, sendo possível, com isso, construir uma curva de adsorção/dessorção de N₂ que permitiu o cálculo do volume e a área de microporos pelo método t-plot (LIPPENS e BOER, 1965). O equipamento utilizado foi o MICROMERITICS, ASAP 2020 (Surface Area And Porosity Analyze). Todas as amostras foram previamente secas em estufa a 120°C e submetidas a um pré-tratamento no próprio equipamento que consistiu no aquecimento sob vácuo, a 300°C, durante 3 h. Esse procedimento visa remover a umidade da superfície do sólido, para em seguida ser submetido à adsorção física de nitrogênio a 77K. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG.

3.4.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A espectroscopia por fluorescência de raios-X é um método não destrutivo para análise da constituição química de sólidos e líquidos. Este método baseia-se no princípio de

que absorção de raios-X por parte do material provoca a excitação dos átomos, que emite radiação secundária, denominada fluorescência de raios-X. A análise de fluorescência de raios-X foi utilizada para determinar o teor global dos elementos P, Al e Si constituintes do SAPO-5.

As amostras foram analisadas em equipamento da marca SHIMADZU, modelo XRF-1800. Cada amostra foi analisada em ambiente de gás hélio (99,95%), incidindo raios-X em uma célula, preparada com filme de polipropileno. Com auxílio das curvas de calibração desses elementos, o equipamento forneceu no fim de cada análise, o teor de P, Al e Si em cada uma das amostras.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

3.4.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para analisar as bandas de vibração estrutural das amostras; S010; S020; S025; S030; S035 e S040. Os espectros foram obtidos numa região de infravermelho médio de 4000 - 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Bomem, modelo MB102. Inicialmente as amostras foram previamente secas na estufa a 100°C por 2 horas e em seguida homogeneizadas em um almofariz com o agente dispersante KBr numa concentração 2 % em peso. Posteriormente o material foi prensado hidraulicamente com 4,5 toneladas por 3 minutos para obtenção das pastilhas a serem analisadas.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Combustível e Materiais (LaCom) da Universidade Federal da Paraíba.

3.4.5 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

A análise termogravimétrica e térmica diferencial das amostras sintetizadas foram realizadas em uma termobalança, marca SHIMADZU, modelo TGA-50. As curvas TG e DTA

foram obtidas aquecendo cada uma das amostras contidas em um cadinho de porcelana da temperatura ambiente até 900°C, com razão de aquecimento de 10°C. min⁻¹ e sob fluxo de 50 mL. min⁻¹ em atmosfera de ar e massa em torno de 10 ± 0,5 mg.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

3.4.6 Acidez Superficial

3.4.6.1 Dessorção à Temperatura Programada (TPD - NH₃)

A técnica da dessorção a temperatura programada de amônia foi realizada utilizando um analisador Micromeritics TPD/TPR 2900 equipado com detector TC e acoplado com um espectrômetro de massa.

A estratégia experimental considerou 4 etapas: Experimento 1: secagem e limpeza da superfície sob fluxo de He (50 mL.min⁻¹) por 5 e 10 minutos, respectivamente. Na secagem o sistema foi aquecido da temperatura ambiente até 110°C, enquanto na limpeza da superfície o sistema foi aquecido de 110 a 500°C, seguido dos experimentos 2, 3 e 4 que correspondem à adsorção de 5 % NH₃/ He por 30 minutos. Após a adsorção o sistema foi aquecido até 110°C para retirar o material excedente e adsorvido fisicamente (Dessorção 1). Para o material dessorvido (Dessorção 2) entre 110 e 500°C, foram realizadas 3 diferentes rampas de temperatura (10, 15, 20°C.min⁻¹) que correspondem aos experimentos 2, 3 e 4, respectivamente. Para quantificar a fração de sítios ácidos fracos e fortes realizou-se a decomposição das curvas de dessorção à temperatura programada de amônia, assumindo-se que os picos têm formatos de uma curva gaussiana. A área do pico de menor temperatura foi associada à acidez fraca, enquanto a área do pico de maior temperatura foi associada à acidez mais forte.

Esta análise foi realizada no Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis LTG-ER, Natal, Rio Grande do Norte.

3.4.6.2 Infravermelho por Adsorção de Piridina(IV)

A acidez dos catalisadores foi determinada por espectroscopia de infravermelho utilizando adsorção e dessorção de piridina a diferentes temperaturas num espectrofotômetro FT-IR Nicole, modelo Magna 760, utilizando detector DTGS-CsI. A janela utilizada foi fluoreto de cálcio e os espectros foram coletados com resolução de 4 cm^{-1} e varredura de 64 scans. Para a quantificação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, as amostras, previamente calcinadas a 550°C , foram moídas até granulometria igual ou inferior a $0,044\text{mm}$ (325 mesh), prensadas em forma de pastilhas auto-suportadas, com massa de 14 mg e diâmetro de 14 mm. Depois estas foram submetidas a vácuo e aquecidas a 450°C por três horas para ativação da superfície. Em seguida as pastilhas foram resfriadas à temperatura ambiente e os espectros relativos ao pré-tratamento coletados. Efetuou-se a adsorção de piridina a partir de dosagens de 0,55 Torr direcionadas a cada pastilha por 5 minutos. A temperatura foi elevada a 150°C para a dessorção da piridina fississorvida na amostra, por duas horas. Depois, coletaram-se os espectros referentes à piridina adsorvida nas amostras, à temperatura ambiente. O procedimento foi repetido a 250°C e 350°C . Os valores de área das bandas foram determinados utilizando-se o “software” OMNIC desenvolvido pela Nicolet.

Esta análise foi realizada no Centro de Pesquisas da PETROBRAS Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), Rio de Janeiro.

3.4.7 Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P , ^{27}Al , e ^{29}Si no Estado Sólido

A ressonância magnética nuclear (RMN) permite conhecer a distribuição dos núcleos atômicos em diferentes ambientes químicos, possibilitando verificar a presença de grupos silanóis e de fases extrarreticulares. A radiação utilizada no espectrômetro de RMN é a radiofrequência (rf) de comprimento de onda bastante alto (da ordem de metros) e baixa energia (da ordem de $10^{-3}\text{ Kcal.mol}^{-1}$). A absorção desta radiação pelos núcleos dos elementos é quantizada e produz um espectro característico (ROCHA, 1999). Os espectros de RMN de sólidos de ^{31}P , ^{27}Al , e ^{29}Si foram obtidos no equipamento Bruker AC 300/P, utilizando um

desacoplador de alta potência (HPDEC) para ^{31}P , ^{27}Al , e as condições experimentais utilizadas são apresentadas no Quadro 3.3.

Quadro 3.3 Condições experimentais utilizadas nas análises de RMN

Núcleo	^{29}Si	^{27}Al	^{31}P
Referência	Tetrametilsilano(TMS)	$\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4(85\%)$
Frequência (MHz)	59,60	78,20	121,50
Ângulo de rotação	90	90	90
Duração	7,50 C	0,70 μs	16,50 μs
Intervalo	20,0 μs	0,20 μs	30,0 μs
Número de medidas	4500	3000	200
Velocidade de rotação	3,0 kHz	7,0 kHz	6,5 kHz

Fonte: Elaborado pela autora (2013).

Para os cálculos das razões Si/Al e P/Al de rede foram usados os espectros de MAS ^{29}Si , ^{31}P e ^{27}Al das amostras estudadas utilizando o programa origin 6.0 da Microcal.

Esta análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP.

3.5 CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL

3.5.1 Reação de Craqueamento

As reações de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol foram obtidas em um reator em batelada com sistema de destilação simples apresentado na Figura 3.3. O sistema foi constituído de um balão de fundo redondo de 500 mL, condensador, uma manta térmica, termômetro e um termopar INCOTERM modelo 305 Type K e proveta para coleta das frações líquidas orgânicas (bio-óleo). Todas as reações foram realizadas nas mesmas condições de temperatura, razão de massa óleo/catalisador e equipamento.

A síntese do bio-óleo foi realizada no Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA), localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba.

Figura 3.3 Sistema reacional utilizado nos experimentos de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Os ensaios foram realizados utilizando 100 g de óleo de girassol e a massa do catalisador em cada reação foi de 1 g (RIBEIRO, 2006; QUIRINO, 2006, LUZ JÚNIOR, 2010; MELO 2010). Em cada um dos ensaios, a mistura reacional foi colocada no balão de destilação e aquecida da temperatura ambiente até 550°C a uma taxa de aquecimento de 9°C.min⁻¹. A temperatura foi medida em dois pontos do sistema. No primeiro, entre a manta aquecedora e o balão (temperatura de craqueamento) e no segundo ponto na entrada do condensador. Em torno de 300°C (temperatura fundo do balão) iniciou-se à formação dos compostos voláteis que permaneceu até 370°C. A partir desta temperatura os vapores gerados começaram a entrar no condensador à temperatura entre 150°C e 230°C. Baseado nesta temperatura da entrada do condensador, duas frações líquidas foram coletadas; sendo a primeira fração líquida orgânica (FLO_{1ªfração}) coletada a temperaturas inferiores a 180°C e a segunda fração líquida orgânica (FLO_{2ªfração}) a temperaturas superiores a 180°C.

No final de cada reação, ambas as frações apresentaram duas fases, uma orgânica e outra aquosa. Os resíduos que permaneciam no balão foram pesados antes do descarte, para comparação com a massa do produto líquido obtido em relação à massa inicial de óleo. As frações líquidas foram separadas da fase aquosa por decantação, em seguida foram pesadas. A fração gasosa não foi coletada e sua massa foi estimada através do balanço de massa. A partir destes dados foram calculados os rendimentos (em %) dos bio-óleos CTG, CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4. A primeira fração líquida orgânica obtida pelos dois processos de craqueamento foi estudada somente do ponto de vista quantitativo, devido o elevado índice de acidez, enquanto a segunda fração foi objeto desse estudo. As amostras dos bio-óleos foram identificadas conforme Quadro 3.4.

Quadro 3.4 Nomenclatura usada na identificação das amostras dos bio-óleos

Amostra do bio-óleo	Descrição
CTG	Craqueado térmico de óleo de girassol
CTGS1	Craqueado térmico de girassol com catalisador S010
CTGS2	Craqueado térmico de girassol com catalisador S025
CTGS3	Craqueado térmico de girassol com catalisador S035
CTGS4	Craqueado térmico de girassol com catalisador S040

Fonte: Elaborado pela autora (2013).

3.5.2 Caracterização Físico-Química dos Bio-Óleos Obtidos na Segunda Fração Líquida Orgânica

3.5.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A técnica FTIR foi usada para observar as variações de intensidades das bandas características dos ácidos carboxílicos além de outros compostos oxigenados, importante para verificar a ação desoxigenante do catalisador. As amostras das frações líquidas foram analisadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier com equipamento SPECTRUM 400 da Perkin Elmer. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de 400-4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} com auxílio de uma janela de KBr.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Certificação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CTertBio), Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.5.2.2 Índice de Acidez

Esta análise é de grande importância, pois elevados valores do índice de acidez indicam a presença de ácidos graxos livres no bio-óleo, o que afeta o rendimento do combustível e provoca danos ao motor.

O índice de acidez foi determinado por titulação ácido-base, utilizando como titulante uma solução etanólica de hidróxido de potássio, de acordo com o método da AOCS (1985), citado por Ribeiro (2006) e Quirino (2006). Cada amostra da segunda fração líquida orgânica (bio-óleo) foi analisada em triplicata, tomando-se como alíquota de 1 g diluída em 10 g de solvente composto de uma mistura 1:1 de tolueno e isopropanol. Em seguida colocou-se 3 gotas de fenolftaleína a 1%, sendo então titulada com uma solução etanólica de hidróxido de potássio a $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, até a observar o ponto de viragem. O volume do titulante consumido em cada determinação foi anotado e utilizado na Equação 3.6, para obtenção do índice de acidez. A análise da medida do índice de acidez teve o intuito de avaliar a atividade desoxigenante dos catalisadores.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) da Universidade Estadual da Paraíba, UEPB.

$$I.A = \frac{V.C.56,11}{m} \quad (3.6)$$

Em que:

V: Volume do titulante.

C: Concentração do titulante.

m: Massa das amostras dos bio-óleos CTG, CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4.

3.5.2.3 Destilação Atmosférica

A destilação atmosférica foi realizada segundo a norma ASTM D86 (2006), em um destilador automático HERZOG, modelo HDA 626, equipado com balão de destilação, condensador, banho de resfriamento, caixa protetora, aquecedor, suporte para balão, proveta graduada e sensor de temperatura. Para realização da análise, destilou-se 100 mL das amostras CTG, CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4. Como resultado, considerou-se as percentagens de evaporados das amostras: 10, 50, 85 e 90 %. O equipamento forneceu as temperaturas de destilação em tempo real e registrou em um microcomputador os resultados obtidos.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN.

3.5.2.4 Massa Específica

Os motores são projetados para operar com combustíveis em uma determinada faixa de massa específica, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. A variação nesta propriedade leva a uma significativa alteração na massa do combustível injetado, impossibilitando a obtenção da mistura ar/combustível, o que aumenta a emissão de poluentes.

A massa específica das frações líquidas orgânicas foi determinada segundo a norma ASTM D-4052 (2004), utilizando um densímetro digital da METTLER TOLEDO modelo 30PX. A calibração do equipamento foi realizada com água destilada. Em seguida, foi introduzida a amostra no tubo do densímetro previamente limpo e seco através de sucção, sendo a leitura das massas específicas das amostras realizada diretamente no visor do equipamento, nas temperaturas de 15 e 20°C. Para cada amostra foram tomados três valores de massa específica e obtida a média.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Química Analítica e Quimiometria da Universidade Estadual da Paraíba, UEPB.

3.5.2.5 Viscosidade Cinemática

A determinação da viscosidade bem como da massa específica é de fundamental importância, para garantir um combustível de boa qualidade. O seu controle visa permitir uma boa atomização do combustível e preservar sua característica lubrificante.

A viscosidade cinemática de todas as amostras foi determinada com um viscosímetro de Ostwald de acordo com a norma ASTM D445 (2004). O viscosímetro foi colocado em um banho térmico e mantido numa temperatura de 40°C. Em seguida pipetou-se 10 mL da amostra no mesmo pelo braço mais largo e deixou subir o líquido no tubo capilar, até o nível chegar acima da marca A. Com o cronômetro foi medido o tempo que o líquido escoava da posição A até B. A partir dos tempos de escoamento do bio-óleo, calculou-se a viscosidade com a equação 3.7.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA), Universidade Estadual da Paraíba, UEPB.

$$\nu = C \cdot t \quad (3.7)$$

Em que:

t : Tempo de escoamento em segundos.

C : Constante inerente às dimensões do viscosímetro utilizado.

ν : Viscosidade cinemática em mm^2/s .

3.5.2.6 Índice de Cetano

O índice de cetano é uma das propriedades mais importantes do diesel mineral. Este mede a qualidade de ignição de um combustível para o motor diesel. O seu aumento normalmente proporciona uma redução no consumo do combustível e nas emissões liberadas.

O índice de cetano (IC) das amostras foi determinado por meio da equação 3.8, segundo a norma ASTM D-4737 (2006) e baseado nos dados obtidos no processo de destilação, usando os valores de 10, 50 e 90 % de evaporados e a massa específica medida a 15°C de acordo com a ASTM D-1998.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN.

$$IC = -386,26(D) + 0,1740(T10) + 0,1250(T50) + 0,01850(T90) + 297,42 \quad (3.8)$$

Em que:

IC: Índice de cetano.

D: Massa específica a 15 °C, em gramas por mililitro.

T10: Temperatura a 10 % de líquido destilado, em graus Celsius.

T50: Temperatura a 50 % de líquido destilado, em graus Celsius.

T90: Temperatura a 90 % de líquido destilado, em graus Celsius.

3.6 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS NA SEGUNDA FRAÇÃO LÍQUIDA ORGÂNICA

3.6.1 Análise Térmica

As técnicas termoanalíticas vêm sendo bastante utilizadas em todas as áreas de conhecimento da química básica e aplicada. Esta metodologia é dotada de grande potencialidade devido à disponibilidade de instrumentos controlados por microprocessadores, capazes de fornecer informações quanto ao comportamento térmico de diferentes materiais de forma precisa em um tempo relativamente curto. Estes métodos são largamente utilizados no controle de qualidade de óleos vegetais, pois fornecem, com rapidez, dados sobre a estabilidade desses óleos, mediante seu comportamento térmico (OCHOCKA, WESOLOWSKI e LAMPARCZYK, 1990; WESOLOWSKI e ERECINSKA, 1998).

Neste estudo foram utilizadas as técnicas TG/DTG/DTA com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica do óleo de girassol e dos bio-óleos CTG, CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4. Esse é um parâmetro importante no controle de qualidade de óleos e biocombustíveis.

3.6.1.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

A Termogravimetria fornece informações acerca da composição e estabilidade térmica. É uma técnica de análise basicamente quantitativa, utilizada para medir variações de massa sofridas pela amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação ou condensação) ou química (degradação, decomposição ou oxidação), em função da temperatura ou do tempo (SANTOS, 2013).

A Análise Térmica Diferencial registra os efeitos das transformações com ou sem variação de massa, pela diferença de temperatura entre a amostra que está sendo analisada e a amostra de referência, quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento. As mudanças na temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições térmicas, reações exotérmicas ou endotérmicas provocadas por mudanças de fase, reações de decomposição, oxidação, dentre outros fatores (SANTOS, 2013).

As curvas termoanalíticas das amostras de óleo de girassol e de bio-óleos foram obtidas em módulo simultâneo TG/DTG/DTA em equipamento TA-Instrumento, modelo SDT Q600. Cada uma das amostras foi aquecida em um cadinho de alumina da temperatura ambiente até 1000°C, com razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C min⁻¹ e sob fluxo de 100 mL min⁻¹ de nitrogênio e massa da amostra de 4,0 ± 0,5 mg.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Termoanálises da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

CAPÍTULO IV
Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

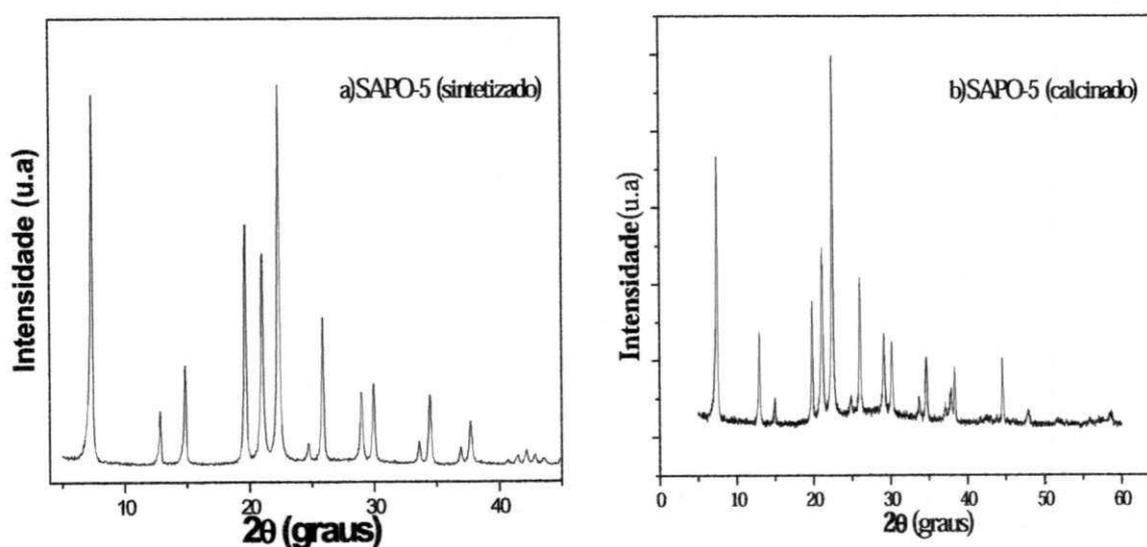
Neste capítulo estão apresentadas e discutidas as análises físico-químicas do catalisador SAPO-5 nas diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), como também os resultados das análises físico-químicas e térmicas dos bio-óleos coletados no craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SÓLIDOS CATALÍTICOS

4.1.1. Difratometria de Raios-X

Na Figura 4.1 são apresentados os difratogramas de raios-X, da amostra S040 sintetizada e calcinada, escolhida como padrão e, portanto, considerada como 100% cristalina.

Figura 4.1 Difratogramas de raios-X da amostra mais cristalina S040 no tempo de cristalização de 34 horas a) sintetizada e b) calcinada

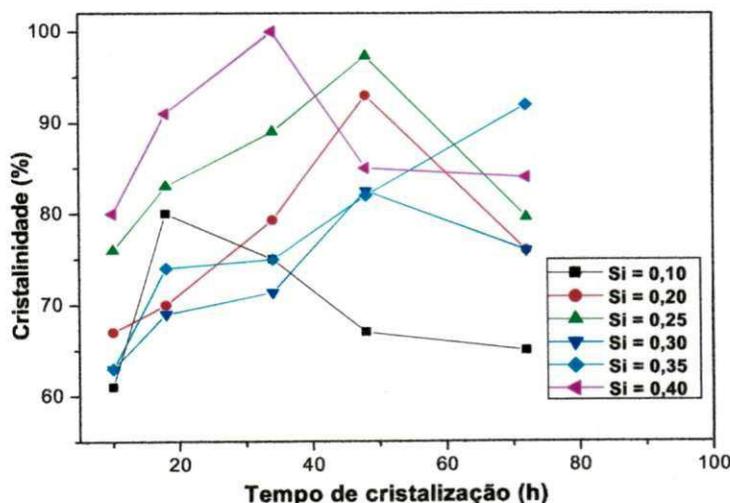


Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Por meio da Figura 4.1 é possível observar que os difratogramas de raios -X possuem picos nas regiões características da fase AFI ($2\theta = 7,5^\circ; 13,7^\circ; 15,06^\circ; 19,89^\circ; 21,14^\circ; 22,38^\circ; 26,3^\circ; 29,02^\circ; 30,17^\circ$) condizentes com os difratogramas obtidos na literatura (WILSON, LOK e FLANIGEN, 1982). Pode-se observar presença de picos estreitos e bem definidos, indicando que as amostras do catalisador são bastante cristalinas. Para a amostra calcinada pode-se constatar que embora haja inversão nas intensidades dos picos $2\theta = 13,7^\circ; 15,06^\circ; 19,89^\circ; e 21,14^\circ$, a cristalinidade foi mantida. Não foram observados picos adicionais de outras fases cristalinas, indicando que as amostras foram sintetizadas com elevada pureza. Isso indica que o método de síntese empregado foi bastante efetivo para a obtenção do SAPO-5.

A Figura 4.2 apresenta as curvas de cristalização das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040, em função do teor de silício e do tempo de cristalização

Figura 4.2 Curvas de cristalização das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040, em função do teor de silício e do tempo de cristalização



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

A partir dos cálculos das cristalinidades relativas das amostras, utilizando a Equação 3.2 do item 3.4.1.1 foram construídas curvas de cristalização apresentadas na Figura 4.2, e verifica-se que os tempos de cristalização mais satisfatórios foram de 18; 48; 48; 48; 72 e 34 horas para as amostras sintetizadas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,10; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40, respectivamente. O valor da cristalinidade relativa de cada amostra no melhor tempo de

cristalização está apresentado na Tabela 4.1 no item 4.1.1.1, e se pode notar que todas as amostras apresentaram uma boa cristalinidade.

Na Figura 4.2 nota-se que a amostra S010 com menor teor de silício foi a que apresentou menor tempo de cristalização (18 horas). Isto era esperado, pois de acordo com Weida e Lechert (1990) o aumento no teor de silício na mistura reacional produz um aumento no período de indução, o qual por sua vez, provoca um aumento no tempo de cristalização. No entanto observou-se que a amostra (S035) foi a que apresentou maior tempo de cristalização (72 horas) e não a amostra (S040) que apresentou maior cristalinidade no tempo de cristalização de 34 horas.

4.1.1.1 Parâmetros Estruturais do SAPO-5

Os parâmetros de rede, os tamanhos dos cristalitos e largura a meia altura das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040 foram obtidos da análise por difratometria de raios-X, cujos dados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Propriedades físico-químicas das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (Teórico)	SAR FRX (%)	Crist. Relativa (%)	a(Å)*	c(Å)*	V(Å ³)**	TC**** (nm)	FWHM***** (graus)
S010	0,10	0,132	78	13,589	8,40	1343,3	nd	nd
S020	0,20	0,222	88	13,609	8,41	1348,8	38,46	0,2218
S025	0,25	0,291	99	13,639	8,45	1361,2	51,15	0,2014
S030	0,30	0,292	80	13,689	8,42	1366,9	36,25	0,2576
S035	0,35	0,410	98	13,679	8,43	1366,0	49,31	0,2180
S040	0,40	0,386	100	13,758	8,44	1383,5	53,83	0,1926

nd-não determinado *Parâmetros de rede **Volume de cela unitária ****Tamanho de cristalito

*****Largura à meia altura

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Na Tabela 4.1 é possível verificar que o crescimento de cristalito é acompanhado pelo aumento da cristalinidade, como também a largura a meia altura (FWHM) correlaciona inversamente com tamanho de cristalito. Isto indica uma diminuição no alargamento dos picos de difração, os quais representam tamanhos de cristalitos maiores, indicando uma menor

quantidade de defeitos estruturais, conseqüentemente um aumento na organização a longo alcance do material, que é confirmado pelos difratogramas apresentados na Figura 4.1.

Esses resultados são condizentes com a teoria da difração a qual anuncia que os picos de difração são bastante estreitos para um material cristalino consistindo de cristalitos suficientemente grandes e livres de tensões (MARKOVIC, FOWLER e TUNG, 2004).

Na Tabela 4.1 também é possível verificar que a substituição de diferentes teores de silício nos aluminofosfatos (AlPO_4) leva a um discreto aumento dos parâmetros de rede, em particular o “a” e, conseqüentemente, um aumento nos volumes de celas. Esses resultados estão coerentes com os valores obtidos por (LÓPEZ, et al., 2000; ADEOLA, et al., 2000). Este comportamento está de acordo com o mecanismo SM2 em que ocorre a substituição da ligação mais curta (0, 154 nm) P-O nos tetraedros por uma ligação maior (0, 161 nm) Si-O conduzindo uma cela unitária maior. Por outro lado, em virtude da variação observada nos parâmetros de rede em função dos teores de silício, pode-se sugerir que a substituição do silício, ocorreu por mais de um modelo (SM2+MS3).

4.1.2 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio

As propriedades texturais das amostras S010, S025, S035 e S040 foram obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K, conforme apresentado na Tabela 4.2. Foram escolhidas para esta análise as amostras S025, S035, e S040 pela maior cristalinidade apresentada e a S010 por ter sido o menor teor de silício utilizado na síntese.

Tabela 4.2 Propriedades texturais das amostras S010, S025, S035 e S040

Amostra	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Teórico)	SAR FRX	BET** (m^2/g)	Área superficial externa (m^2/g)*	Área de microporo (m^2/g)*	Volume de microporo (cm^3/g)*	Volume total de poros
S010	0,10	0,132	246,5	50,58	195,8	0,091	0,20
S025	0,25	0,291	253,5	43,13	210,4	0,098	0,15
S035	0,35	0,410	190,5	42,41	148,1	0,070	0,12
S040	0,40	0,386	249,7	58,60	191,1	0,089	0,17

*Determinado pelo método ‘t-plot’ GREGG e SING, 1982.

**Calculado a partir da isoterma de dessorção a $P/P_0 = 0,978$.

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Por meio da Tabela 4.2 é possível verificar que as amostras S025 e S040 foram as que apresentaram maiores áreas específicas BET, tendo a amostra S025 fornecido a uma maior área e volume de microporos. Este fato indica que nestas amostras os reagentes terão uma maior acessibilidade à superfície cataliticamente ativa, conseqüentemente serão mais efetivas na reação de craqueamento.

4.1.3 Análise Química

As composições químicas das diferentes amostras de SAPO-5 foram determinadas por fluorescência de raios -X e por ressonância magnética nuclear RMN de ^{27}Al ; ^{31}P e ^{29}Si , e os valores encontrados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Composição Química do SAPO-5

Amostra	Composição			
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Teórico)	SAR FRX(%)	Si/Al (RMN)	P/Al _{rede}
S010	0,10	0,132	0,102	0,375
S020	0,20	0,222	0,167	0,287
S025	0,25	0,291	0,335	0,290
S030	0,30	0,292	0,286	0,313
S035	0,35	0,410	0,357	0,300
S040	0,40	0,386	0,390	0,359

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Pode-se observar na Tabela 4.3 pela razão Si/Al (silício/alumínio) que o silício foi incorporado ao sólido, e que todas as amostras apresentam um excesso de alumínio sobre o fósforo, como é revelado pela razão P/Al de rede que foi menor que 1,0, significando que o silício preferencialmente substituiu os átomos de fósforo.

4.1.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Nas Figuras 4.3 a 4.8 estão apresentados os espectros de absorção na região de infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} das amostras sintetizadas (a) e calcinadas (b) nas diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR).

Figura 4.3 Espectros de infravermelho das amostras S010: (a) sintetizada (b) calcinada.

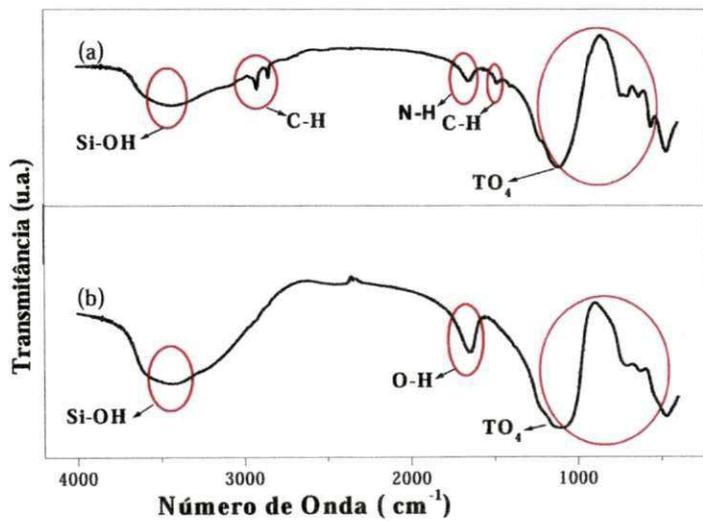
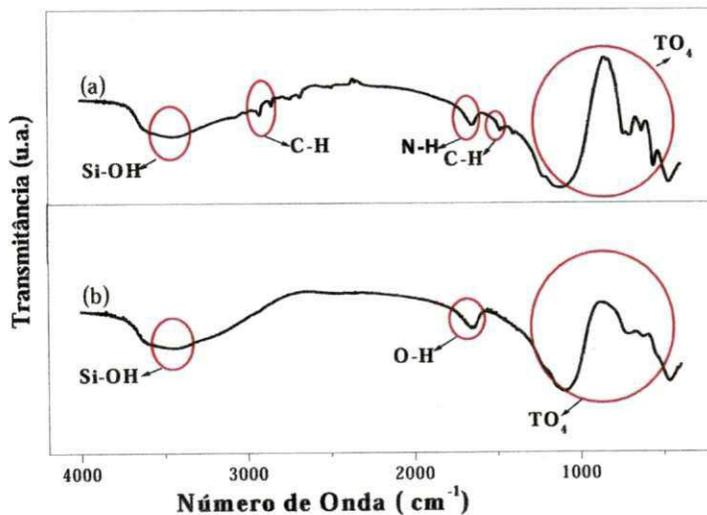
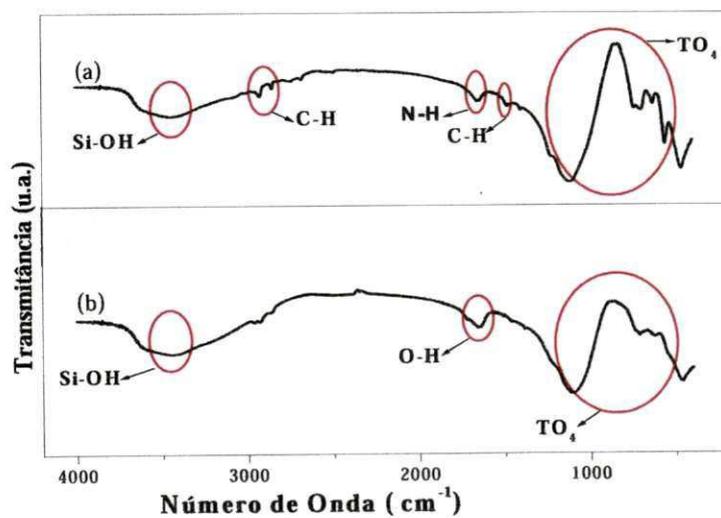


Figura 4.4 Espectros de infravermelho das amostras S020: (a) sintetizada (b) calcinada.



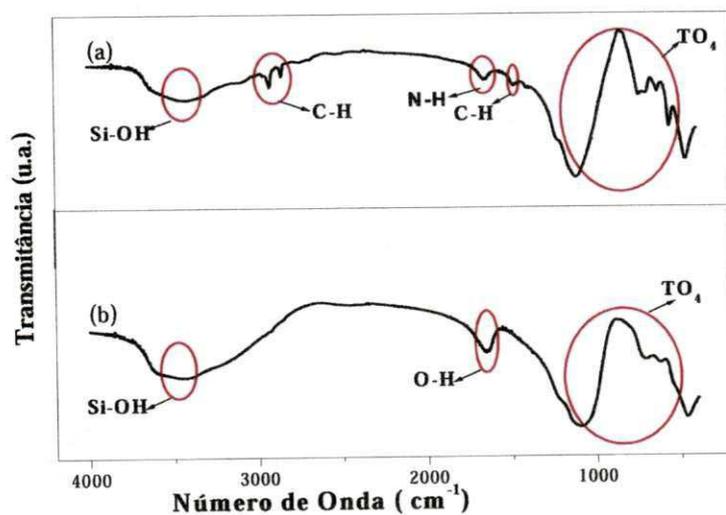
Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.5 Espectros de infravermelho das amostras S025: (a) sintetizada (b) calcinada.



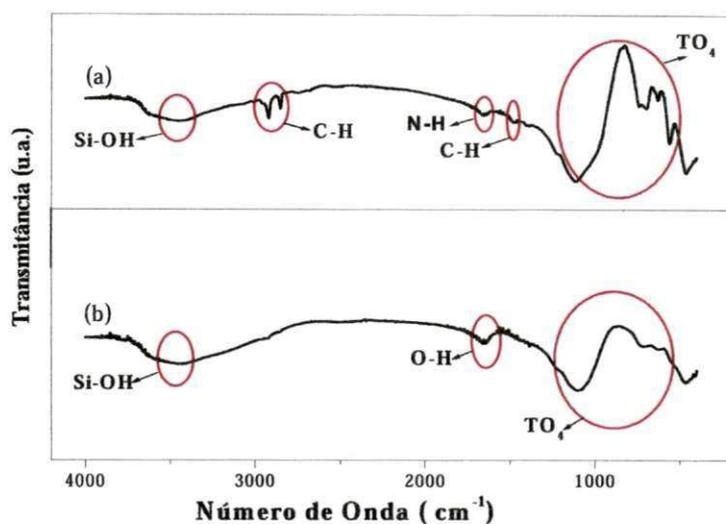
Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.6 Espectros de infravermelho das amostras S030: (a) sintetizada (b) calcinada.



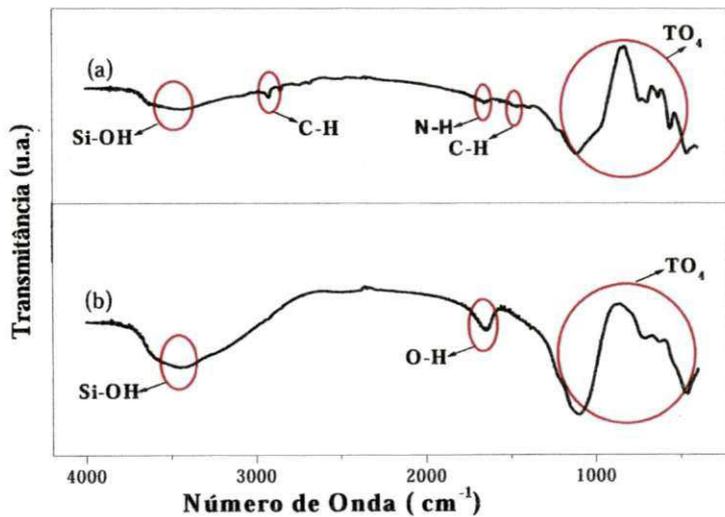
Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.7 Espectros de infravermelho das amostras S035:(a) sintetizada (b) calcinada.



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.8 Espectros de infravermelho das amostras S040:(a) sintetizada (b) calcinada.



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

As atribuições das ligações para os espectros de infravermelho (Figuras 4.3 a 4.8) foram analisadas de acordo com os dados da Tabela 4.4 (GUISNET e RIBEIRO, 2004; KARGE, 2001).

Tabela 4.4 Atribuições para as principais bandas do espectro FTIR do SAPO-5

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
1250-1000	Estiramento assimétrico - TI^a
750-650	Estiramento simétrico - TI^a
600-560	Anel duplo - LE^b
464	Deformação das ligações (T-O)- TI^a
1500-1800	Ligação C-C do direcionador
2350-2400	Ligação C-N do direcionador
2800-3000	Ligação C-H do direcionador
3747	Grupos SiOH terminais
3677	Grupos terminais POH terminais
3630	Grupos SiOH (alta frequência)
3520	Grupos SiOH (baixa frequência)

^aVibrações das ligações internas aos dos tetraedros TO_4

^bVibrações das ligações externas aos tetraedros.

Fonte: GUINET e RIBEIRO, (2004), KARGE, (2001).

Nas Figuras 4.3 a 4.8 foi observado que os espectros das amostras sintetizadas e calcinadas apresentam similaridades, diferenciando principalmente pela presença das bandas de absorção referentes aos grupos funcionais orgânicos do agente direcionador, a trietilamina, nas amostras sintetizadas.

Para as amostras sintetizadas, os espectros apresentam duas bandas aproximadamente em 2900 e 2800 cm^{-1} , relativas ao estiramento C-H do agente direcionador, e uma banda em 1654 cm^{-1} relativa à deformação angular da ligação N-H e ainda pode-se detectar uma banda em torno de 1490 cm^{-1} , devido à deformação da ligação C-H do agente direcionador.

A investigação da presença destas bandas é de grande relevância no estudo da retirada do direcionador orgânico, pois é pela presença ou ausência destas que será analisada se a remoção do direcionador após o material calcinado foi efetiva ou não. Para ser efetivo o catalisador precisa que os espaços internos dos seus poros estejam livres. Pelo que se pode ser observado pelos espectros de infravermelho (Figuras 4.3 a 4.8) a calcinação mostrou-se ser um processo eficiente na desobstrução dos poros, pois as bandas referentes aos modos de vibração característicos do direcionador não foram mais observadas.

Na região espectral entre 1300 e 475 cm^{-1} verifica-se a presença das bandas referentes às vibrações fundamentais da rede, para amostras sintetizadas e calcinadas. A banda larga entre $1350-950 \text{ cm}^{-1}$ está associada às tensões assimétricas dos tetraedros internos de TO_4 , (Si, Al, P) e é característica de todos os materiais zeolíticos e zeolitóides. Porém, esta faixa é trocada a uma frequência mais alta no SAPO-5 em comparação com aluminossilicatos, devido

à presença de quantidades grandes de fósforo nos silicoaluminofosfatos (LÓPEZ, et al., 2000). Para todas as amostras, observa-se a presença de uma banda de baixa intensidade de vibrações de anéis duplos (região em torno de 630 cm^{-1}), característica da estrutura AFI.

As bandas remanescentes nos espectros das amostras calcinadas e sintetizadas podem ser atribuídas a estiramentos da ligação O-H em torno de 3450 cm^{-1} relativos aos modos Si-OH e de moléculas de água de cristalização presentes nos canais da estrutura. Para as amostras calcinadas verificou-se a presença de água superficial em torno de 1654 cm^{-1} e um aumento das intensidades das bandas referentes a estiramentos da ligação O-H em torno de 3450 cm^{-1} quando comparadas com as amostras sintetizadas.

Em síntese, essa análise permitiu caracterizar a composição da rede, identificar as bandas correspondentes a diferentes grupos O-H e também mostrou a presença de grupos funcionais característicos do direcionador.

4.1.5 Termogravimetria e Derivada da Termogravimetria

As curvas TG/DTG das amostras sintetizadas com diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) são apresentadas nas Figuras 4.9 a 4.14, e as informações quantitativas de perda de massa estão indicadas na Tabela 4.5.

Figura 4.9 Curvas TG/DTG da amostra S010 sintetizada na razão de aquecimento $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar

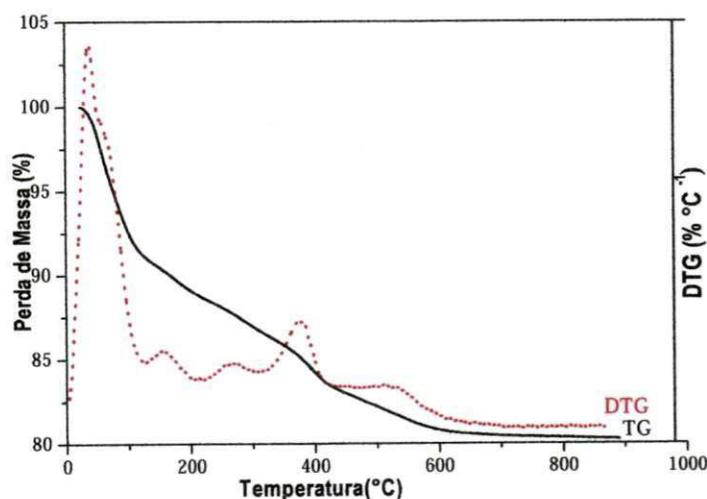
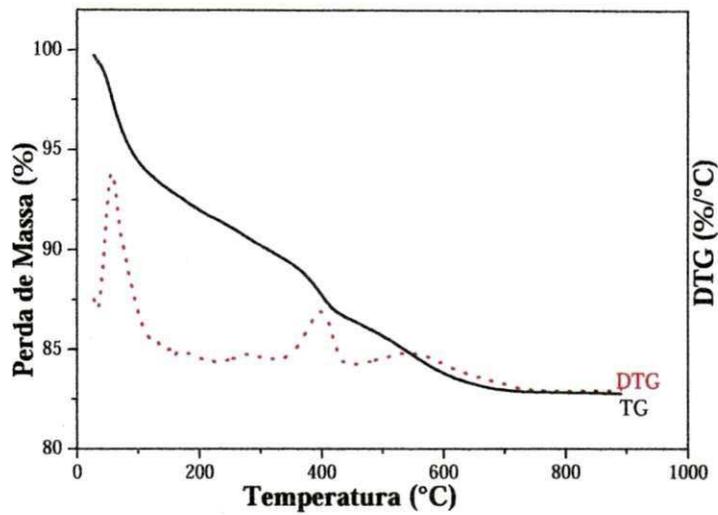
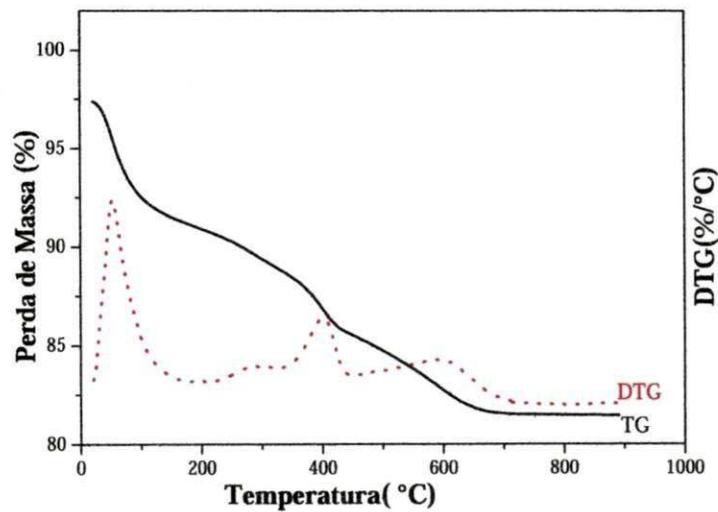


Figura 4. 10 Curvas TG/DTG da amostra S020 sintetizada na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar



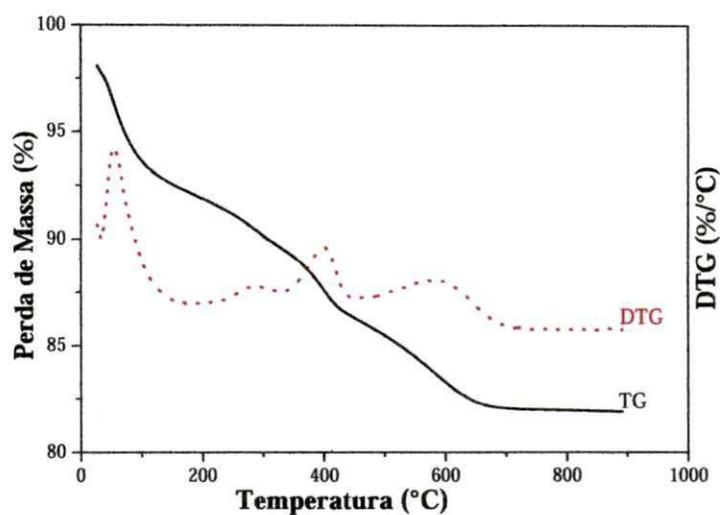
Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.11 Curvas TG/DTG da amostra S025 sintetizada na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar



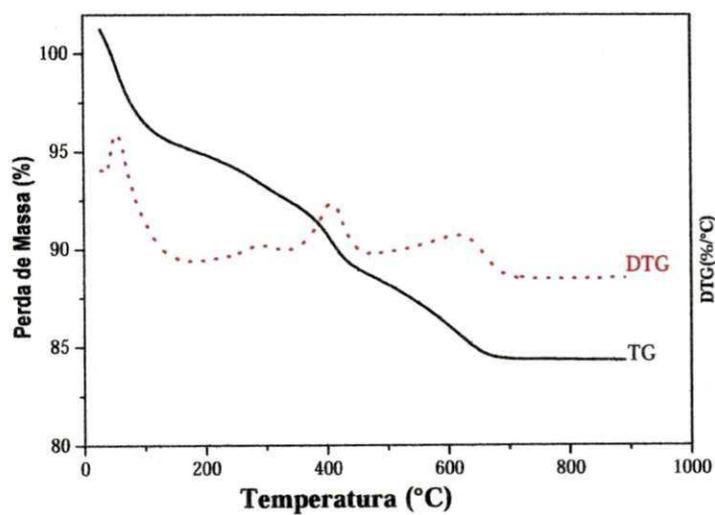
Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.12 Curvas TG/DTG da amostra S030 sintetizada na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar



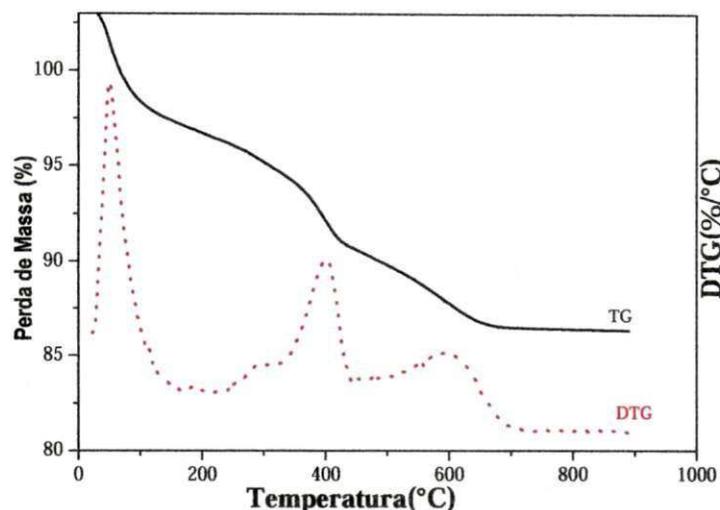
Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.13 Curvas TG/DTG da amostra S035 sintetizada obtidas na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.14 Curvas TG/DTG da amostra S040 sintetizada obtidas na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Tabela 4.5 Perda de massa em função da temperatura das amostras de SAPO-5 na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar

Amostra	SAR real (%)	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$			Perda de massa (%)		
		I	II	III	I	II	III
S010	0,132	25-142	142-450	450-663	9,30	7,59	2,57
S020	0,222	27-124	124-445	445-740	6,13	7,07	3,69
S025	0,291	26-153	153-446	446-718	6,04	6,03	4,24
S030	0,292	28-170	170-447	447-711	5,90	6,04	4,39
S035	0,410	27-156	156-466	466-715	5,85	6,55	4,31
S040	0,386	25-142	142-446	446-718	5,78	6,59	4,10

Fonte: Elaborada pelo autor (2013).

As discussões sobre as curvas TG/DTG listadas nas Figuras 4.9 a 4.14 foram baseadas em Guisnet e Ribeiro (2004). Nesta curvas observou-se três regiões de perda de massa.

- (I) Entre a temperatura ambiente e 170°C , envolve a dessorção de água adsorvida sobre a superfície externa e na abertura dos poros;
- (II) Entre 170°C e 450°C , é devido tanto à perda de massa, correspondente ao surfactante ocluído nos canais do SAPO-5, como à dessorção da trietilamina ocluída fisicamente nos poros e canais do SAPO-5, e aos seus produtos de decomposição. Nesta etapa, a eliminação do direcionador se deu por degradação das moléculas de menor tamanho, que podem difundir-

se, mais facilmente do exterior dos canais, devido a reações de craqueamento do tipo $(C_2H_5)_3N \rightarrow 3C_2H_4 + NH_3$.

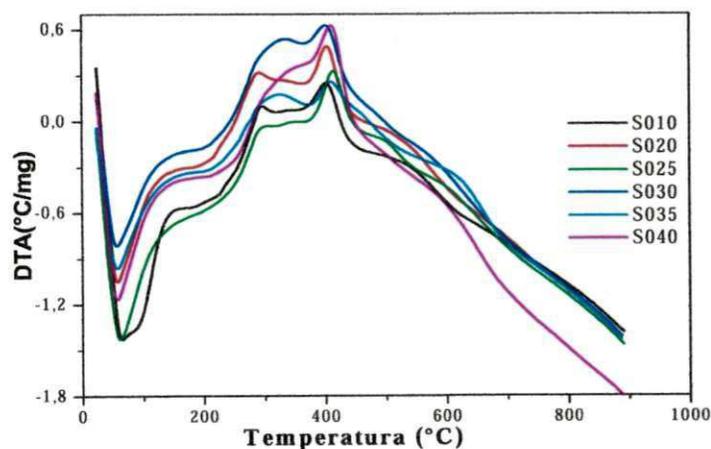
(III) Entre 450°C até aproximadamente 740°C, é atribuída à decomposição do direcionador (TEA⁺) ocluído quimicamente nos canais do catalisador, conforme a reação $(C_2H_5)_3NH^+ \rightarrow (C_2H_5)_3N + H^+$, levando à formação do SAPO-5 protonado. Neste caso, é gerada a acidez de Brønsted, em virtude da incorporação do silício, via mecanismo SM3 conjuntamente com SM2 ou simplesmente o SM2, pois só o SM2 gera carga negativa, uma vez que neste mecanismo o silício está substituindo o fósforo.

A partir dos dados (Tabela 4.5) região I, verifica-se que com o aumento do teor molar de Si ocorreu uma diminuição no processo de desidratação. Neste caso, com a incorporação de silício na estrutura aumentou a concentração de moléculas do direcionador nos canais, conseqüentemente os vazios foram preenchidos por estas moléculas, diminuindo o espaço para a adsorção de água. Na região III, pode-se detectar que no geral a perda de massa aumentou com o teor molar de silício. Isto sugere que as amostras S025, S030 e S035 possuem um caráter ácido mais acentuado do que as demais, isto sendo associado à decomposição do TEA protonado.

4.1.6 Análise Térmica Diferencial

As análises térmicas diferenciais (DTA) das amostras sintetizadas com diferentes razões molares SiO₂/ Al₂O₃ (SAR) são apresentadas na Figura 4.15.

Figura 4.15 Curvas DTA das mostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040 sintetizadas na razão de aquecimento 10°C/min. em atmosfera de ar

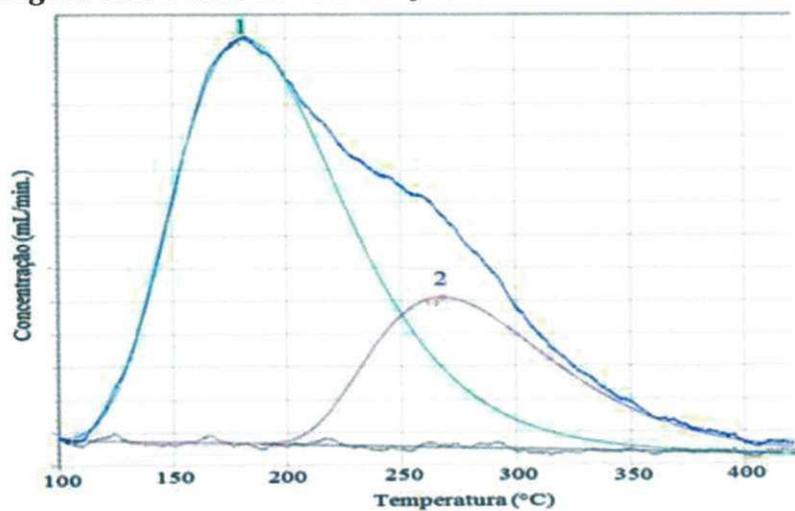
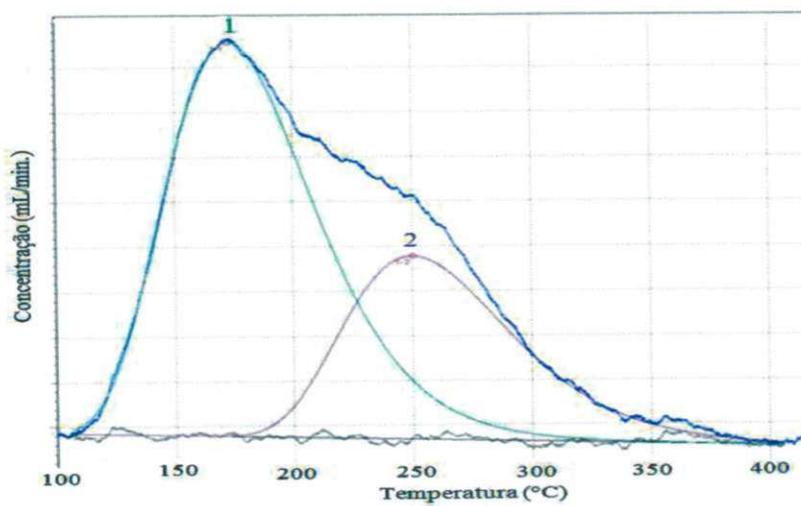
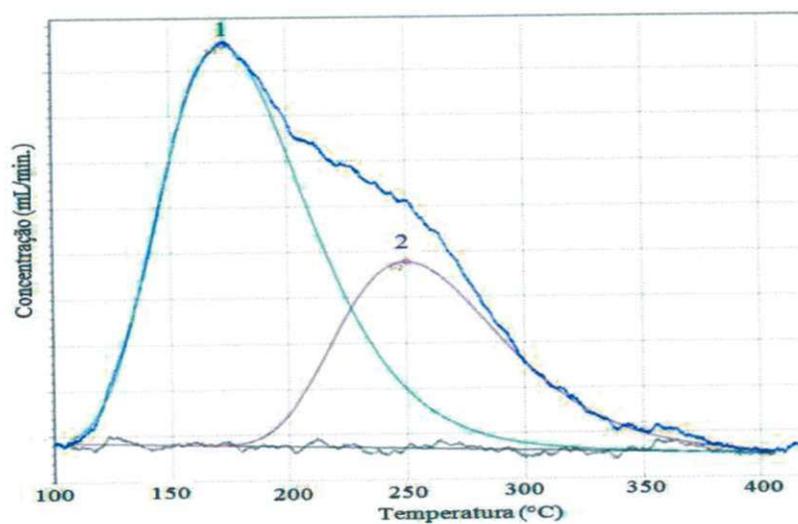


As curvas DTA para todas as amostras apresentam quatro eventos (Figura 4.15). O primeiro evento é endotérmico na faixa de temperatura ambiente até 140°C, relativo à liberação da água fisisorvida no catalisador, e à água de hidratação dos cátions. O segundo evento é observado na faixa de 140°C até 280°C, também endotérmico, referente à liberação do surfactante, ocluído nos canais do SAPO-5. O terceiro evento na faixa de temperatura de 380°C até 480°C é exotérmico, que pode ser devido à dessorção da trietilamina ocluída fisicamente nos poros do SAPO-5. O quarto evento, na faixa de temperatura de 480°C até 700°C, é também exotérmico e está relacionado à decomposição da trietilamina (TEA). Estes resultados corroboram com os obtidos por Teixeira (2013).

4.1.7 Acidez Superficial

4.1.7.1 Termodessorção de Amônia (TPD- NH₃)

Nas Figuras 4.16 a 4.18 e na Tabela 4.6 estão apresentados os resultados da acidez total e a distribuição da força ácida das amostras S010, S025 e S035. Estas análises foram realizadas nas amostras S025 e S035 por terem sido estas as mais cristalinas e na amostra S010 por ter sido o menor teor de silício utilizado no gel de síntese.

Figura 4.16 Curvas de TPD-NH₃ da amostra S010**Figura 4.17** Curvas de TPD-NH₃ da amostra S025**Figura 4.18** Curvas de TPD-NH₃ da amostra S035

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Tabela 4.6 Acidez total e força ácida das amostras S010, S025, S035

Amostra	Acidez (mmoles NH ₃ /g catalisador) - TPD-de NH ₃			
	SAR (%)	Sítios ácidos fracos (100-250°C)	Sítios ácidos médios (250-420°C)	Acidez total
S010	0,132	0,18	0,018	0,27
S025	0,291	0,36	0,068	0,43
S035	0,419	0,21	0,19	0,40

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

De acordo com as Figuras 4.16 a 4.18 todas as amostras apresentam duas bandas (1 e 2), indicando existência de dois tipos de sítios ácidos; um mais fraco que desorve amônia em temperaturas mais baixas em (1), e outro mais forte, que desorve amônia em temperaturas mais altas em (2). O que sugere que a banda (1) refere-se aos sítios gerados através de mecanismos SM2 e a banda (2) aos gerados pela combinação de SM2+SM3. Esta constatação é corroborada pela análise de RMN de ²⁹Si apresentada no item 4.1.8.1.

Pelos perfis apresentados pelas curvas verifica-se, que os picos de desorção de amônia estão centrados em aproximadamente 182°C (banda 1) e 261°C (banda 2) para a amostra S010, em torno de 188°C (banda 1) e 280°C (banda 2) para amostra S025 e em torno de 192°C (banda 1) e 285°C (banda 2) para a amostra S035. Apesar das temperaturas de desorção de amônia terem apresentado valores próximos entre as amostras, é possível afirmar que a amostra com maior teor de silício (S035) foi a que apresentou maior concentração de sítios ácidos de força média, como pode ser melhor visualizado na Tabela 4.6.

Os resultados obtidos para as amostras analisadas são condizentes com Flaningem, Khatami e Szymanski (1971), Lónyi e Valyon (2001) que afirmam que os picos centrados em temperaturas inferiores a 200°C são sítios ácidos fracos e picos de desorção de amônia em temperaturas entre 200 e 350°C são classificados como sítios de força ácida média.

A partir das curvas das Figuras 4.16 a 4.18 foram calculados os valores de acidez apresentados na Tabela 4.6, na qual se observa a presença maior de sítios ácidos fracos para as amostras analisadas. Esta observação é confirmada pela análise RMN de ²⁹Si, mostrada no item 4.1.8.1, em que a maior parte do silício é incorporada na rede via mecanismo SM2 que forma sítios com configuração Si(4Al), o qual está relacionado a sítios fracos.

4.1.7.2 Infravermelho por Adsorção por Adsorção de Piridina

Nas Figuras 4.19 a 4.21 e na Tabela 4.7 estão apresentados os resultados da adsorção de piridina monitorada por espectroscopia de absorção no infravermelho. Esta análise foi realizada nas amostras S025 e S040 por terem sido estas as mais cristalinas e na amostra S010 por ter sido o menor teor de silício utilizado no gel de síntese.

Figura 4.19 Espectros de infravermelho de piridina para a amostra S010

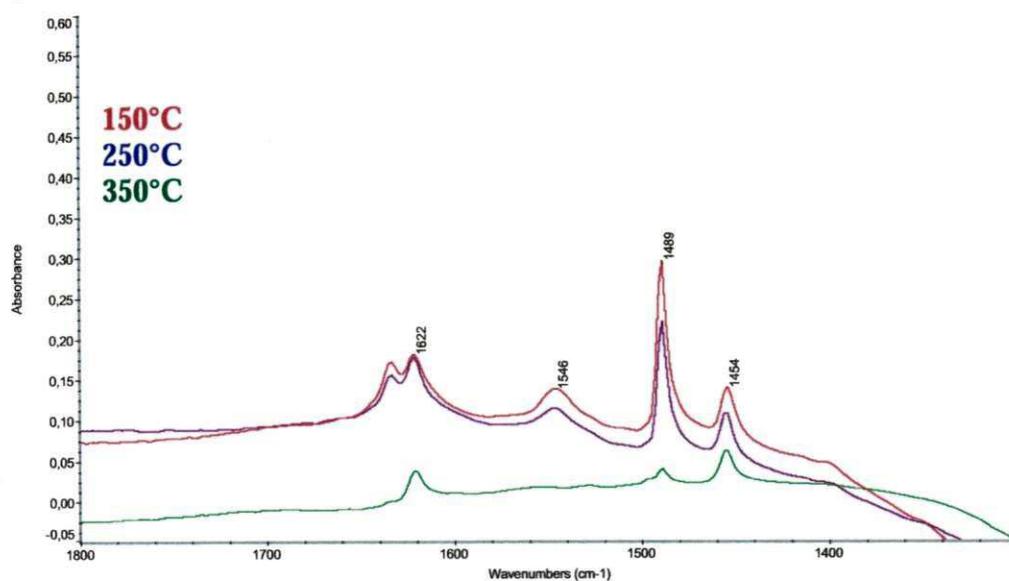
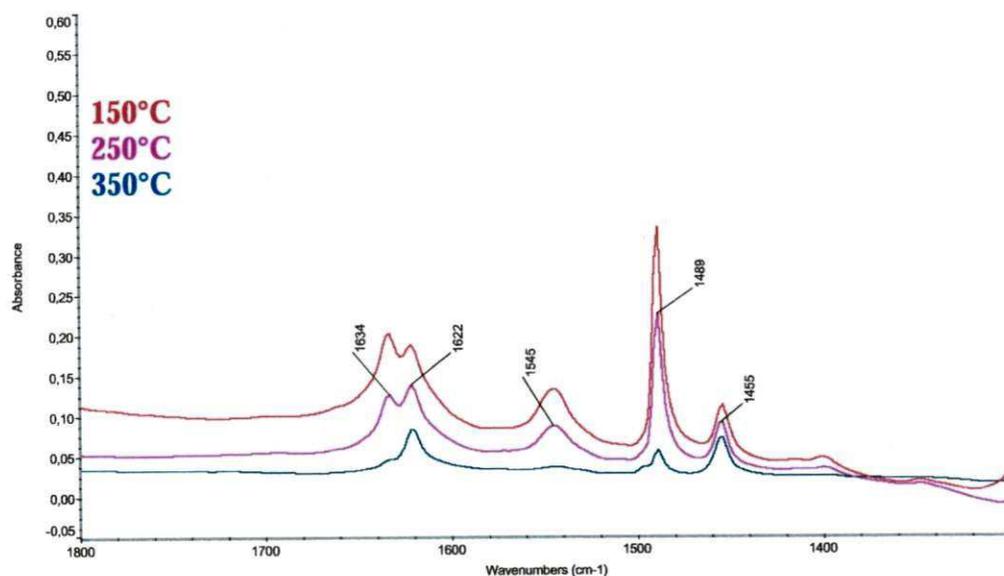
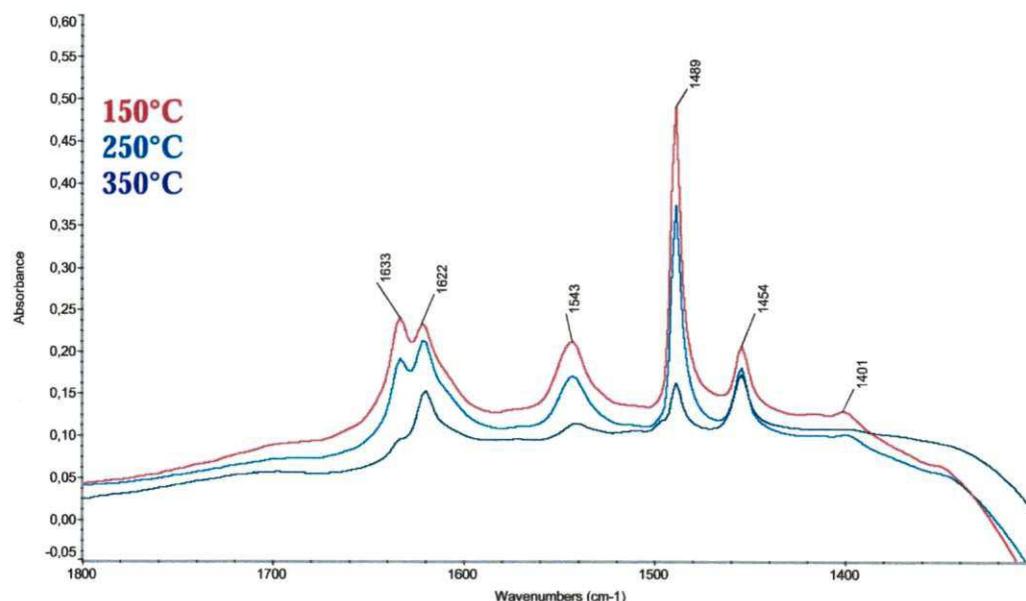


Figura 4.20 Espectros de infravermelho de piridina para a amostra S025



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.21 Espectros de infravermelho de piridina para a amostra S040

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Tabela 4.7 Acidez das amostras S010, S025 e S040 obtida por adsorção de piridina

Amostra	(SAR) (%)	Acidez (u.a)					
		Brønsted			Lewis		
		150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
S010	0,132	1,3	1,1	0,3	0,6	0,6	0,5
S025	0,291	2,3	1,9	0,3	1,5	1,2	0,7
S040	0,386	2,9	2,5	1,2	1,4	1,3	1,1

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Os espectros de infravermelho das amostras foram obtidos em temperaturas de dessorção 150 e 250°C e 350°C, conforme Figuras 4.19 a 4.21. É possível observar que nas temperaturas 150 e 250°C não houve grandes modificações no perfil dos espectros das amostras analisadas, os quais apresentam cinco bandas. Os comprimentos de ondas entre 1638 e 1546 cm^{-1} estão relacionados os sítios de Brønsted e em 1622 e 1454 cm^{-1} referem-se à adsorção em sítios de Lewis, ressaltando que a piridina encontra-se adsorvida em sítios de Lewis fortes, uma vez que a banda em 1453 cm^{-1} permaneceu após a dessorção a 350°C. Estes resultados são condizentes com os obtidos por Simões (2008). Observa-se também uma banda localizada em 1489 cm^{-1} que trata de uma contribuição de sítios de Lewis e Brønsted, em que Rosenthal et al. (1998) apud Simões (2008) e Wang et al. (2003) sugerem que a contribuição destes dois tipos de sítios é proporcionalmente igual nesta região.

Analisando os espectros das amostras S010 e S025 em 350°C verifica-se que as bandas 1638 e 1546 cm^{-1} referentes aos sítios de Brønsted desaparecem, o que se pode verificar que nestas amostras, a quantidade de piridina quimissorvida não foi significativa, podendo sugerir a presença de pouquíssimos sítios ácidos fortes, e em sua grande maioria, a presença de sítios ácidos fracos de Brønsted e Lewis.

Dentre as amostras analisadas, a S040 foi a que apresentou maior quantidade de sítios de Brønsted e Lewis nas três temperaturas, como se pode verificar na Tabela 4.7. Pode-se observar nos espectros da Figura 4.21 a presença de sítios ácidos de Brønsted de força média, já que a banda em 1543, referente aos sítios de Brønsted resistiu após dessorção a 350°C. Isto é um indicativo de medida de força dos sítios de Brønsted, condizente com as pesquisas de Topsøe, Joensen e Derouane (1988).

Os resultados obtidos para todas as mostras concordam com a análise de TPD de NH_3 apresentados na Tabela 4.6, em que o maior percentual de amônia dessorvida está concentrada na região denominada de sítios ácidos fracos.

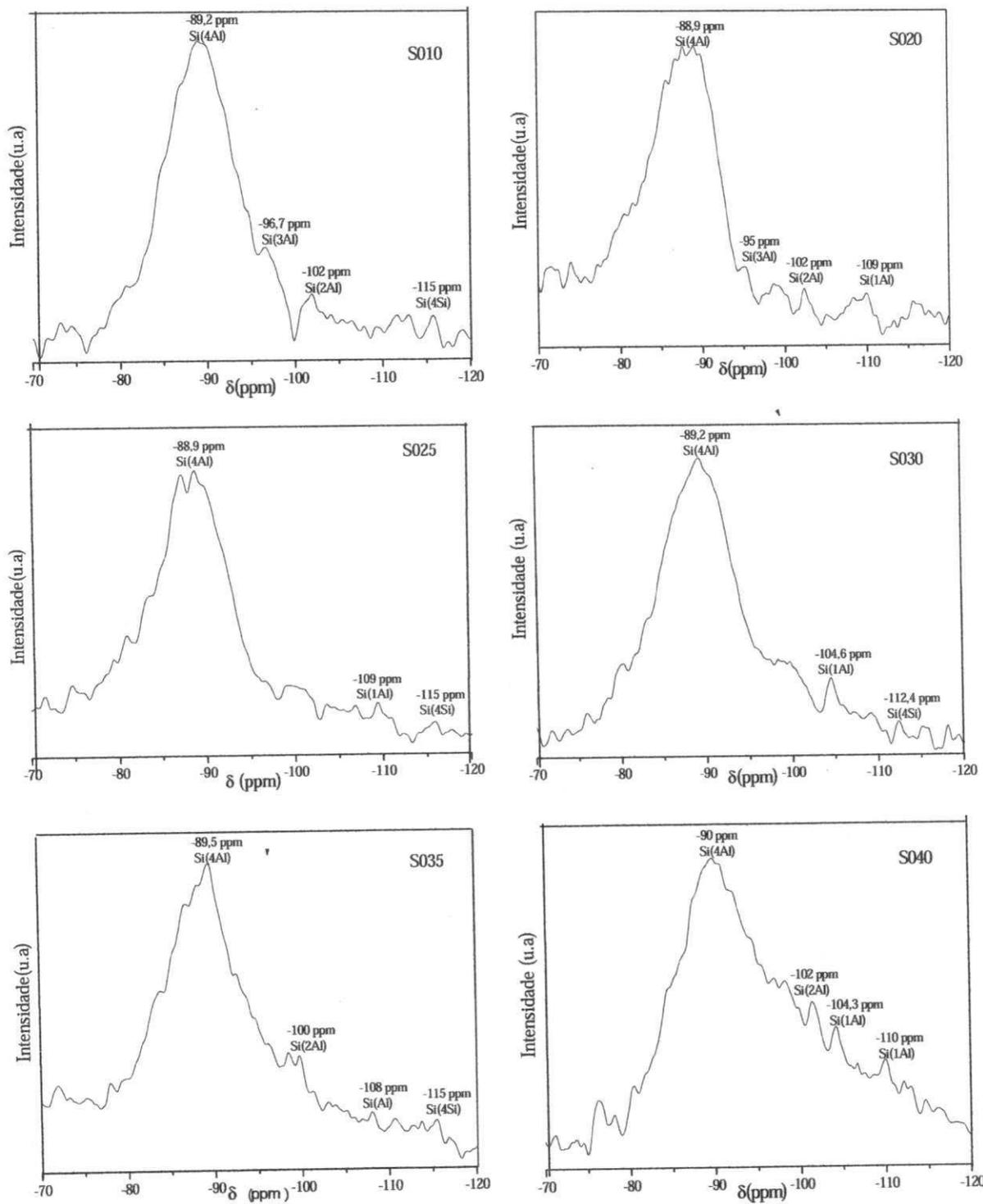
4.1.8 Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P , ^{27}Al , e ^{29}Si no Estado Sólido

A análise de RMN de ^{31}P , ^{27}Al , e ^{29}Si permitiu verificar em que ambientes químicos se encontram os átomos de Si, Al e P, se na rede cristalina ou fora dela.

4.1.8.1 RMN do ^{29}Si do SAPO-5

Na Figura 4.22 são apresentados os espectros de ressonância magnética nuclear do ^{29}Si das amostras sintetizadas com os diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR): S010, S020, S025, S030, S035 e S040.

Figura 4.22 Espectros de RMN do ^{29}Si das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

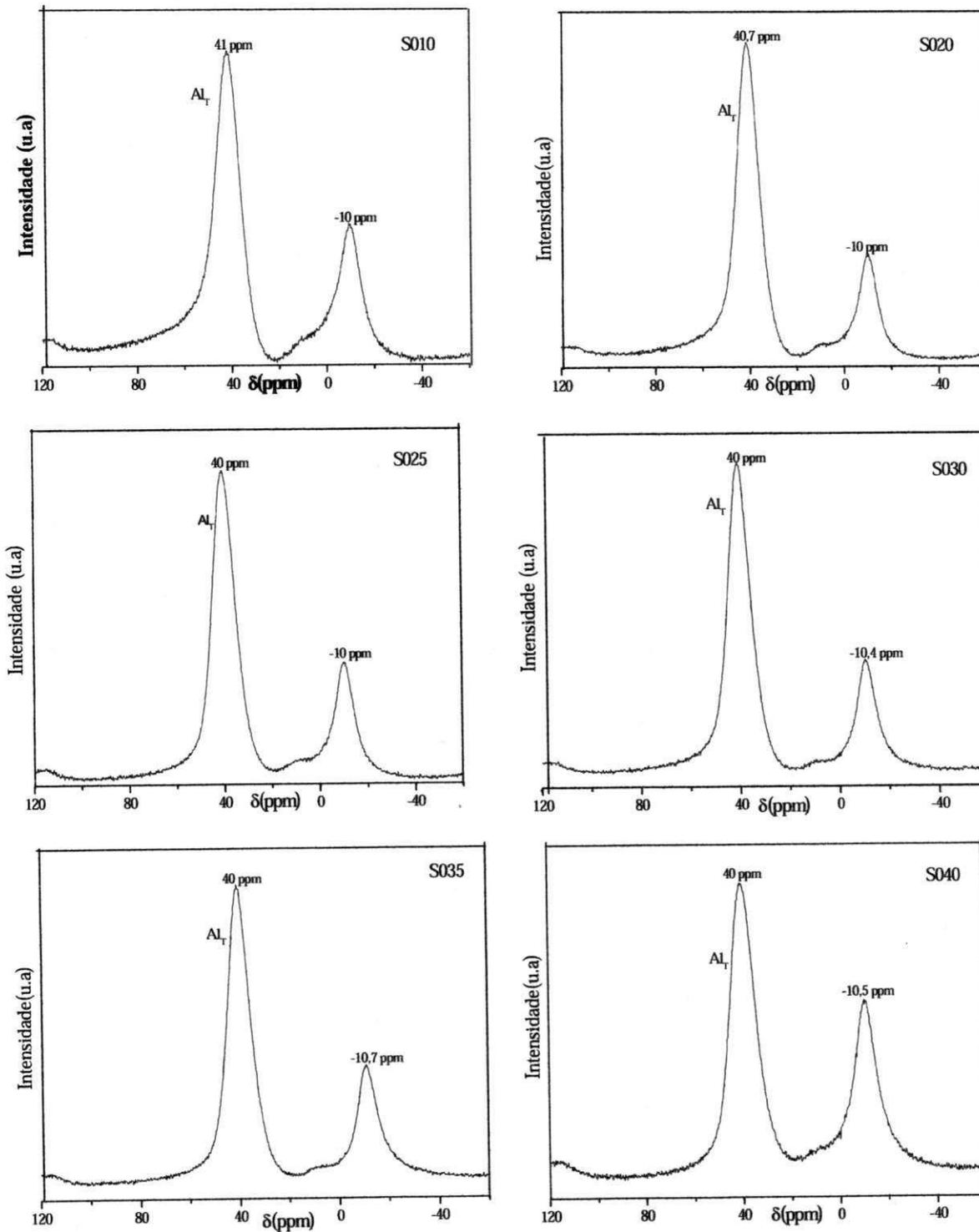
Na Figura 4.22 observou-se que as amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040 apresentam espectros contendo um pico com linhas alargadas (amplas) próximo à faixa de deslocamento químico de -87 a -90 ppm, o qual é atribuído por vários autores (GÓMEZ-HORTIGUELA et al., 2009; LÓPEZ et al., 2000; ADEOLA et al., 2000) a átomos de silício ligados a 4 átomos de alumínio Si(4Al) na segunda esfera de coordenação, podendo inferir que a maior parte do silício foi incorporado na rede via mecanismo SM2. Ou seja, a substituição do átomo de P por um Si.

No entanto, embora em menor intensidade, observam-se também alguns picos nos espectros, próximos à região de -95 a -115 ppm, o qual é um forte indício de que a substituição ocorreu via combinação de mecanismos SM2 e SM3. Este comportamento corrobora com o apresentado por Gómez-Hortiguela et al. (2009) para amostras de SAPO-5 nas regiões de -95, -102 e -108, os quais foram atribuídos a ambientes Si (3Al), Si(2Al) e Si(1Al) respectivamente, dando lugar a ilhas de silício menores. Em síntese, ficou evidente a presença de mais de um tipo de mecanismo de incorporação do silício na estrutura aluminofosfática (AlPO_4) como SM2+SM3 e SM2.

De acordo com Gómez-Hortiguela et al. (2009), o mecanismo SM2 gera um maior número de sítios ácidos, enquanto a combinação do SM2 +SM3 gera menos sítios ácidos de Brønsted, porém mais fortes. Portanto, foi possível verificar que todas as amostras analisadas neste trabalho apresentaram maior número de sítios ácidos fracos e em menor quantidade sítios ácidos de Brønsted de força média.

4.1.8.2 RMN do ^{27}Al do SAPO-5

Na Figura 4.23 são apresentados os espectros de ressonância magnética nuclear do ^{27}Al das amostras sintetizadas com os diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR): S010, S020, S025, S030, S035 e S040.

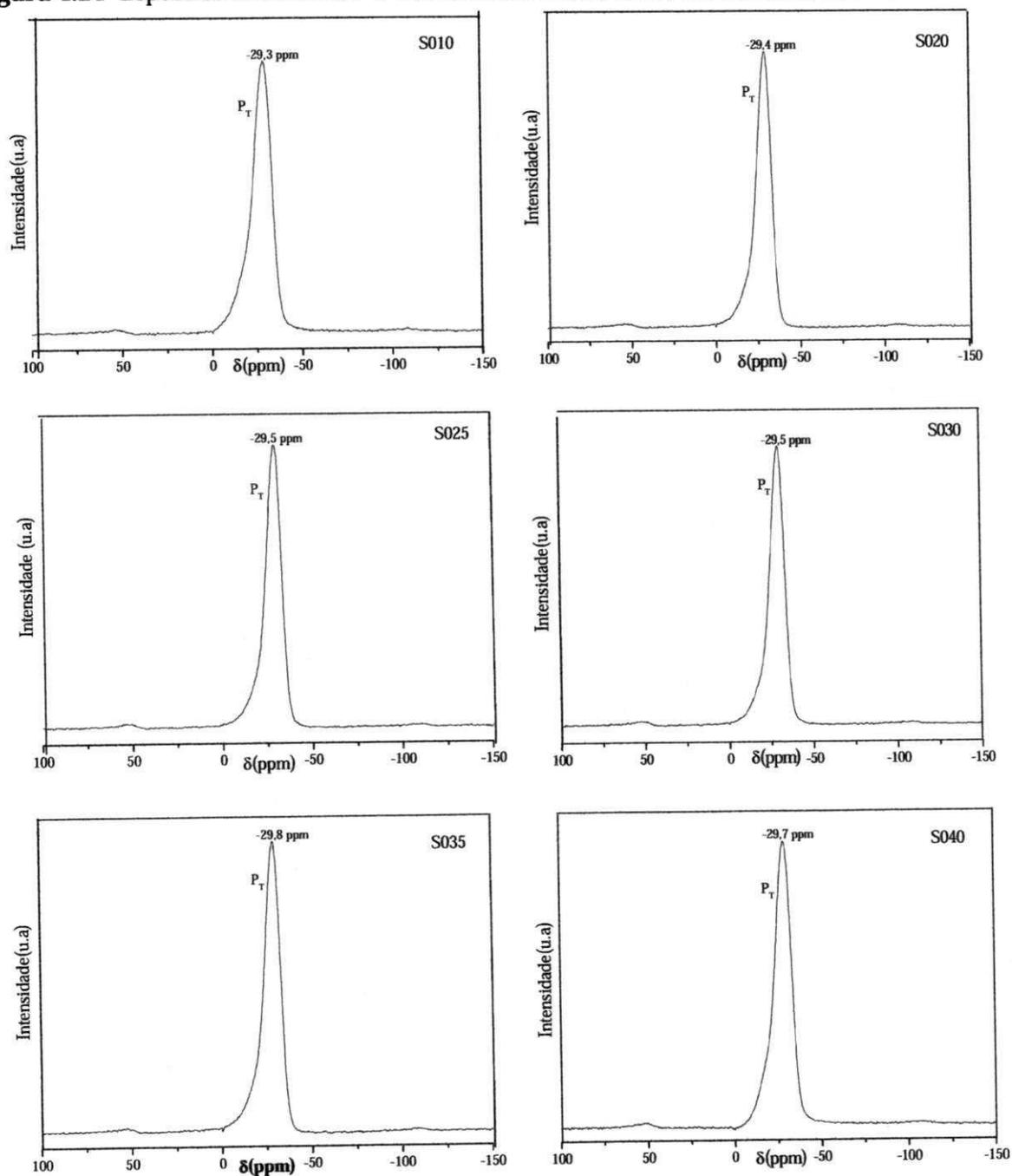
Figura 4.23 Espectros de RMN do ^{27}Al das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

4.1.8.3 RMN de ^{31}P do SAPO-5

Na Figura 4.24 são apresentados os espectros de ressonância magnética nuclear do ^{31}P das amostras sintetizadas com os diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR): S010, S020, S025, S030, S035 e S040.

Figura 4.24 Espectros de RMN do ^{31}P das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040



Na Figura 4.23 é possível verificar que as amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040 apresentam dois sinais na faixa de deslocamento químico de -10,7 ppm e 41 ppm. A ressonância em torno de 41 ppm é atribuída a átomos de alumínio tetraedricamente coordenados na rede cristalina do SAPO-5, enquanto as espécies de alumínio octaédricos estão caracterizadas por um pico em torno de -10,7 ppm.

Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Blackwell e Patton (1984), em que o deslocamentos químicos do ^{27}Al tetraédrico nos silicoaluminofosfatos estão dentro da faixa de 30 a 45 ppm, enquanto que para as espécies de alumínio coordenado octaedricamente variam de -10 a -19 ppm.

Na Figura 4.24 é possível observar que as amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040 apresentam em seus espectros um único pico, bastante definido com o centro em torno de -29 ppm, o qual é atribuído ao átomo de fósforo coordenado tetraedricamente, indicando assim a ausência de fósforo extrarreticular, o que vem corroborar com uma boa cristalinidade apresentada pelas amostras na Tabela 4.1.

Gómez-Hortiguera et al. (2009) identificaram nas amostras com elevados teores de silício além do pico principal típico do fósforo tetraédrico, um pequeno ombro na região de -15 a -20 ppm, que atribuíram a defeitos terminais ou à presença de pequenas quantidades de material amorfo que acompanha a estrutura do SAPO-5, levando portanto uma menor cristalinidade do material. Fato não observado nas amostras estudadas.

4.2 REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL

As reações de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol foram realizadas nas mesmas condições experimentais e forneceram duas frações líquidas orgânicas (bio-óleos), as quais apresentam colorações verdes, sendo a primeira fração bem mais clara que a segunda, como se pode observar na Figura 4.25.

Figura 4.25 Frações líquidas orgânicas coletadas durante o craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

A primeira fração apresentou-se mais fluida e menos densa do que a segunda, indicando a presença de compostos mais leves que aqueles presentes na segunda fração. Pode-se verificar que a primeira fração contém uma elevada quantidade de compostos oxigenados, uma vez que o índice de acidez do líquido orgânico desta fração foi de 170 mg KOH/mg de bio-óleo, bastante elevado, mesmo quando o craqueamento foi realizado na presença das amostras catalíticas, o que é possível sugerir que o catalisador não atuou significativamente sobre a primeira fração líquida. Este comportamento foi observado por Luz Junior (2010) utilizando óleo de buriti e por Melo (2010) utilizando óleo de girassol.

A primeira fração líquida orgânica foi analisada apenas do ponto de vista quantitativo devido à sua elevada acidez, enquanto a segunda fração do óleo de girassol foi objeto deste estudo (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 Rendimento em % de massa das reações de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol

Amostra	FLOtotal (%)	FLO _{1ª} fração (%)	FLO _{2ª} fração (%)	Fase aquosa (%)	Gases (%)	Resíduo (%)
CTG	74,40	39,06	35,34	1,1	12,88	11,62
CTGS1	79,42	36,19	43,23	1,2	12,20	7,18
CTGS2	79,30	35,29	44,01	1,6	12,26	6,84
CTGS3	78,94	35,61	43,33	1,5	12,51	7,05
CTGS4	79,64	35,53	44,11	1,6	10,44	8,32

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Conforme a Tabela 4.8 as amostras catalíticas comparadas com amostra obtida pelo craqueamento térmico provocaram diminuição na quantidade de resíduo, aumento no rendimento da segunda fração e diminuição na quantidade de gás, sugerindo que houve uma menor fragmentação dos compostos provenientes do craqueamento primário. Este comportamento sugere que os sítios ácidos foram ativos, especialmente os de Brønsted. Estes resultados são condizentes com os obtidos por Quirino (2006).

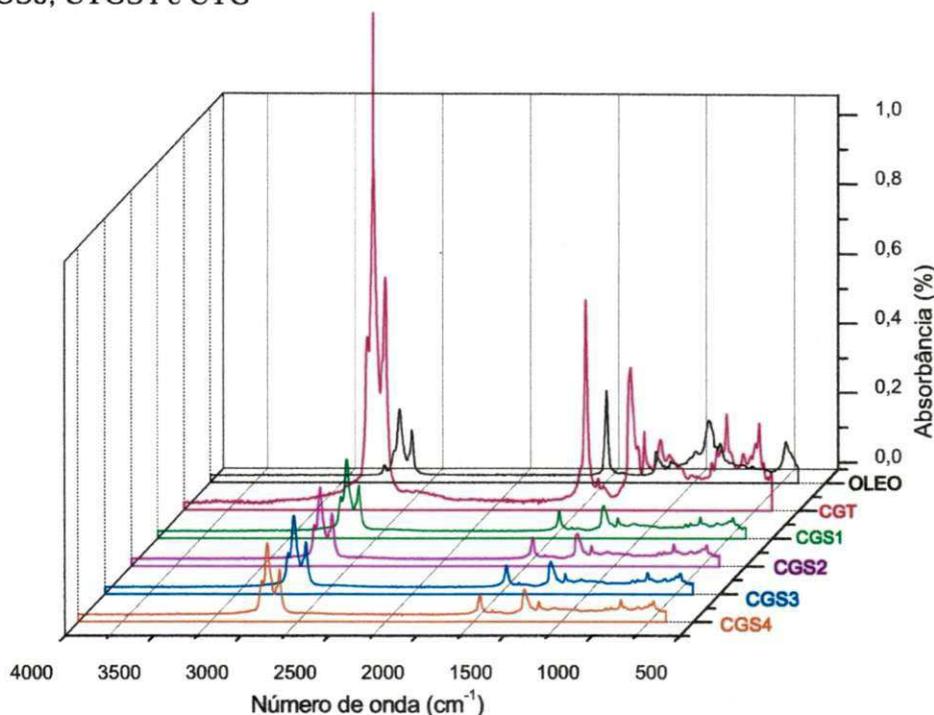
Dentre as amostras estudadas, as CTGS2 e CTGS4 mostraram-se mais ativas cataliticamente, uma vez que promoveram rendimentos maiores na segunda fração líquida. Isto pode ser explicado pelo fato de que estas amostras apresentaram maiores quantidades de sítios ácidos de Brønsted de força média (ver Tabela 4.7), e maiores áreas específicas (BET), como observado na Tabela 4.2. O aumento da área específica é de grande relevância, pois permite um maior contato entre óleo e o catalisador, podendo assim aumentar o número de interações entre os sítios ácidos e moléculas de óleo, o que gerará uma maior degradação das espécies ácidas.

Na Tabela 4.8 se observa que a quantidade da fase aquosa obtida em cada processo foi pequena, impossibilitando a separação da água por decantação, tornando necessária a utilização do método de extração. Portanto, é possível verificar que todas as amostras fornecem pequenas quantidades de água, sugerindo que a maior decomposição de ácidos carboxílicos ocorreu pela rota de descarboxilação.

4.2.1 Análise por Infravermelho com Transformada de Fourier dos Bio-Óleos obtidos na Segunda Fração Líquida Orgânica

A Figura 4.26 apresenta os espectros de infravermelho dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3, CTGS4 e CTG, utilizados para identificação dos grupos funcionais presentes nos constituintes dos bio-óleos.

Figura 4.26 Espectros de infravermelho do óleo de girassol e dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3, CTGS4 e CTG



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Analisando a Figura 4.26, verifica que o espectro do óleo de girassol apresenta bandas características de ésteres entre 1300 e 1050 cm^{-1} , que são decorrentes da vibração do estiramento C-O. A banda em 1750 a 1740 cm^{-1} representa o estiramento C=O da carbonila e em 3000 a 2800 cm^{-1} , são referentes às deformações axiais das ligações C-H (CH_3 e CH_2) Pavia et al. (1996) e em torno de 1150 cm^{-1} verifica a deformação axial da ligação C-O-C. Esses resultados corroboram com os encontrados por Pavia et al. (1996).

O espectro da amostra do bio-óleo CTG apresenta bandas características de ácidos carboxílicos, em que a banda em 1712 cm^{-1} representa o estiramento do grupo carbonila C=O, enquanto as bandas em 1300 a 1200 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-O, e a banda em 1455 cm^{-1} representa a deformação angular C-O-H, e uma banda larga entre 3000 e 2840 cm^{-1} referente deformação axial de O-H. Observa também a presença de uma banda baixa em 910 cm^{-1} , referente à vibração de deformação angular fora do plano, também característica de ácido carboxílico. Os valores dos comprimentos de onda estão coerentes com os encontrados por Pavia et al. (1996).

Todas essas informações revelam a ocorrência do craqueamento primário, que corresponde, principalmente, à formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de

ligações C-O entre a parte glicerídica e o restante da cadeia do óleo (RIBEIRO, 2006; KLOPROGGE, DUONG e FROST, 2005; MAHER, BRESSLER, 2007).

Comparando o espectro do bio-óleo obtido no craqueamento térmico com os espectros daqueles obtidos pelo processo termocatalítico (Tabela 4.26), nota-se que as bandas características de ácidos carboxílicos têm menor intensidade nas amostras obtidas pelo craqueamento termocatalítico. Isto sugere que no processo de craqueamento termocatalítico, a reação de craqueamento secundário foi mais efetiva do que no craqueamento térmico, ou seja, ocorreu uma maior decomposição das espécies ácidas formadas na etapa do craqueamento primário do óleo. Fato esse que é condizente com Twaiq et al. (2003) e Chew e Bhatia (2009) que informam que a presença de catalisador com sítios ácidos, favorece a ocorrência de reações de descarboxilação e descarboxilação dos ácidos carboxílicos, originados da reação de craqueamento primário.

Analisando a Figura 4.26, observa-se que a ação desoxigenante da amostra com maior teor de silício CTGS4 foi mais intensa do que as amostras CTGS1, CGTS2 e CTGS3. Este fato é evidenciado pela diminuição da intensidade das bandas, características de ácidos carboxílicos, especialmente aquela em 1712 cm^{-1} . Este comportamento é atribuído a maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis presentes nesta amostra (ver Tabela 4.7).

4.2.2 Análise do Índice de Acidez dos Bio-Óleos Obtidos na Segunda na Fração Líquida Orgânica

A Tabela 4.9 apresenta os índices de acidez dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3, CTGS4 e CTG.

Tabela 4.9 Índice de acidez dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3, CTGS4 e CTG

Amostra	Índice de acidez (mg KOH/g bio-óleo)
CTG	55,0
CTGS1	28,6
CTGS2	22,2
CTGS3	24,1
CTGS4	17,0

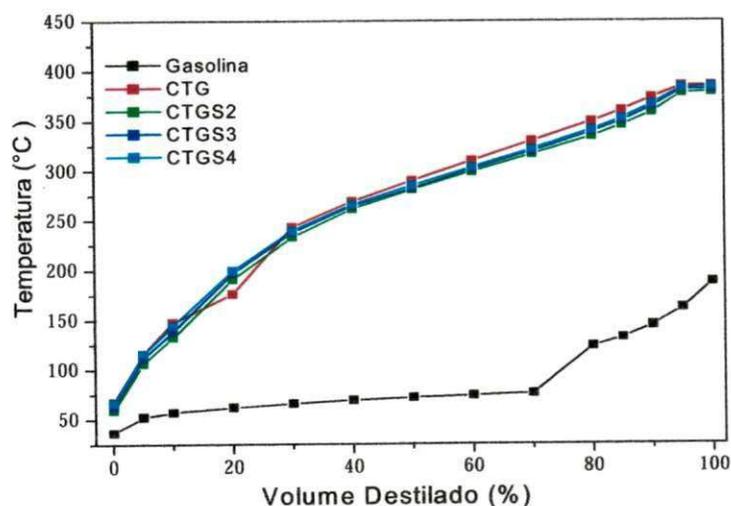
Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Os resultados do índice de acidez apresentados na Tabela 4.9 corroboram com a análise por infravermelho, apresentado e discutido no item 4. 2.1. Os dados indicam que as amostras termocatalíticas obtiveram uma redução no índice de acidez dos bio-óleos, quando comparadas ao térmico. Outro fato observado foi a menor acidez obtida sobre as amostras CTGS2 e CTGS4, quando comparada com a acidez das amostras CTGS1 e CTGS3. Este comportamento é consistente com os resultados apresentados na Tabela 4.7, pois dentre as amostras estudadas a S025 e S040 foram as que apresentaram quantidades maiores de sítios ácidos de Brønsted de força média, promovendo portanto uma redução mais acentuada na acidez dos bio-óleos.

4.2.3 Análises das Propriedades Físico-Químicas dos Bio-Óleos Obtidos na Segunda Fração Líquida Orgânica

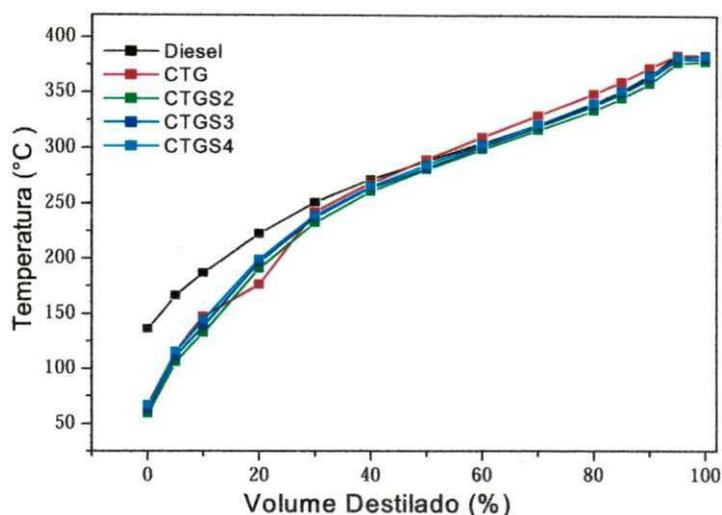
As propriedades físico-químicas dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3, CTGS4 e CTG, avaliadas neste trabalho estão listadas na Tabela 4.10 e os resultados dos ensaios de destilação dos bio-óleos, de uma amostra de gasolina e do diesel, estão apresentados nas Figuras 4.27 e 4.28.

Figura 4.27 Curvas de destilação de uma gasolina e dos bio-óleos CTG, CTGS2, CTGS3 e CTGS4



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.28 Curvas de destilação do diesel mineral e dos bio-óleos CTG, CTGS2, CTGS3 e CTGS4



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Tabela 4.10 Propriedades físico-químicas dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3, CTGS4 e CTG

Propriedade	CTG	CTGS1	CTGS2	CTGS3	CTGS4	Diesel	Método
Massa							
específica (15°C)	868,4	853,0	851,5	855,8	854,3	820-880	ASTM
(Kg. m ⁻³) (20°C)	864,0	850,0	848,0	852,0	851,0		D4052
Viscosidade (40°C)	3,70	3,07	2,72	2,84	2,53	2,0-5,0	ASTM D445
(mm ² /s)							ASTM D86
Temperatura de destilação (°C):	10%	147,4	148,6	132,5	138,5	144,4	-
	50%	289,7	303,8	280,7	281,9	284,9	245-310(°C)
	85%	359,7	-	345,0	349,5	351,7	Max. 370(°C)
	90%	372,8	-	358,0	363,4	366,0	-
Índice de cetano	39,5	-	45,9	42,1	44,7	40-60	ASTM D4737

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Analisando a Figura 4.27 observa que não há sobreposição das curvas de destilação das amostras estudadas com a curva da amostra da gasolina, indicando que o bio-óleo obtido não tem perfil de uma gasolina. Por outro lado o perfil das curvas das amostras de bio-óleos obtidos pelo craqueamento térmico e termocatalítico se assemelha em grande parte com o perfil da curva da amostra do diesel (Figura 4.28), indicando que há semelhança entre as

propriedades químicas do diesel e bio-óleo. Verifica-se na Figura 4.28 que a temperatura inicial de ebulição foi em torno de 148°C, referente às frações leves e as intermediárias de hidrocarbonetos evaporados. O ponto final de ebulição ficou em torno de 400°C, correspondente aos hidrocarbonetos pesados evaporados da amostra. Esses resultados são condizentes com os apresentados por Campos (2012) para o diesel mineral.

Todas as amostras estudadas apresentaram temperatura inicial de ebulição menor quando comparada com a do diesel e temperatura final de ebulição muito próxima a do diesel, como se pode observar pela Figura 4.28. Para melhor esclarecer este comportamento seria interessante a identificação por cromatografia gasosa dos hidrocarbonetos presentes nos bio-óleos obtidos nos craqueamentos térmico e termocatalítico.

Analisando a Tabela 4.10 verifica-se que todas as amostras dos bio-óleos, excetuando, o índice de cetano para a amostra CTG, apresentam propriedades físico-químicas dentro da faixa especificada para o diesel mineral. As amostras CTGS2, CTGS3 e CTGS4 frente à amostra CTG apresentaram propriedades mais interessantes com relação à qualidade do combustível, pois forneceram maiores índices de cetano e menores valores de viscosidade. E dentre as amostras de bio-óleos obtidos por craqueamento termocatalítico, a CTGS2 e CTGS4 foram as que forneceram melhores resultados.

4.3 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS NA SEGUNDA FRAÇÃO LÍQUIDA ORGÂNICA

Neste estudo foi avaliado o comportamento térmico do óleo de girassol e dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3, CTGS4 e CTG utilizando as técnicas TG/DTG/DTA.

4.3.1 Termogravimetria e Derivada da Termogravimetria (TG/DTG)

4.3.1.1 Análise Termogravimétrica do óleo Girassol

As curvas TG/DTG do óleo de girassol obtidas nas diferentes razões de aquecimento estão apresentadas na Figura 4.29, e os dados de decomposição térmica estão listados na Tabela 4.11.

Figura 4.29 Curvas TG/DTG do óleo de girassol nas razões de aquecimento de (a) 5, (b) 10, (c) 15 e (d) 20 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂

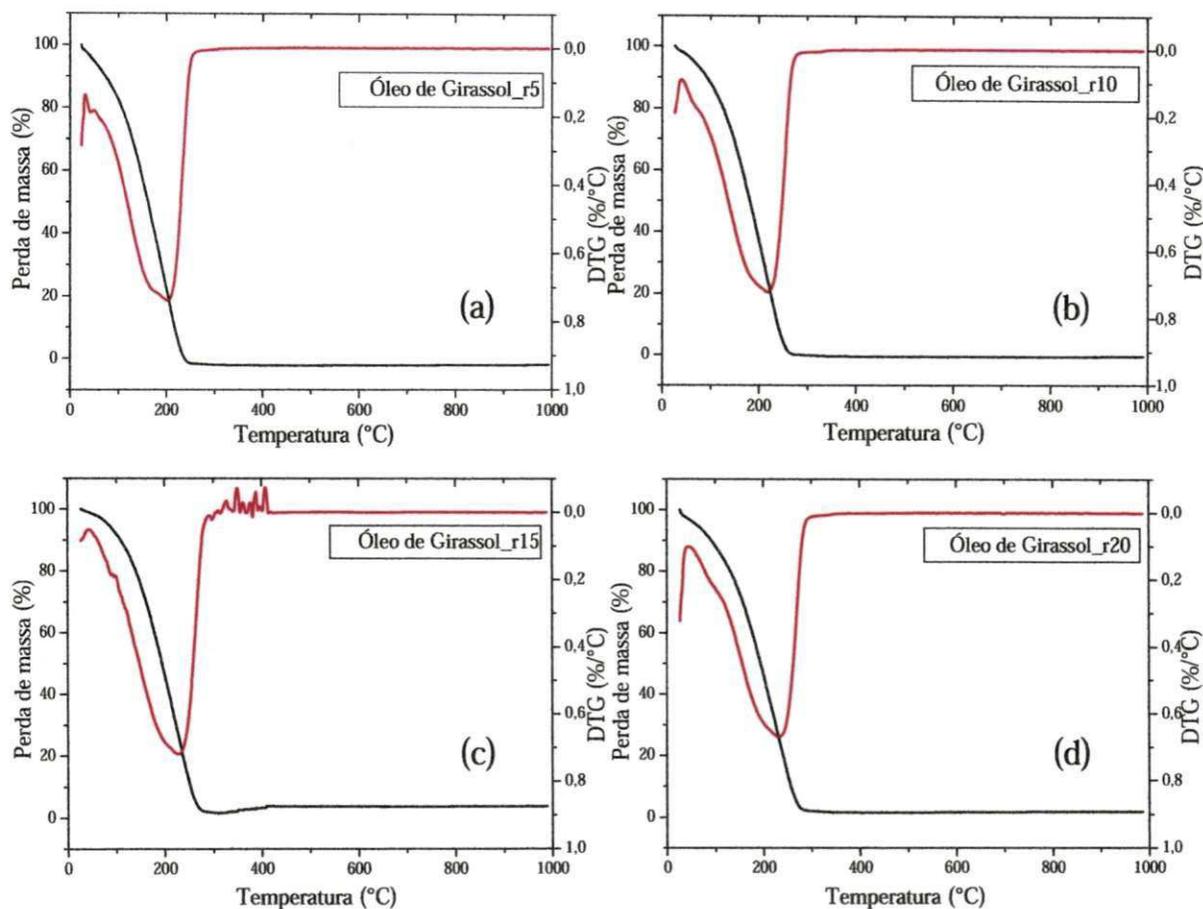


Tabela 4.11 Dados de decomposição térmica do óleo de girassol nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 (°C min⁻¹) em atmosfera de N₂

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura (°C)	Tmáx.de Pico (°C)	Perda de massa (%)
Óleo_r5	1	31-248	201	98,41
Óleo_r10	1	34-270	219	99,23
Óleo_r15	1	40-295	229	97,89
Óleo_r20	1	35-291	231	96,68

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

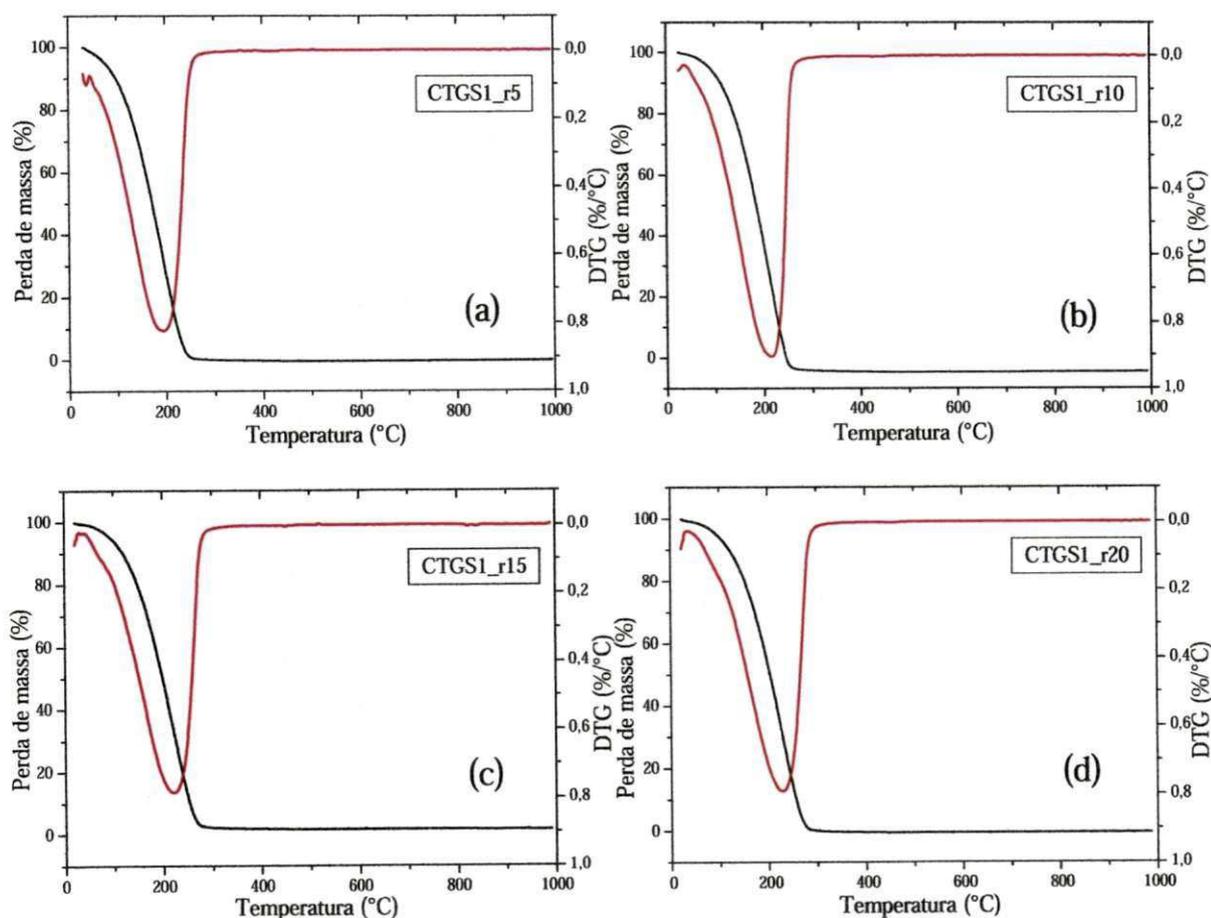
De acordo com a Figura 4.29 é possível observar que as curvas TG/DTG do óleo de girassol nas diferentes razões de aquecimento apresentam uma única etapa de decomposição, e esta pode ser atribuída à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos. O óleo foi decomposto na faixa de temperatura de 31 a 300°C, (Tabela 4.11). Este comportamento indica

uma baixa estabilidade térmica do óleo de girassol. Fato esse que não corrobora com os resultados apresentados por Melo (2010) e Santos (2010). Foi possível verificar que a razão de aquecimento afetou de forma discreta os valores de temperatura inicial e final do processo de decomposição, como observado na Tabela 4.11.

4.3.1.2 Análise Termogravimétrica dos Bio-Óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4

As curvas TG/DTG dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3, CTGS4 obtidas nas diferentes razões de aquecimento são apresentadas nas Figuras 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33, e os dados de decomposição térmica estão listados nas Tabelas 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, respectivamente.

Figura 4.30 Curvas TG/DTG do bio-óleo CTGS1, nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d)20°C min⁻¹ em atmosfera de N₂



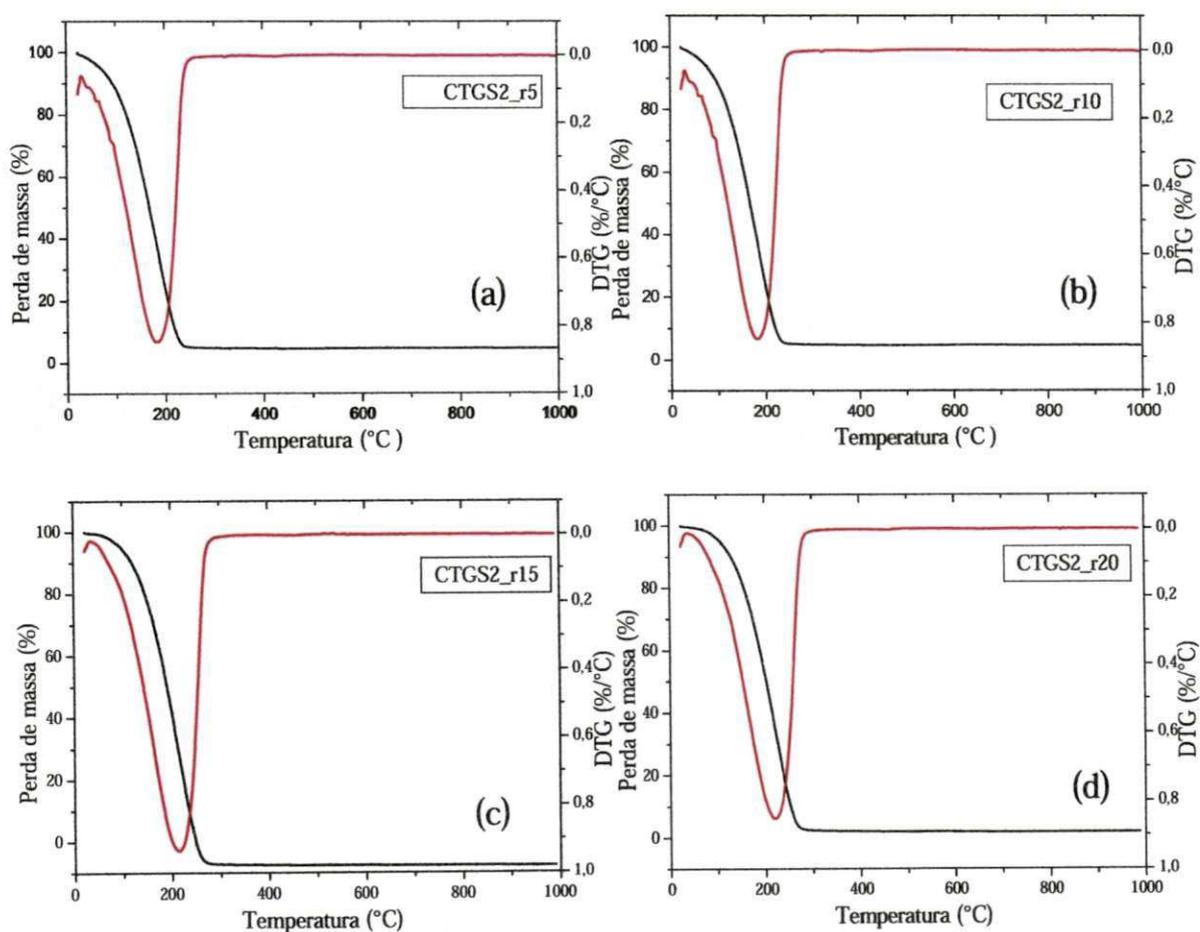
Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Tabela 4.12 Dados de decomposição térmica do bio-óleo, CTGS1 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) em atmosfera de N_2

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tmáx.de pico. ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)
CTGS1_r5	1	38-266	191	99,17
CTGS1_r10	1	41-282	211	99,75
CTGS1_r15	1	43-290	223	97,28
CTGS1_r20	1	40-296	227	99,54

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.31 Curvas TG/DTG do bio-óleo CTGS2, nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d)20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de N_2



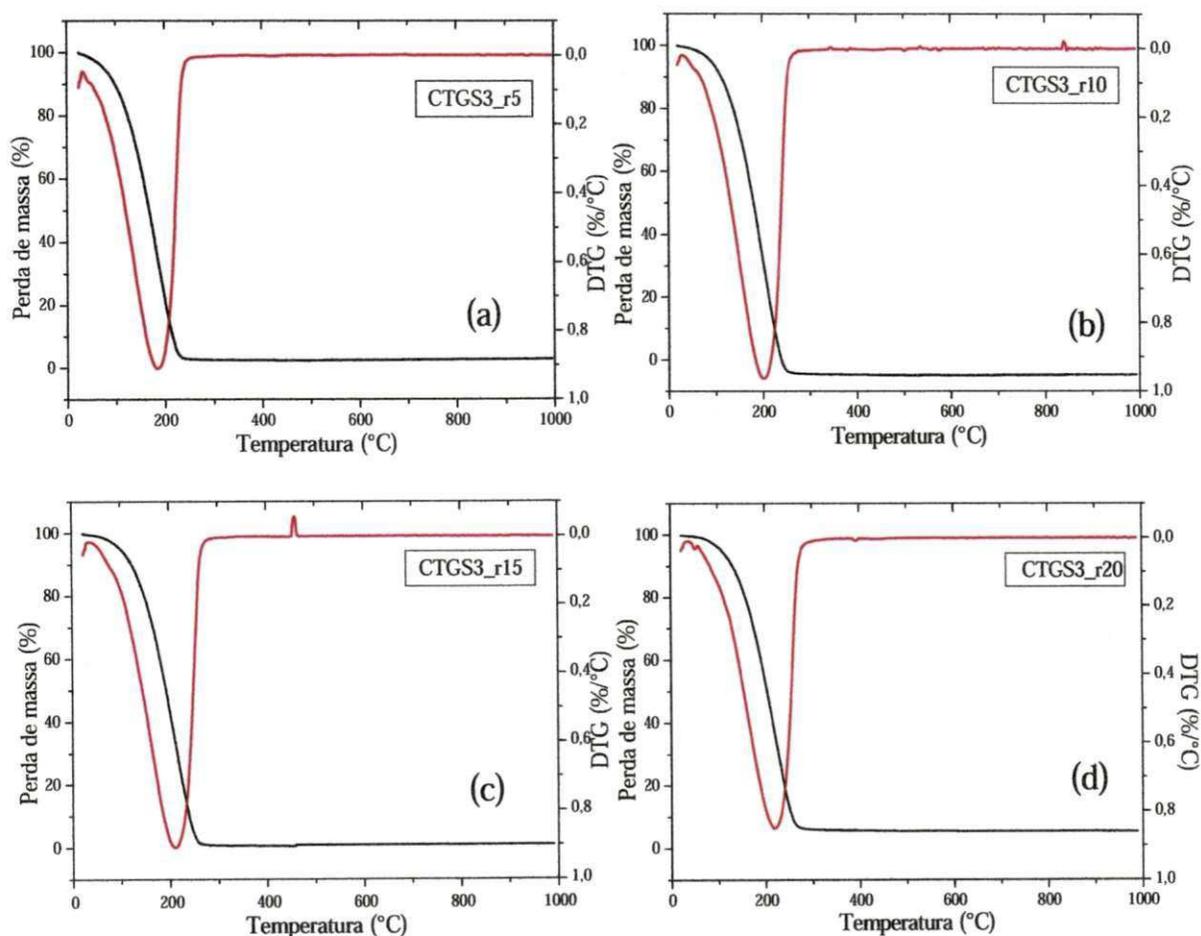
Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Tabela 4.13 Dados de decomposição térmica do bio-óleo, CTGS2 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) em atmosfera de N_2

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tmáx. de pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)
CTGS2_r5	1	28-258	183	94,82
CTGS2_r10	1	30-259	181	96,16
CTGS2_r15	1	40-273	213	99,63
CTGS2_r20	1	44-293	220	97,08

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.32 Curvas TG/DTG do bio-óleo CTGS3, nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c)15 e (d) $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de N_2



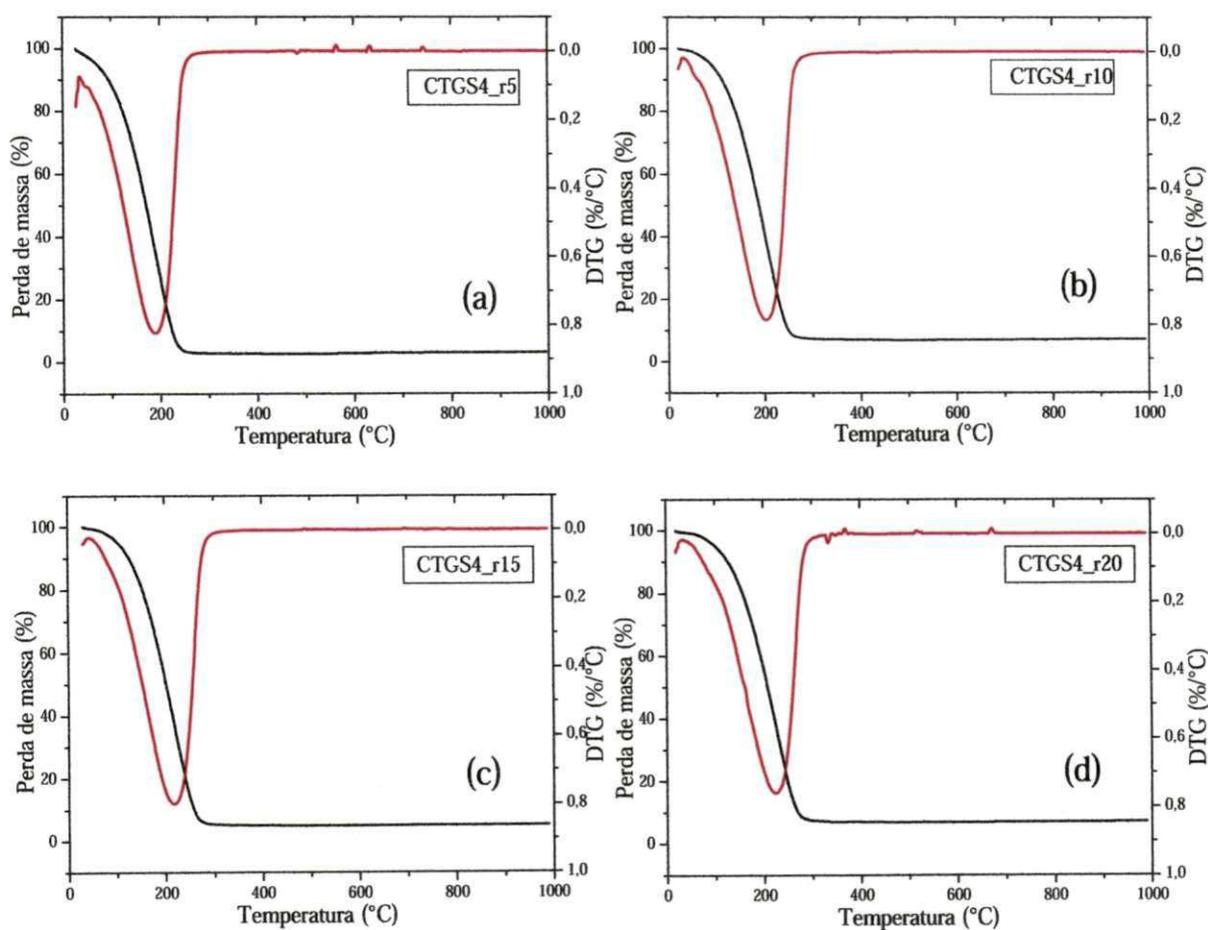
Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Tabela 4.14 Dados de decomposição térmica do bio-óleo, CTGS3 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) em atmosfera de N_2

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tmáx.de Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)
CTGS3_r5	1	42-247	184	96,73
CTGS3_r10	1	43-284	199	99,63
CTGS2_r15	1	41-289	208	98,76
CTGS3_r20	1	49-284	219	93,69

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.33 Curvas TG/DTG do bio-óleo CTGS4 nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c) 15 e (d)20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de N_2



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Tabela 4.15 Dados de decomposição térmica do bio-óleo, CTGS4 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) em atmosfera de N_2

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tmáx.de Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)
CTGS4_r5	1	40-291	189	92,11
CTGS4_r10	1	41-276	202	92,07
CTGS4_r15	1	51-292	217	94,31
CTGS4_r20	1	49-310	223	95,88

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

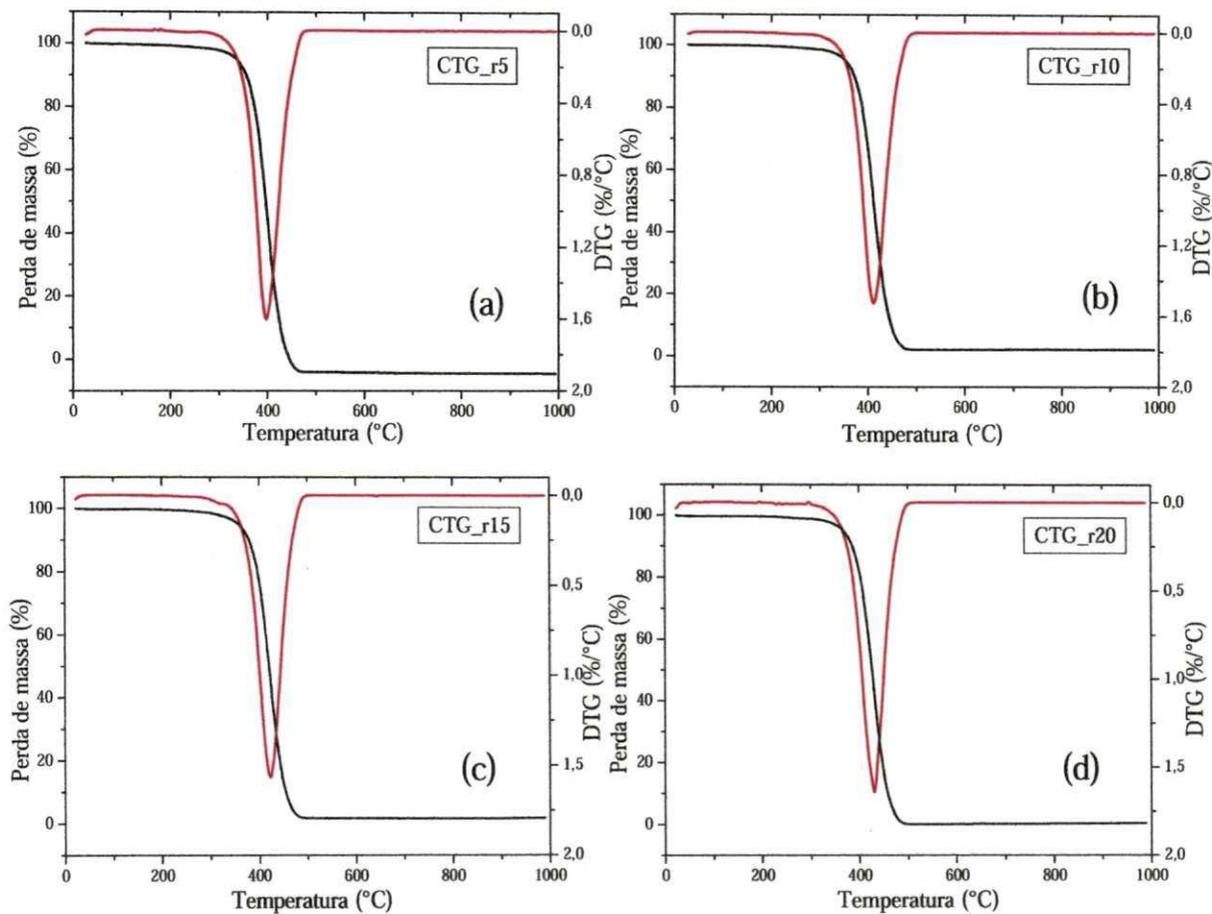
As curvas TG/DTG dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4 (Figuras 4.30 a 4.33), indicam uma única etapa de decomposição térmica, nos intervalos descritos nas Tabelas 4.12 a 4.15. As perdas de massa podem ser atribuídas à decomposição dos ácidos carboxílicos e volatilização dos hidrocarbonetos leves constituintes dos bio-óleos. A presença desses compostos ácidos nos bio-óleos é indicada pela análise por infravermelho apresentada na Figura 4.26.

Foi possível verificar que a razão de aquecimento de todas as amostras estudadas, afetou de forma pouco significativa os valores de temperatura inicial e final de perda de massa, dificultando identificar claramente quais às amostras que apresentaram maiores estabilidades térmicas, como se pode observar nas Tabelas de 4.12 a 4.15. Porém, se constatou que todas as amostras se decompõem em temperaturas baixas, sendo um indicativo de que o bio-óleo contém em sua composição compostos de baixa massa molar e, conseqüentemente, apresenta uma baixa estabilidade térmica. Este comportamento é condizente com o apresentado por Garcia-Pérez al. (2006).

4.3.1.3 Análise Termogravimétrica do Bio-Óleo CTG

As curvas TG/DTG do bio-óleo CTG obtidas nas diferentes razões de aquecimento são apresentadas na Figura 4.34, e os dados de decomposição térmica estão listados na Tabela 4.16.

Figura 4.34 Curvas TG/DTG do bio-óleo CTG, nas razões de aquecimento de (a)5, (b)10, (c) 15 e (d)20 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Tabela 4.16 Dados de decomposição térmica do bio-óleo, CTG nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 (°C min⁻¹) em atmosfera de N₂

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura (°C)	Tmáx. De pico.(°C)	Perda de massa (%)
CTG_r5	1	54-280	-	1,622
	2	280-470	398	98,47
CTG_r10	1	47-290	-	1,117
	2	290-480	412	96,75
CTG_r15	1	50-305	-	1,546
	2	305-494	423	96,64
CTG_r20	1	49-302	-	0,99
	2	302-489	430	98,66

Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Diferentes dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4, as curvas TG/DTG do bio-óleo CTG, mostradas na Figura 4.34, indicam duas perdas de massa para cada razão de aquecimento. A primeira provavelmente refere-se à presença de umidade e decomposição de compostos oxigenados e/ou volatilização de hidrocarbonetos leves. A presença de compostos oxigenados condiz com análise por infravermelho apresentada na Figura 4.26. Este processo inicia-se à temperatura de aproximadamente 47°C e, estende-se até a temperatura final de aproximadamente de 305°C. A segunda perda de massa pode ser atribuída à decomposição térmica dos hidrocarbonetos leves, como também os de maiores massas molares. Esta perda de massa ocorreu entre as temperaturas 280°C e 490°C com perda de massa em torno de 98%.

De acordo com os resultados obtidos por Aires (2012) para o diesel mineral verificou-se que o mesmo foi decomposto em duas etapas. A primeira perda de massa ocorreu na faixa de temperatura de 50°C a 144°C, enquanto a segunda perda foi no intervalo de temperatura de 140°C a 298°C. Baseado nestes dados verifica-se que o diesel mineral é menos estável termicamente do que o bio-óleo CTG.

Por meio da Tabela 4.16 pode-se evidenciar que o bio-óleo CTG apresentou temperatura máxima de decomposição maior do que os bio-óleos com catalisador, indicando que é mais estável do que os mesmos.

É interessante ressaltar que a amostra CTG foi a que apresentou maior viscosidade cinemática (3,70 mm²/s), e maior acidez (55 mg KOH/g bio-óleo) quando comparada com as amostras termocatalíticas. Era esperado que as mesmas fossem mais estáveis termicamente, o que não foi observado.

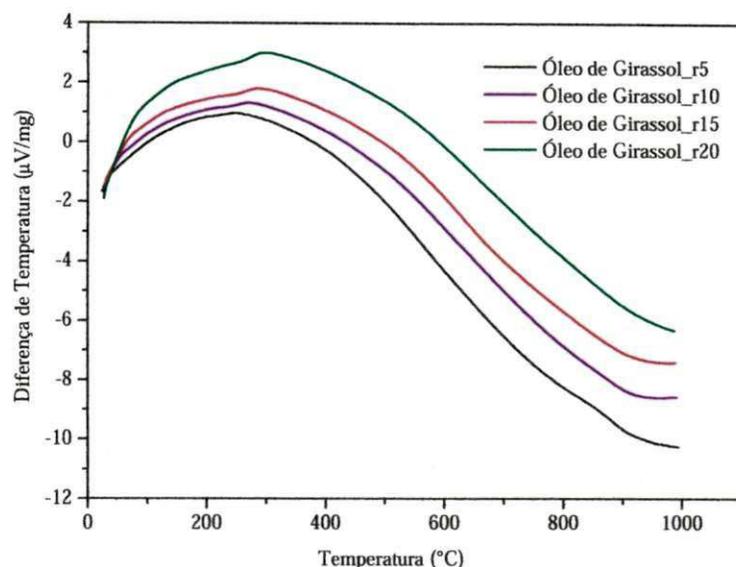
De acordo com os resultados obtidos por Qi et al. (2007) o bio-óleo é extremamente instável quando apresenta acidez e viscosidade elevada.

4.3.2 Análise Térmica Diferencial

4.3.2.1 Análise Térmica Diferencial do Óleo Girassol

Na Figura 4.35 estão apresentadas as curvas DTA do óleo de girassol obtidas nas diferentes razões de aquecimento. As curvas DTA/DDTA para o óleo de girassol para cada razão aquecimento são apresentadas no APÊNDICE A.

Figura 4.35 Curvas DTA do óleo de girassol nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20(°C min⁻¹), em atmosfera de N₂



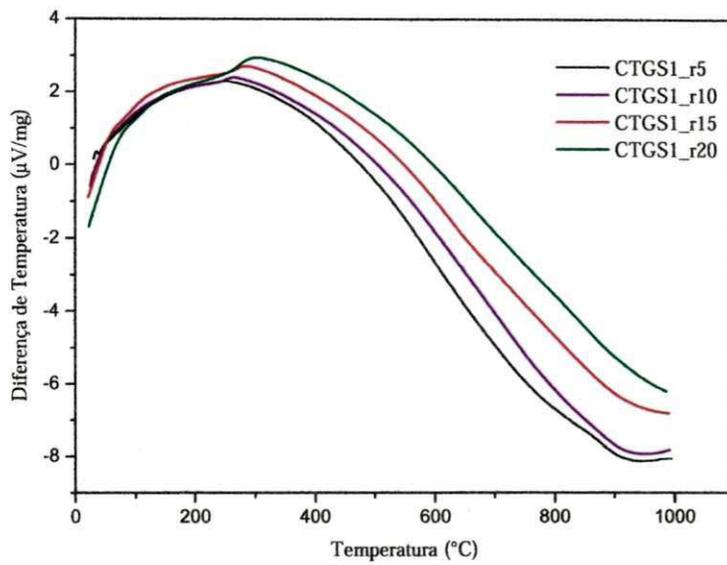
Fonte: Elaborado pelo autor (2013).

As curvas DTA (Figura 4.35) do óleo de girassol obtidas nas diferentes razões de aquecimento apresentam perfis semelhantes, com a presença de apenas um evento exotérmico, com o máximo na faixa de temperatura de 233°C a 280°C referentes à decomposição térmica dos triglicerídeos. Como se pode verificar os valores obtidos de temperatura máxima de decomposição são coerentes com a etapa de termodegradação do óleo de girassol, registrada na curva TG (Figura 4.29).

4.3.2.2 Análise Térmica Diferencial dos Bio-Óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3, CTGS4

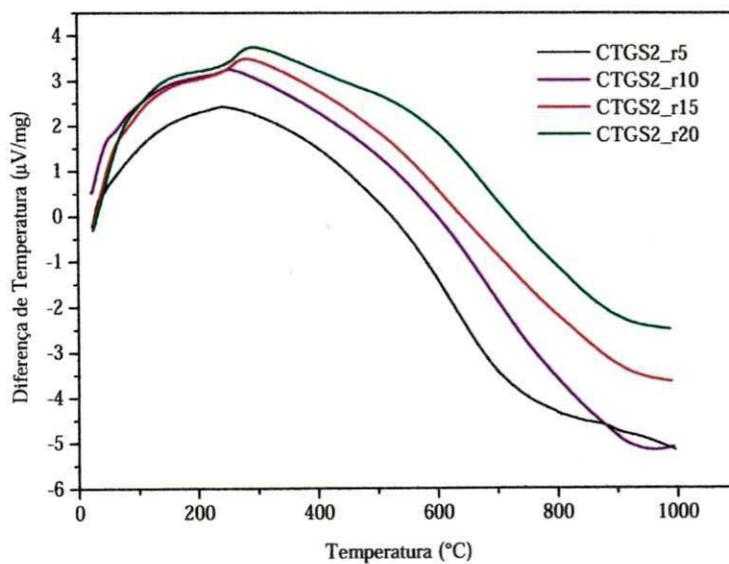
Nas Figuras 4.36 a 4.39 estão apresentadas as curvas DTA dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3, CTGS4 obtidas nas diferentes razões de aquecimento. Nos APÊNDICES B, C, D e E são mostradas as curvas DTA/DDTA para os bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4, respectivamente, para cada razão aquecimento.

Figura 4.36 Curvas DTA do bio-óleo CTGS1 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$), em atmosfera de N_2



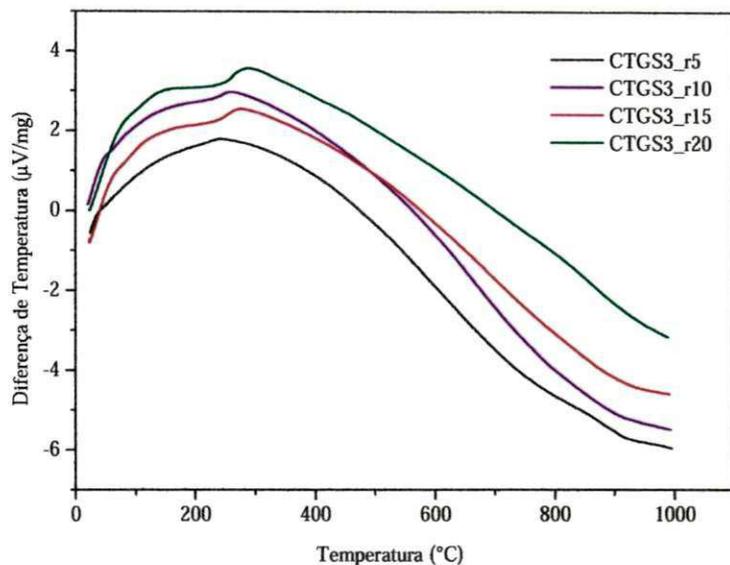
Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.37 Curvas DTA do bio-óleo CTGS2 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$), em atmosfera de N_2



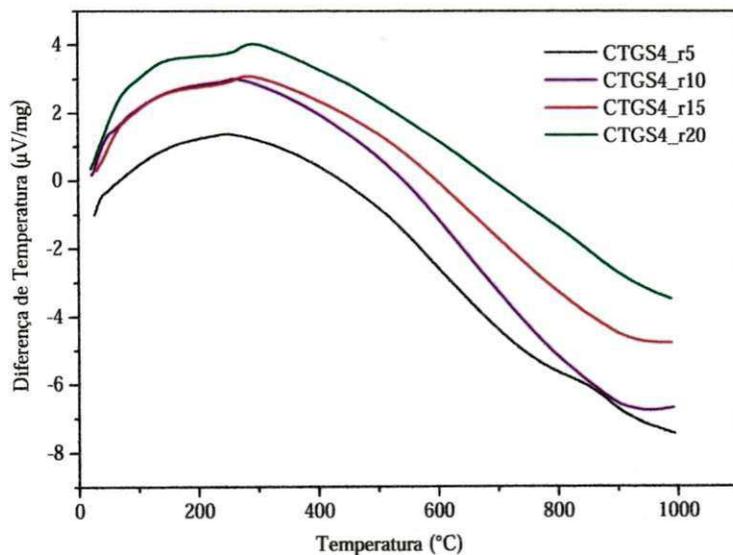
Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.38 Curvas DTA do bio-óleo CTGS3 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$), em atmosfera de N_2



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Figura 4.39 Curvas DTA do bio-óleo CTGS4 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$), em atmosfera de N_2



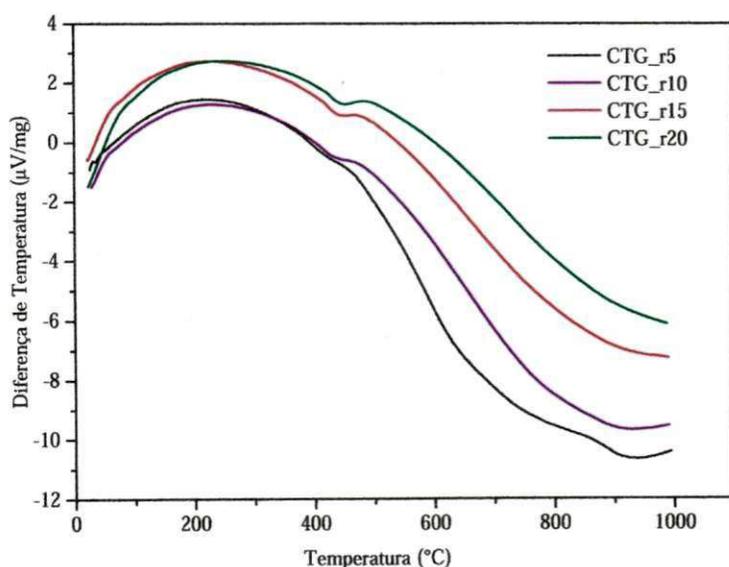
Fonte: Elaborada pela autora (2013)

As curvas DTA dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4 (Figuras 4.36 a 4.39), obtidas nas diferentes razões de aquecimento apresentam perfis semelhantes, com a presença de um evento exotérmico, com o máximo na faixa de temperatura de 236°C a 290°C.

4.3.2.3 Análise Térmica Diferencial do Bio-Óleo CTG

Na Figura 4.40 estão apresentadas às curvas DTA do bio-óleo CTG, obtidas nas diferentes razões de aquecimentos. As curvas DTA/DDTA para o bio-óleo CTG para cada razão aquecimento são apresentadas no APÊNDICE F.

Figura 4.40 Curvas DTA do bio-óleo CTG nas diferentes razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$), em atmosfera de N_2



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

As curvas DTA da Figura 4.40 do bio-óleo CTG nas diferentes razões de aquecimento apresentam comportamento semelhantes entre si, mas diferentes dos bio-óleos obtidos com catalisador. Estas curvas mostram dois eventos exotérmicos com temperatura máxima de

decomposição de 402°C a 520°C. Estes resultados corroboram com os apresentados nas curvas TG para o mesmo material (Figura 4.34).

CAPÍTULO V
Conclusões

5 CONCLUSÕES

Com objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos bio-óleos obtidos a partir dos processos de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol, utilizando o catalisador SAPO-5 com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), podem-se esboçar as conclusões a seguir:

Quanto à Síntese e a Caracterização do Catalisador SAPO-5

- ✓ Os difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas e calcinadas do SAPO-5 apresentaram uma única fase cristalina, correspondente à fase AFI, indicando que a rota de síntese é confiável.
- ✓ Os espectros de absorção no infravermelho de todas as amostras indicaram a presença de bandas referentes às vibrações fundamentais da estrutura do SAPO-5, como também de grupos funcionais característicos do direcionador.
- ✓ A técnica de TPD de NH_3 indicou para todas as amostras a presença de dois sítios ácidos, um mais forte, e outro mais fraco, como também constatou a maior presença de sítios ácidos fracos para todas as amostras analisadas.
- ✓ Os espectros de infravermelho de piridina evidenciaram que a amostra S040 apresentou maior quantidade de sítios de Brønsted e Lewis que as amostras S010 e S025. Mostrou também que o maior percentual de amônia dessorvida está concentrada na região denominada de sítios ácidos fracos.
- ✓ Os espectros de RMN de ^{29}Si indicaram que não existe um único modelo de incorporação do silício no SAPO-5, uma vez que nenhuma das amostras apresentaram um só pico em torno de -90 ppm.
- ✓ Os espectros de RMN de ^{31}P indicaram que todas as amostras possuem apenas fósforo coordenado tetraedricamente, indicando assim a ausência de fósforo extrarreticular.

Quanto à Síntese e Caracterização dos Bio-Óleos Obtidos por Craqueamento Térmico e Termocatalítico do Óleo de Girassol

- ✓ O óleo de girassol proporcionou a obtenção de duas frações líquidas orgânicas, ambas contendo uma fase aquosa e outra orgânica.
- ✓ O bio-óleo obtido na primeira fração tanto no craqueamento térmico quanto no termocatalítico apresentou índice de acidez bastante elevado, indicando que o catalisador não atuou efetivamente sobre a primeira fração.
- ✓ As amostras dos bio-óleos obtidas na segunda fração na presença de catalisador apresentaram rendimentos maiores em frações líquidas quando comparadas como bio-óleo obtido no processo de craqueamento térmico.
- ✓ Os bio-óleos CTGS2 e CTGS4 apresentaram um maior rendimento das frações líquidas orgânicas quando comparados com os bio-óleos CTGS1 e CTGS3.
- ✓ O espectro de infravermelho do bio-óleo CTG apresentou bandas características de ácidos carboxílicos indicando a ocorrência do craqueamento primário.
- ✓ Os espectros de infravermelho dos bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4 indicaram que reação de craqueamento secundário foi mais efetiva no processo de craqueamento termocatalítico do que no térmico.
- ✓ Todos os bio-óleos obtidos na presença de catalisador promoveram uma redução no índice de acidez, quando comparados com o bio-óleo obtido no craqueamento térmico.
- ✓ As amostras CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4, excetuando-se o índice de cetano para amostra CTG, apresentaram propriedades físico-químicas dentro das especificações do diesel de petróleo.
- ✓ As propriedades dos bio-óleos obtidos por craqueamento térmico e termocatalítico aproximaram-se mais das especificações para o diesel mineral, do que para gasolina.
- ✓ As análises térmicas TG/DTG/DTA realizadas em atmosfera de N₂ indicaram que o óleo de girassol e os bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3, CTGS4 e CTG são de baixas estabilidades térmicas.

- ✓ Os bio-óleos CTGS1, CTGS2, CTGS3 e CTGS4 obtidos nas diferentes razões de aquecimento apresentaram valores de temperaturas máximas de decomposição muito próximos, permitindo afirmar que o aumento na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) praticamente não influenciou na estabilidade térmica dos bio-óleos.
- ✓ As análises térmicas TG/DTG/DTA indicaram que o bio-óleo CTG obtido nas diferentes razões de aquecimento e em atmosfera de N_2 apresentou estabilidade térmica maior que os bio-óleos obtidos com catalisador.

Os bio-óleos forneceram parâmetros físico-químicos dentro das faixas especificadas para o diesel mineral, no entanto, apresentaram baixas estabilidades térmicas. Por isso seria interessante continuar esse estudo envolvendo o uso de aditivos melhoradores da estabilidade térmica do bio-óleo, para assim poder aumentar o tempo de prateleira do mesmo.

Enfim, com base nas propriedades físico-químicas avaliadas, foi possível concluir que embora o bio-óleo seja ainda um substituto muito aquém dos combustíveis fósseis, poderá no futuro com maior investimento no desenvolvimento de reatores e de técnicas de biorrefino, se tornar um combustível potencialmente sustentável.

CAPÍTULO VI
Referências

REFERÊNCIAS

- ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N. Production of Diesel-Like Fuel and Other Value-Added Chemicals from Pyrolysis of Animal Fat. **Energy & Fuels**, v. 19, 1735-1741, 2005.
- ADJAYE, J. D.; BAKHSHI, N. N. Production of hydrocarbons by catalytic of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparitive catalyst performance and reaction pathways. **Fuel Processing Technology**, v. 45, p. 185-202, 1995.
- ADJAYE, J. D.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons: effect of mixtures of H-ZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution. **Fuel Processing Technology**, v.48, p. 115-143, 1996.
- ADEOLA, F. O.; JOHN, D.; JOHN, D.; PATRICK, J. O.; AMEER, N. Synthesis and properties of SAPO-5 molecular sieves, Silicon incorporation into the framework. **Journal of the Chemical Society Faraday Transactions**, v. 88, p. 105-112, 2000.
- AGUIAR, R. H. **Avaliação de girassol durante o armazenamento para uso como semente ou extração de óleo**. 2001.74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- AIRES, J. D. M. **Estudo térmico dos resíduos gerados da destilação atmosférica das misturas diesel/biodiesel de dendê**. 2012. 155 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo)-Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo (PPGCEP). Universidade Federal do Rio Grande Norte, Natal, 2012.
- ALENCAR, J. W. ; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. Pyrolysis of tropical vegetable oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 31, p. 1268-1270. 1983.
- ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha de cana-de-acúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA: ANVISA. Resolução nº 482 de 23 de setembro de 2012. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.html. Acessado em: 20 mai. 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D86**: Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, 2006.

_____. **ASTM D4052**: Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Meter, 2004.

_____. **ASTM D445**: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity), 2004.

_____. **ASTM D 4737**: Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation, 2006.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **AOCS**: Official and Tentative Methods, 3ª ed, v.1, Chicago, 1985.

ARAÚJO, A. M. M. **Conversão térmica e termocatalítica à baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção de bio-óleo**. 2012. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de petróleo)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

BARTHOMEUF, D. Topological model for the compared acidity of SAPOs and Si Al zeolites. **Zeolites**, v.14, p.394-401, 1994.

_____. Generation of Acidity (Amount and strength) in Silicoaluminophosphates (SAPO Zeolites). Examples of SAPO-5, -11, -34 e -37. In: Acidity and Basicity of Solids. Theory, assessment and utility. Fraissard, J., Petrakis, L. (Editors), Series C: **Mathematical and Physical Sciences**, v. 444, p. 375-390, 1993.

BLASCO, T.; CORMA, A.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. **Journal of Catalysis**, v. 237, p. 267-277, 2006.

BLACKWELL, C. S.; PATTON, E. L. Aluminum-27 and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies of aluminophosphate molecular sieves. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 25, p. 6128-6135, 1984.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço energético nacional, Brasília, 2006. Disponível em: [HTTP//WWW.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br). Acessado em 20 mar. 2009.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D. **Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal**. IN: Conferência Apinco de Ciência e Tecnologia Avícolas. FACTA. SANTOS, 2004.

BENEDITO, S. E.; VALVERDE, L. F. M.; SOUSA, R. B.; REGUERA, F. M.; MARTINS, E. P.; FERREIRA, M. S.; POSTURA, N. M. R.; NUNES, P. P.; GONZALES, W. A. Aproveitamento de óleos vegetais como combustível. C&T: **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 15-25, 2000.

BENVINDO, F. S. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares do tipo SAPO-34 e MeAPSO-34**. 2006. 41 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

BENSON, T. J.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, W. T.; ALLEY, E. G.; HOLMES, W. E. Elucidation of the catalytic cracking pathway for unsaturated mono-di-and triacylglycerides on solid acid catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 303. p. 117-123, 2009.

BOTTON, V.; RIVA, D.; SIMIONATTO, E. L.; WIGGERS, V. R.; ENDER, L.; MEIER, H. F.; BARROS, A. A. C. Craqueamento termocatalítico da mistura óleo de fritura usado- lodo de estamperia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez. **Química Nova**, v. 11, p. 1-6, 2012.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2596-2602, 2007.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis process for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.1-7, 2000.

CASTRO, C. Embrapa Soja. Palestra: Produção de alimentos x energia: Estudo de caso do óleo de girassol. In: 5º Painel do Ciclo “Civilização da Biomassa”. São Paulo – SP, 2007.

CAMPOS, L O. **Avaliação térmica dos resíduos da destilação atmosférica das blendas-biodiesel/diesel**. 2012. 138 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Departamento de Química, Universidade do Rio Grande Norte, Natal, RN.

CHAVES, A. T. C. A. **Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*Helianthus annuus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)**. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CHANG, C. C.; WAN, S. W. Chinas motor fueles from tung oil. **Industrial. Engineering. Chemistry. Research**.v. 39, p.1543-1947, 1947.

CHAKRABORTY, B.; VISWANATHAN, B. Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption. **Catalysis Today**, v. 49 p.253-260, 1999.

CHIARAMONTI, D.; BONINI, M.; FRATINI, E.; TONDI, G.; GARTNER, K.; BRIDGWATER, A. V.; GRIMM, H. P.; SOLDAINI, I.; WEBSTER, A.; BAGLIONI, P. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines – Part 1: emulsion production. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n. 1, p.85-99, 2003.

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

CONAB- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO: A cultura do girassol. Disponível em: <http://www.lpv.esalq.usp.br/lpv506/LPV-0506%20-%20GIRASSOL%20.pdf>. Acessado em: 15 de Ago. 2012.

CORDEIRO, C. S.; RAMOS, L. P. Biodiesel in South America; Knothe, G.; Krahl, J.; Gerpen, J. V. **Biodiesel Handbook** , v.1, p.162-182, 2010.

CORREIA, I. M. S. **Extração e pirólise do óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.) visando à produção de biocombustíveis**. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 2373-2419, 1997.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTÍNEZ-SORIA, V.; MONTÓN, J. B. Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 153, n. 1, p. 25-31, 1995.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biodiesel alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531- 537, 2000.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction, 2ed. New York, USA, Addison-WesleyPublishingCompany Co, p.555, 1967.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, v.18, p. 590-598, 2004.

DALL'AGNOL, A.; VIEIRA, O. V.; LEITE, R. M. V. B. C. Origem e história do girassol. In: LEITE, R. M. V. B. C.; BRIGHENTI, A. M.; CASTRO, C.de. (ed). **Girassol no Brasil**. Ed. Londrina: Embrapa Soja, 2005.

DANDIK, L.; AKSOY, H. A.; ERDEM-SENATALAR. A. Catalytic conversion of used oil to hydrocarbons fuels in a fractionating pyrolysis reactor. **Energy and Fuels**, v. 12, p. 1148-1152, 1998.

DOMINGOS, T. B. **Isomerização do meta-xileno sobre catalisador composto de SAPO-11/HZSM-5**. 1999. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1999.

DIEBOLD, J. P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. **National Renewable Energy Laboratory**, 2000.

DINIZ, J. C. **Substituição isomórfica de silício em aluminofosfato com estrutura AEL**. 2000. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

DUPAIN, X.; COSTA, D. J.; SCHAUVERIEN, C. J.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, p. 44-61, 2007.

EMBRAPA-EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – Embrapa Soja. Tecnologias de Produção de Girassol. 2003. Disponível em: < <http://www.cnpso.embrapa.br/producaogirassol/index.htm>>. Acessado em: 15 jun. 2012.

FARIA, E. 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**, v. 27, p.111.119, 2002.

FLANIGEN, E. M.; LOK, B. M.; PATTON, R. L.; WILSON, S. T.; IN MURAKAMI, Y.; IJIMA, A.; WARD, J. W. (Eds.). New developments in zeolite science and technology. In: ZEOLITE CONFERENCE, 7, 1986, Tokyo: Japão. **Proceedings of the 7 th International Zeolite Conference**. Studies Surface in Science, v. 28, p. 103, 1986.

FLANINGEM, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A., Molecular Sieves Zeolites I, *in* ADV. Chem. Ser. 101, E.M. Flanigen, L.B. Sand (Eds.), **American Chemical Society**, 1971, Washington.

FRANCO GARRIDO, M. J. **Síntesis de Tamices Moleculares de Poro Grande: Zeolitas y Zeotipos**. 1993. 297 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica)- Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid, 1993.

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Pyrolysis-CG/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit. **J. Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 1, p.103-11, 2004.

GAYUBO, A. G.; AGUAYO, A.T.; ATUTXA, A.; AGUADO, R.; BILBÃO, J. Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 11, p. 2610-2618, 2004.

GARCÍA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETSCHMER, D.; RODRIGUE, D.; ROY, C. Evaluation of the influence of stainless steel and copper on the aging process of bio-oil. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 2, p. 786-795, Mar. 2006.

GONÇALVES, V. L. C. **Acidez de Brønsted de sólidos ácidos: um estudo de correlação linear de energia livre para a troca H/D**. 2006. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

GÓMEZ-HORTIGUELA, L.; HAMAD, S.; LOPEZ-ARBELOA, F.; PINAR, A. B.; PEREZ-PARIENTE, J.; CORA, F. Molecular Insights into the Self-Aggregation of Aromatic Molecules in the Synthesis of Nanoporous Aluminophosphates: A Multilevel Approach. **Journal of the American Chemical Society**, v.131, n.45, p.16509-16524, 2009.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos:Um nanomundo ao serviço da catálise. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p. 166-168, 2004.

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

HINO, M.; ARATA, K. Solid Catalyst Treated With Anion. 3 Reaction of Butane to Isobutane Catalyzed by Iron-Oxide Treated With Sulfate Ion, Solid Superacid Catalyst. **Chemistry. Letters**, v. 1259, 1979.

IBGE -INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA: 2007. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat>>. Acessado em: 28 set. 2010.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. 1996. 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.

_____. Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam. **Energy and Fuels**, v. 10, n. 6, p.1150-1162, 1996.

IHA, O. K. **Produção e análises de bio-óleo e biodiesel utilizando oleaginosas que possam contribuir para o aumento da matriz energética renovável brasileira**. 2010. 52 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

IZA-SC - **IZA Structure Commission**. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Acessado em: 19 ago. 2013.

JUNMING, X.; JIANCHUN, J.; JIE, C.; YUNJUAN, S. Biofuel production from catalytic cracking of woody oils, **Bioresource Technology**, v.101, p.5586-5591, 2010.

KATIKANENI, S. P. R.; ADJAYE, J. D.; BAKHSHI, N. N. Performance of aluminophosphate molecular sieve catalysts for the production of hydrocarbons from wood-derived and vegetable oils. **Energy & Fuels**, v. 9, n. 6, p. 1065-1078, 1995.

KARGE, H. G. Characterization by IR spectroscopy, **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**, p. 69-71, 2001.

KERSTEN, S. R. A.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; LEFFERTS, L. SESHAN, K. Option for catalysis in the thermochemical conversion of biomass into fuels. In: CENTI, G.; VAN SANTEN, R. A. (eds). **Catalysis for Renewables from Feedstock to Energy Production**, 2007.

KUBICKA, D.; KALUZA, L. Deoxygenating of vegetable oils over sulfide NiMo and NiMo catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, p. 199-208, 2010.

LANDIS, P. S.; CRAVER R. H.; BARTON D. E. Pyrolysis studies with jojoba oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 456-457, 1992.

LI, J.; YAN, R.; XIÃO, B.; WANG, X.; YANG, H. Influence of temperature on the formation of oil pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 2398-2407, 2007.

LI, H.; YU, P.; SHEN, B. Biofuel potential production from cottonseed oil: a comparison of non-catalytic and catalytic pyrolysis on fluidized bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v.90, p. 1087-1092, 2009.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.

LIPPENS, B. C.; DEBOER, J. H. Studies on pore systems in catalysts V. The t-method. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 319-323, 1965.

LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of American Chemical Society**, v.106, n. 20, p. 6092-6093, 1984.

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH_3 – TPD patterns of H-ZSM-5 and H-MOR. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.47, n. 4, p.293-301, 2001.

LÓPEZ, C. M.; RODRIGUEZ, K.; MÉNDEZ, M., MONTES, A.; MACHADO, F.J. Influence of the silicon content upon the acidity and catalytic properties of AFI-like catalysts. **Applied Catalysis A**: v. 197, p.131-139, 2000.

LUZ JUNIOR, G. E. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (Mauritia Flexuosa L.) sobre materiais nano estruturados do tipo LaSBA-15**. 2010. 99 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

MACEDO, J. L. **Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para a aplicação em catálise**. 2007. 144 f. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília 2007.

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

MAN, P. P.; BRIEND, M.; PELTRE, M. J.; LAMY, A.; BEAUNIER, P. E.; BARTHOMEUF, D. A. A topological model for the silicon incorporation in SAPO-37 molecular sieves: correlation with acidity and catalysis. **Zeolites**, v. 11, n. 6, p. 563-572, 1991.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 731-736, 2005.

MASUCHI, M. H.; CELEGHINNI, R. M. S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comercial. **Revista Química Nova**, v.31, n. 5, p.1053-1057, 2008.

LÓPEZ, C. M.; RODRIGUEZ, K.; MÉNDEZ, M., MONTES, A.; MACHADO, F.J. Influence of the silicon content upon the acidity and catalytic properties of AFI-like catalysts. **Applied Catalysis A**: v. 197, p.131-139, 2000.

MARKOVIC, M.; FOWLER, B.O.; TUNG, M.S. Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 109, n. 6, p. 553-568, 2004.

MARTINS, G. A. V. **Transformações na interface do SAPO-34**. 2005. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by Transesterification. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.10, p.248-268, 2006.

MELO, A. C. R. **Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol (*Helianthus annuus* L) sobre materiais micro e mesoporosos**. 2010. 154 f. Tese (Doutorado em Química)-Departamento de Química, Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L.E.; BROSSARD JUNIOR, L. E. Pirólise rápida em leito fluidizado: Uma opção para transformar biomassa em energia limpa. **Revista Analytica**, n.4, p. 32 – 36, 2003.

MORCELIN, C.; ASSIS, L. M. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: Produção de adsorvente e óleos vegetais**. Dissertação (Mestrado)- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campos de Curitiba, 2007.

MORETTO, E. ; FETT, R **Óleos e gorduras vegetais (Processamento e análises)** Editora da UFSC, Florianópolis, 1986.

_____. **Tecnologia dos óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Editora Varela, 1998.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafio da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, 2009.

MURTHY, K.V.V.S. B. S. R.; KULKARNI, S. J.; KHAJA MASTHAN, S. Sorption properties of modified silicoaluminophosphate(SAPO)-5 and SAPO-11molecular sieves, **Microporous Mesoporous Materials**, v.43, p.2001-2009, 2000.

NAWAR, W. W. Thermal degradation of lipids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 18-21, 1969.

OCHOCKA, R. J.; WESOLOWSKI, M.; LAMPARCZYK, H. Thermal analysis supported by principal component analysis of essential oil samples. **Termochimica Acta**, v.173, p. 199-210, 1990.

OASMAA, A.; CZERNIK, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils – state of the art for the end users. **Energy & Fuel**, v.13, p.914-921, 1999.

OLIVEIRA, M. F.; CASTIGLIONI, V. B. R.; CARVALHO, C. G. P. Melhoria do girassol. In: LEITE, R. M. V. B.; BRIGHENTI, A. M.; CASTRO, C. (Eds). Girassol no Brasil. Londrina: Embrapa Soja, p. 269-297, 2005.

OLIVEIRA, R. M. **Craqueamento termocatalítico do óleo de girassol na presença de peneira molecular SAPO-5**. 2010. 79f. Dissertação (Mestrado em Química)- Departamento de Química, Universidade do Rio Grande Norte, Natal, 2010.

PACHECO, C. M. A. **Síntese de olefinas leves a partir de metanol empregando peneiras moleculares**. 2011. 186 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2011.

PASTORE, H. O.; COLUCCIA, S.; MARCHESE, L. Porous aluminophosphates: from molecular sieves to designed acid catalysts. **Annual Reviews**, v. 35, p. 351-395, 2005.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry, 2.ed. Orlando: Saunders College Publishing, p. 511, 1996. ISBN 0-03-058427-2.

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

PRADO, C. M. R.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 338-347, 2009.

PEREIRA, M. S.C. **Caracterização de catalisadores usados na oleoquímica**. 2010. 83 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade de Brasília, UnB, 2010.

POUSA, G. P. A. G., SANTOS, A. L. F.; SUAREZ P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 87-92, 2007.

QUIRINO, R. L. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO_2 e ZrO_2 no craqueamento o óleo de soja.** 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília, Brasília. 2006.

QUIRINO, R. L.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P.A; Z. Studying the influence of alumina catalysts doped with tin and zinc oxides in the soybean oil pyrolysis reaction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 86, n. 2, p. 167-172, 2009.

RAMOS, L. P. A qualidade da matéria-prima para a produção de biodiesel, 2006. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/ramos/qualidade-materia-prima-producao-biodiesel-2.htm>>. Acessado em: 20 jul. 2013.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WIHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, v. 31, p. 28-37, 2003.

RIBEIRO, E. B. **Estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo demamona (*Ricinus Communis*) na presença de diversos catalisadores.** 2006. 48 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química)- Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

RODRIGUES, G. **Estudo comparativo da pirólise convencional e catalítica do óleo de soja refinado com catalisador tipo HAIMCM-41.** 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Sergipe, 2010.

RODRIGUES, J. P. **Avaliação da produção de biocombustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo.** 2007. 50 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília, 2007.

ROCHA, W. X. **Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).** Química 1999. Disponível em:<<http://www.geocities.com/vienna/choir/9201/espectrometria3.htm>>. Acesso em: 13 jul. 2013.

ROSA-BRUSSIM, M. Técnicas de caracterização. In: Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, 2, 1995. **Peneiras Moleculares.** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1993.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê, e sebo bovino.** 2010. 183 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

- SANTOS, N. A. V. **Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel: efeito das condições de pirólise e característica dos produtos**. 2013. 160 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2013.
- SANTOS, A. L. F. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal**. 2007. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.
- SANTOS, F. R.; FERREIRA NETO, J. C.; COSTA, S. R. R. Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas. **Química Nova**, v. 21, p. 560-563, 1998.
- SAAVEDRA, A. Difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, 2º. Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares. São Carlos, p.111-132, 1995.
- SEELAN, S.; SINHA, A. K. Crystallization and charctterization of high silica silicoaluminophosphate SAPO-5. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 215, n. 1-2, p. 149-152, 2004.
- SIMÕES, R. C. C. **Estudo das fases ativas de catalisadores bimetálicos suportados em zeólitas para hidrodensnitrogenação**. 2008. 131 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2008.
- SOARES, V. C. D.; LIMA, D. G. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F.A.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **Journal of Analytical and applied pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: **Review, Journal Brazilian Chemical Society**, v.3, n. 9, p. 199-210, 1998.
- SCHWAB, A.W.; DYKSTRA, G.J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil, **Journal American Oil Chemist Society**, v.65, p.1781, 1988.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 2068-2071, 2007a.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. e 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, 2007b.

SUAREZ, P. A. Z. Energia para o Mercosul: edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia, UNESCO, RECYT, MCT, 2005.

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**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TAVARES, M. L. A. **Análise termo-oxidativa do biodiesel de girassol (*Helianthus annuus*)**. 2009. 158 f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

TAMUNAIDU, P.; BHATIA, S. Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: optimization studies. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 3593-3601, 2007.

TEIXEIRA, A. L. **Síntese e caracterização de material micro-mesoestruturado a partir de precursores microporosos**. 2013. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

TELLES, M. M. **Caracterização dos grãos, torta e óleo de três variedades de girassol (*Helianthus annuus* L.) e estabilidade do óleo bruto**. 2006. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos)- Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. UFSC, Florianópolis, 2006.

TOPSØE, N. Y.; JOENSEN, F.; DEROUANE, E. G. IR studies of the nature of the acid sites of ZSM-5 zeolites modified by steaming. **Journal of Catalysis**, v. 110, p. 404-408, 1988.

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.

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

UNGARO, M. R. G. Potencial da cultura do girassol como fonte de matéria-prima para o programa nacional de produção e uso de biodiesel. In: CAMARA, G. M.; HEIFFIG, L. S. *Agronegócio de plantas oleaginosas: matérias primas para o biodiesel*, p. 57-80, Piracicaba, 2006.

URBINA, Maritza Montoya. **Síntese do silico-alumino-fosfato SAPO-5 em meio aquoso e bifásico, sua caracterização e avaliação catalítica**. 1997. 225 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 1997.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais, 2011.

VONGHIA, E.; BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. Pathways for the deoxygenating of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. **Energy and Fuel**, v.9, p.1090-1096, 1995.

VITOLO, S. BRESCI, B.; SEGGIANI, M. et al., 2001. Catalytic upgrading of pyrolyticoils over HZSM-5 zeolite: Behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading regenerating cycles". **Energy and Fuel**, v. 80, n. 1, p. 17-26, 2001.

WANG, L. J.; GUO, C.W.; YAN, S. R.; HUANG, X. D.; LI. Q. Z. High-silica SAPO-5 with preferred orientation: synthesis, characterization and catalytic applications. **Microporous Mesoporous Materials** v. 64, p. 63- 68, 2003.

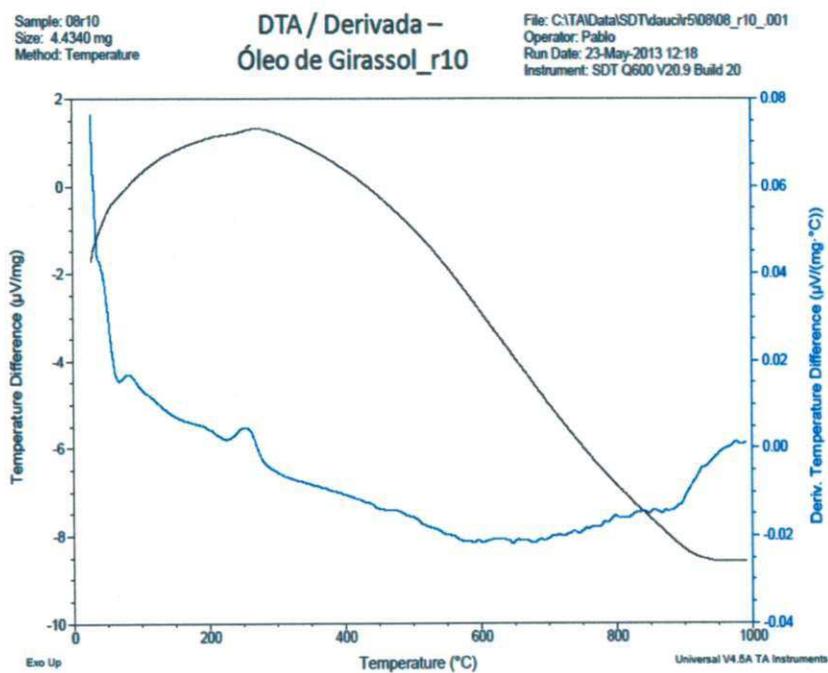
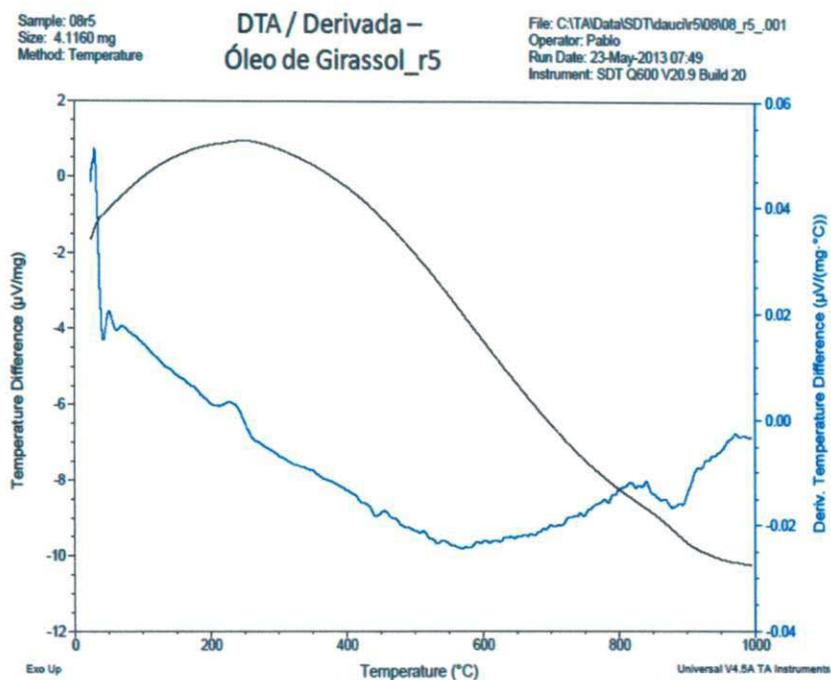
WESOLOWSKI, M.; ERECINSKA. J. Thermal analysis in quality assessment of rapeseed oils. **Thermochimica Acta**, v. 323, p. 137-143, 1998.

WILSON, S. T.; LOK, B. M.; FLANIGEN, E. M. Crystalline metallophosphate compositions. **United States Patent 4310440**, 1982.

WILLIAMS. P.; HORNE. P. A. The influence of catalytic type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 31, p. 39-61, 1995.

APÊNDICES

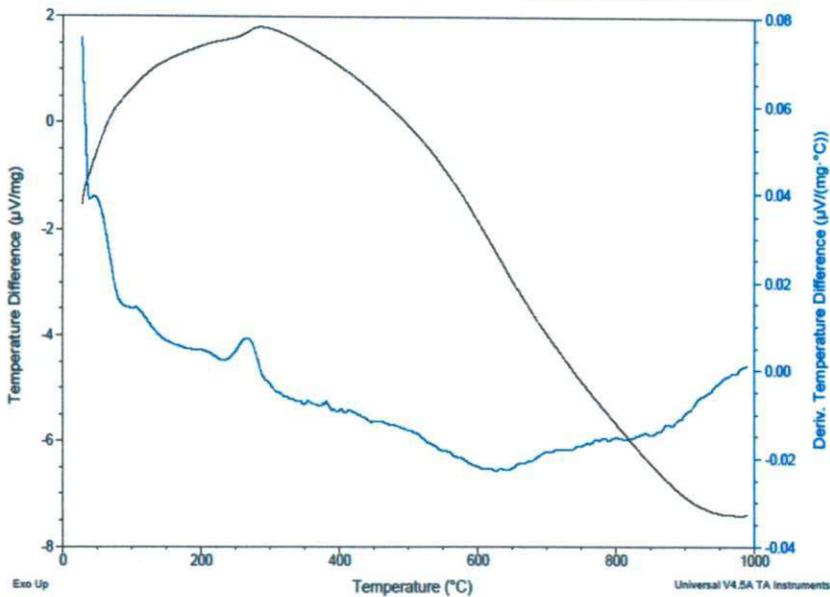
APÊNDICE A- Curvas DTA/DDTA do óleo de girassol nas razões de aquecimento de 5(a),
10(b), 15(c) e 20(d) °C min⁻¹ em atmosfera de N₂



Sample: 06r15
Size: 4.4540 mg
Method: Temperature

DTA / Derivada – Óleo de Girassol_r15

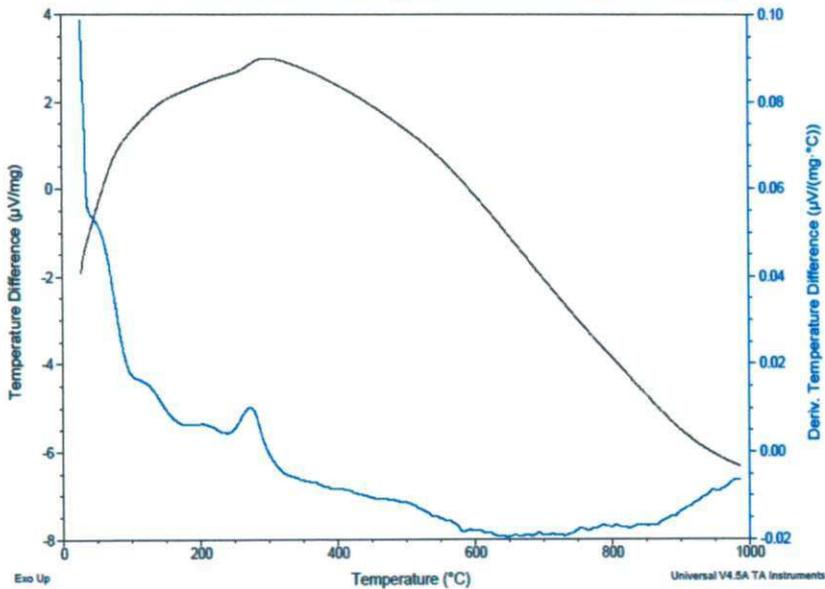
File: C:\TA\Data\SDT\dauciv508\06_r15_001
Operator: Pablo
Run Date: 23-May-2013 15:03
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



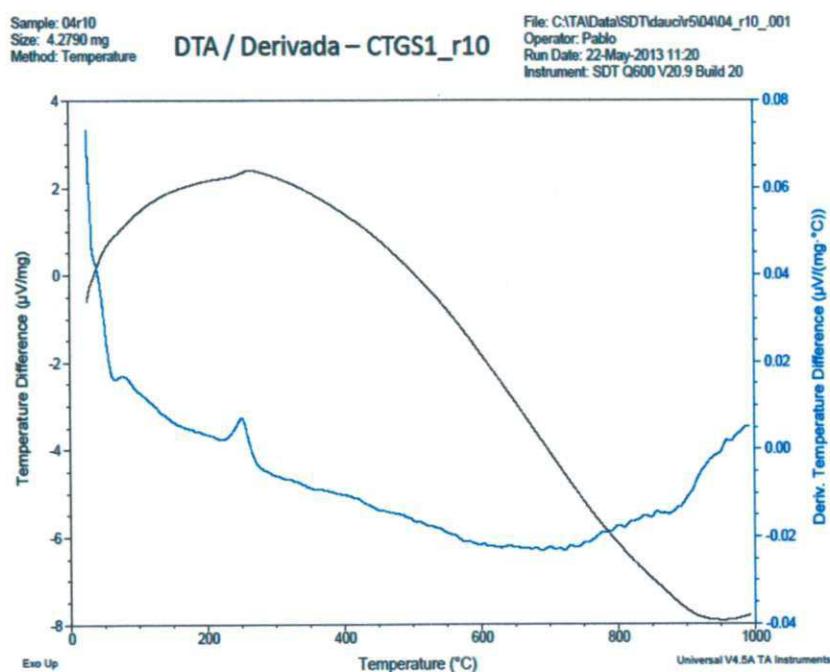
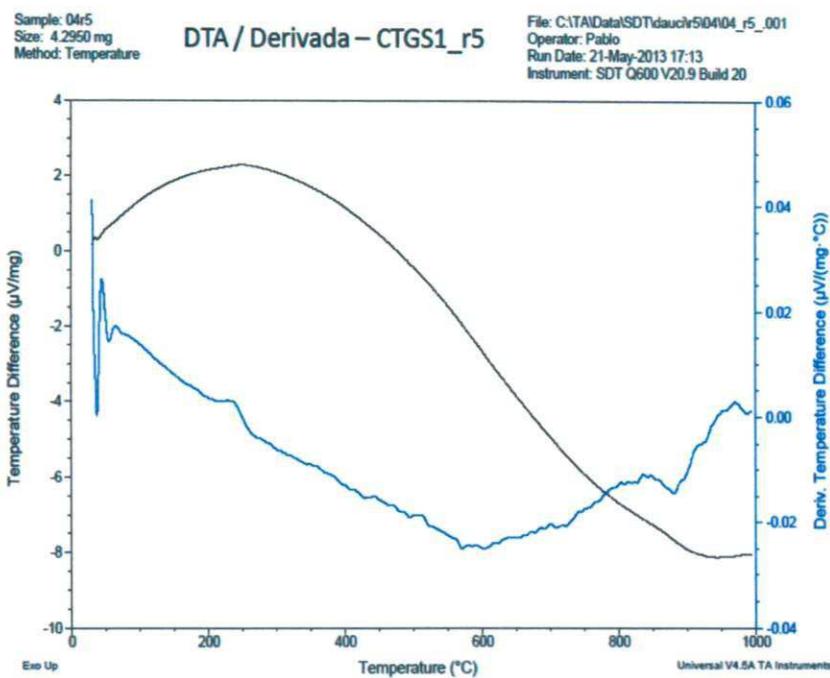
Sample: 06r20
Size: 4.1860 mg
Method: Temperature

DTA / Derivada – Óleo de Girassol_r20

File: C:\TA\Data\SDT\dauciv508\06_r20_001
Operator: Pablo
Run Date: 24-May-2013 16:54
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



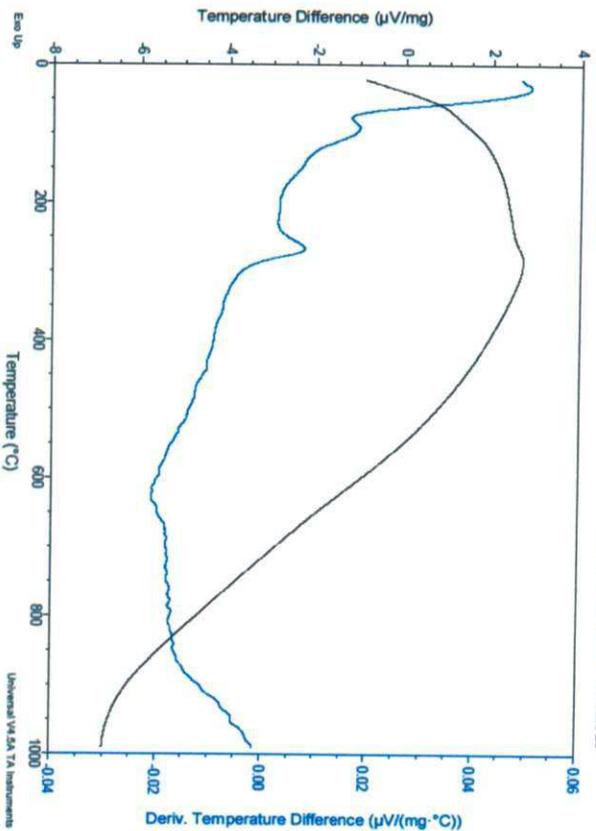
APÊNDICE B –Curvas DTA/DDTA do bio-óleoCTGS1nas razões de aquecimento de 5(a),
10(b), 15(c) e 20(d) °C min⁻¹ em atmosfera de N₂



Sample: 04r15
Size: 4.3580 mg
Method: Temperature

DTA / Derivada - CTGS1_r15

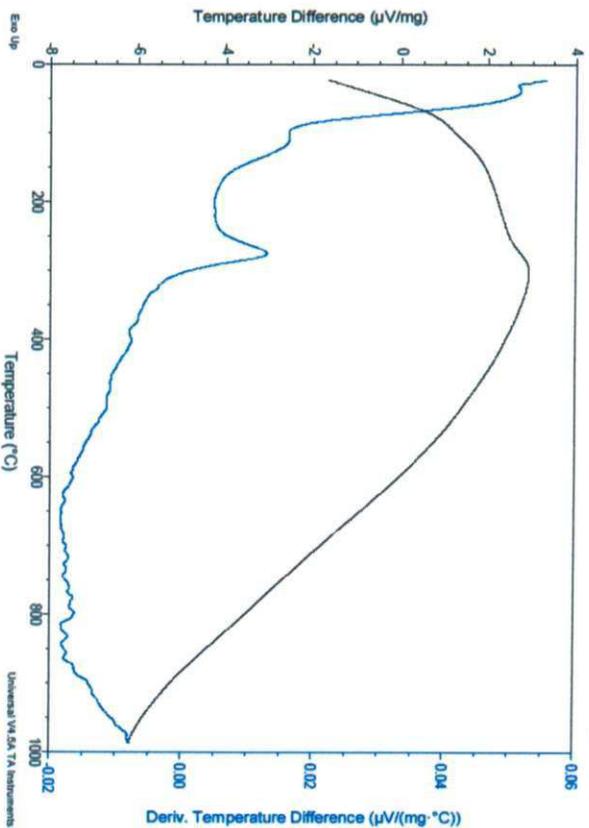
File: C:\TA\Data\SOT\deaurat50404_r15_001
Operator: Pablo
Run Date: 22-May-2013 15:23
Instrument: SDT 0600 V20.9 Build 20



Sample: 04r20
Size: 4.1920 mg
Method: Temperature

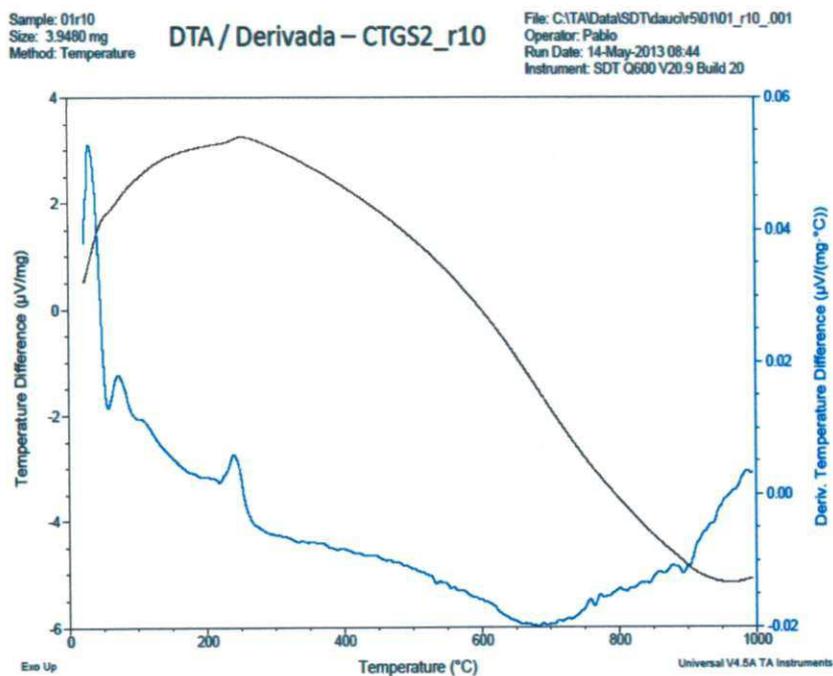
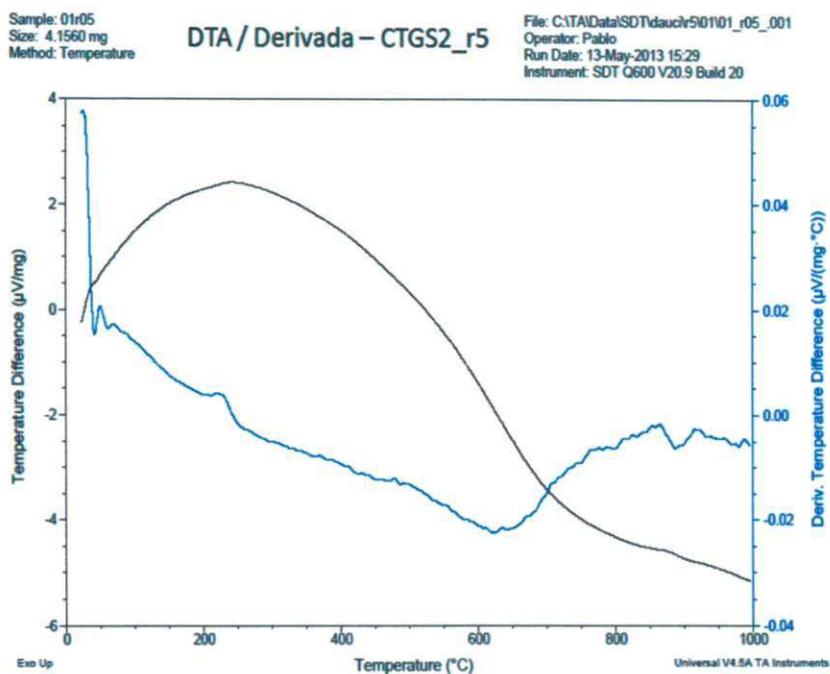
DTA / Derivada - CTGS1_r20

File: C:\TA\Data\SOT\deaurat50404_r20_001
Operator: Pablo
Run Date: 24-May-2013 19:47
Instrument: SDT 0600 V20.9 Build 20



UFRCG/BIOL/OTTECA/BC

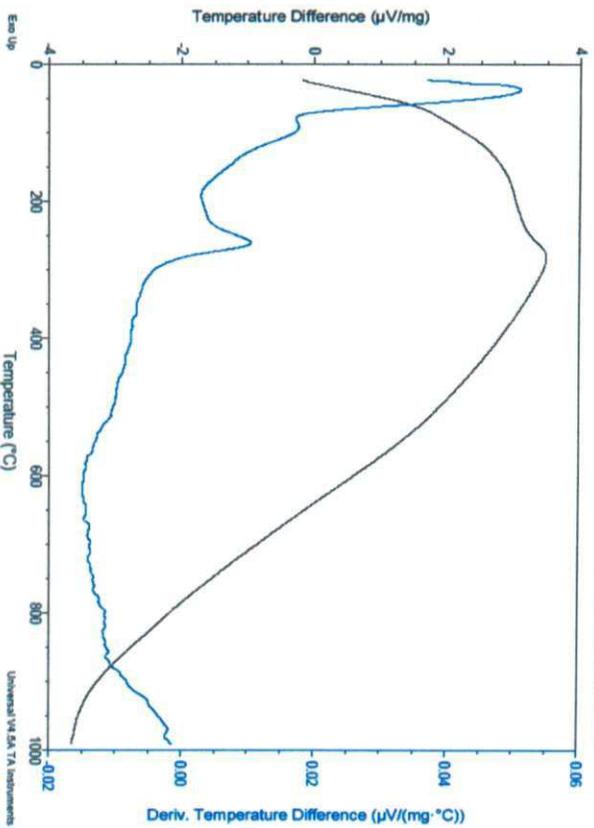
APÊNDICE C – Curvas DTA/DDTA do bio-óleo CTGS2 nas razões de aquecimento de 5(a), 10(b), 15(c) e 20(d) °C min⁻¹ em atmosfera de N₂



Sample: 01r15
Size: 4.0870 mg
Method: Temperature

DTA / Derivada - CTGS2_r15

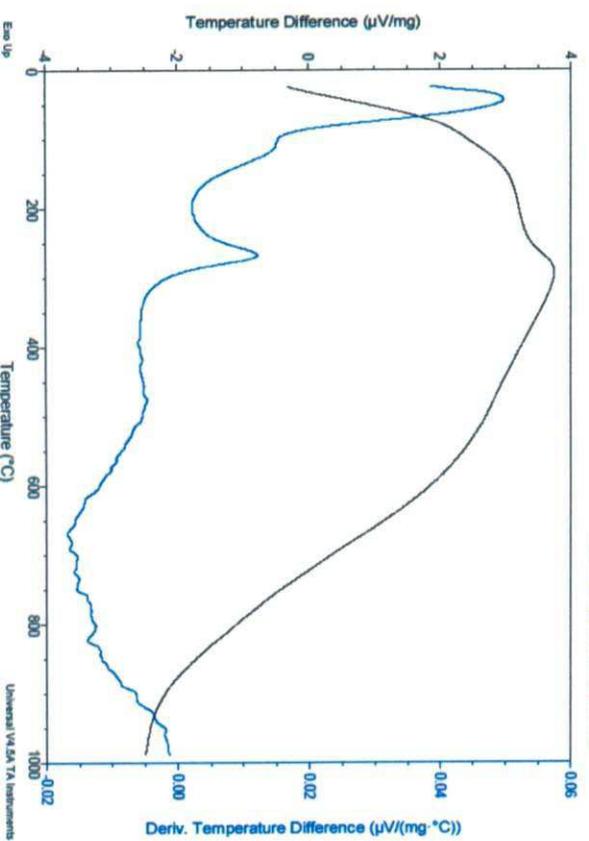
File: C:\TANData\SDT\dauch\901101_r15_001
Operator: Pablo
Run Date: 14-May-2013 12:05
Instrument: SDT 6600 V20.9 Build 20



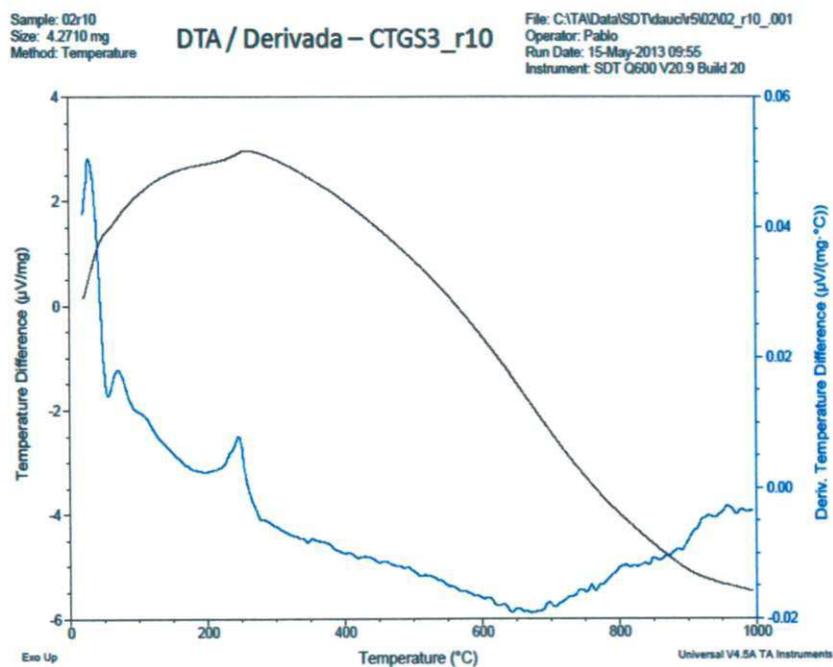
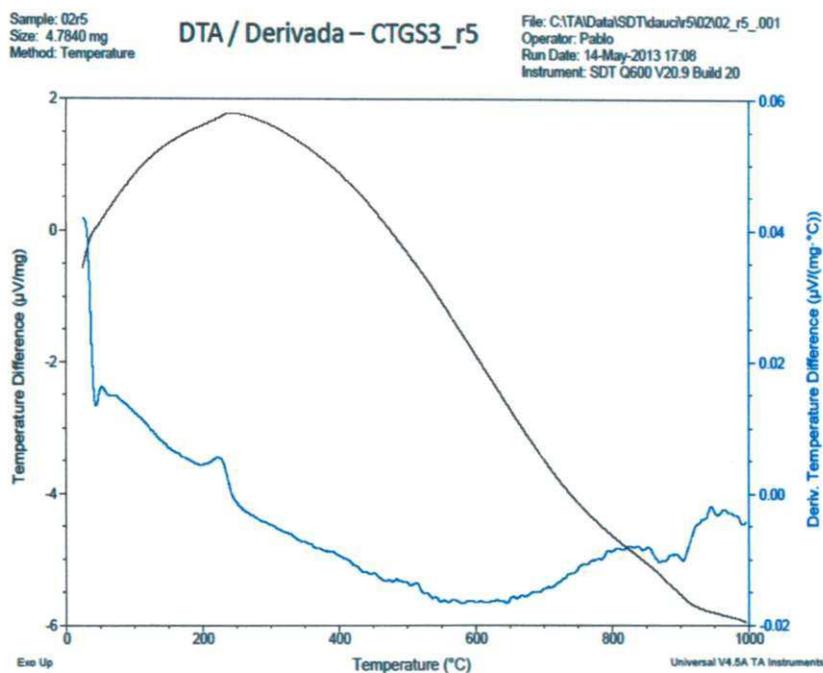
Sample: 01r20
Size: 4.2440 mg
Method: Temperature

DTA / Derivada - CTGS2_r20

File: C:\TANData\SDT\dauch\901101_r20_001
Operator: Pablo
Run Date: 14-May-2013 14:39
Instrument: SDT 6600 V20.9 Build 20



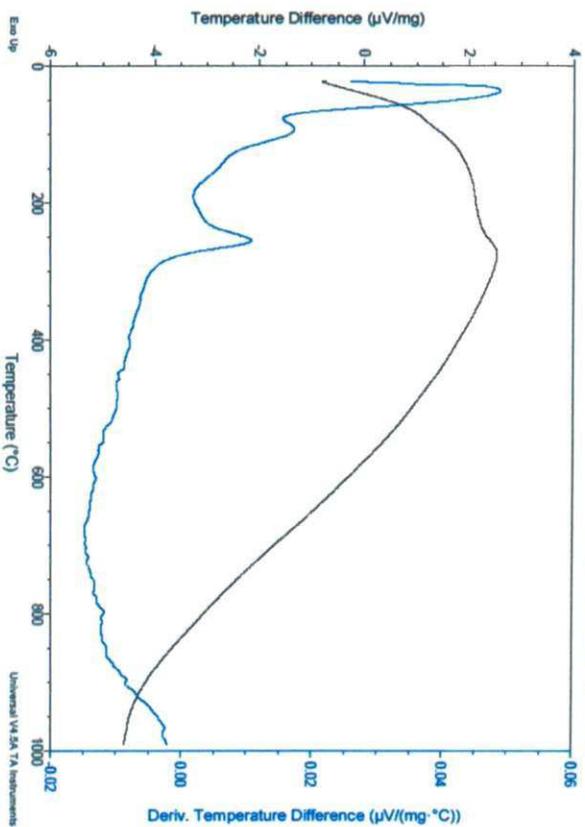
APÊNDICE D – Curvas DTA/DDTA do bio-óleo CTGS3 nas razões de aquecimento de 5(a), 10(b), 15(c) e 20(d) °C min⁻¹ em atmosfera de N₂



Sample: 02715
Size: 4.3340 mg
Method: Temperature

DTA / Derivada - CTGS3_r15

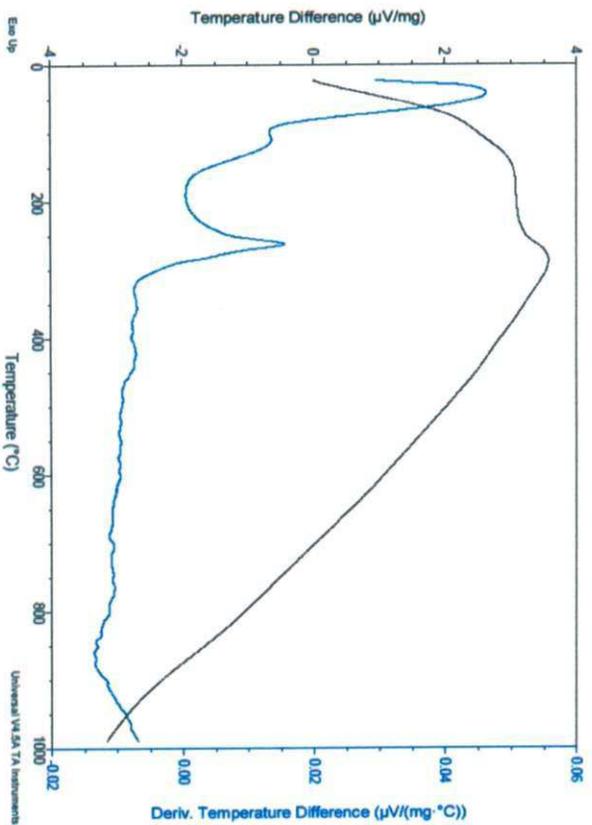
File: C:\TADData\SDT\data\9-0202_02_r15_001
Operator: Pablo
Run Date: 15-May-2013 16:28
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



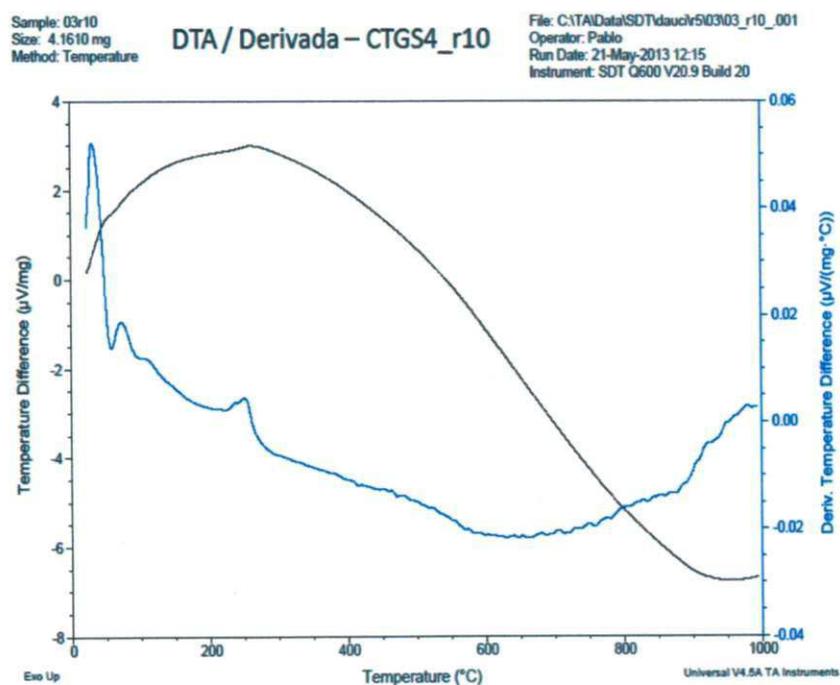
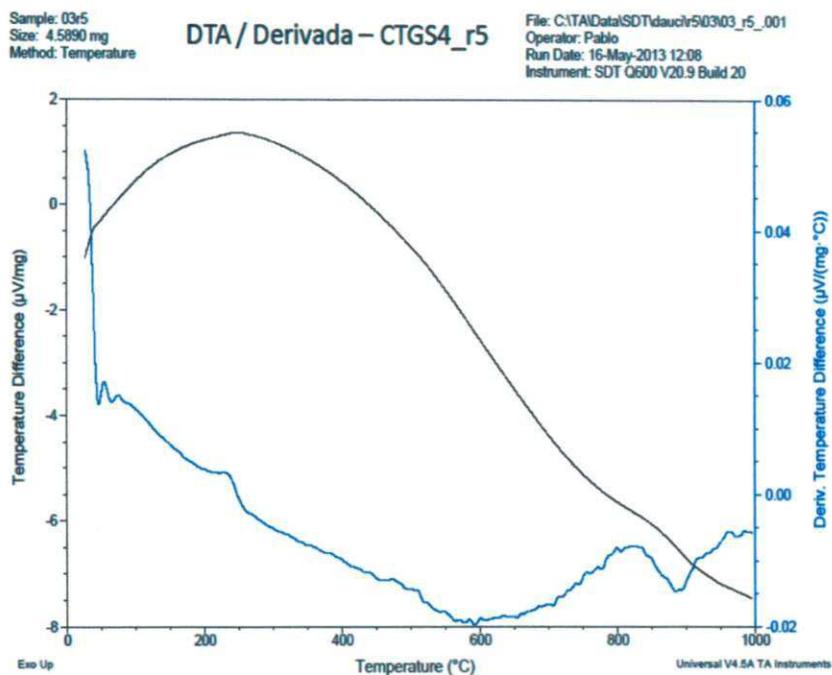
Sample: 02720
Size: 4.5610 mg
Method: Temperature

DTA / Derivada - CTGS3_r20

File: C:\TADData\SDT\data\9-0202_20_001
Operator: Pablo
Run Date: 16-May-2013 09:46
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



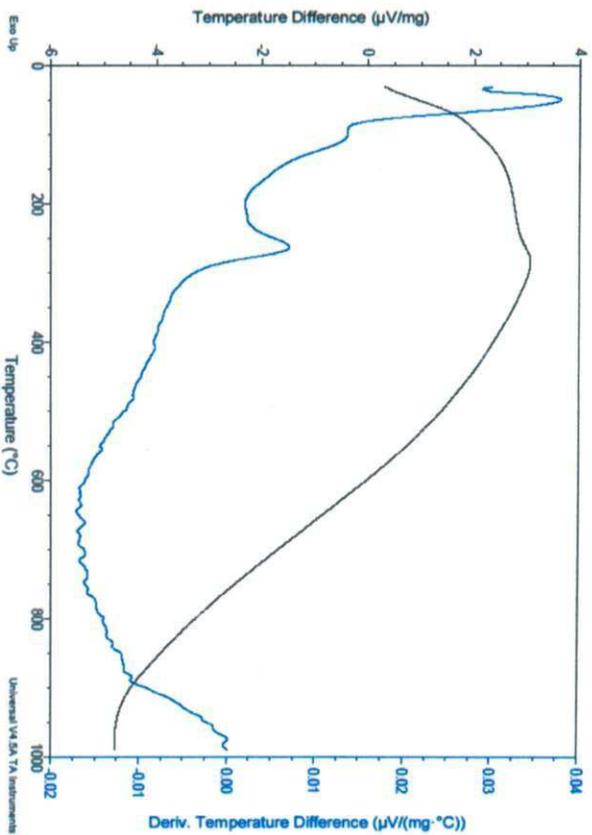
APÊNDICE E – Curvas DTA/DDTA do bio-óleo CTGS4 nas razões de aquecimento de 5(a), 10(b), 15(c) e 20(d) °C min⁻¹ em atmosfera de N₂



Sample: 0315
Size: 4.6450 mg
Method: Temperature

DTA / Derivada - CTGS4_r15

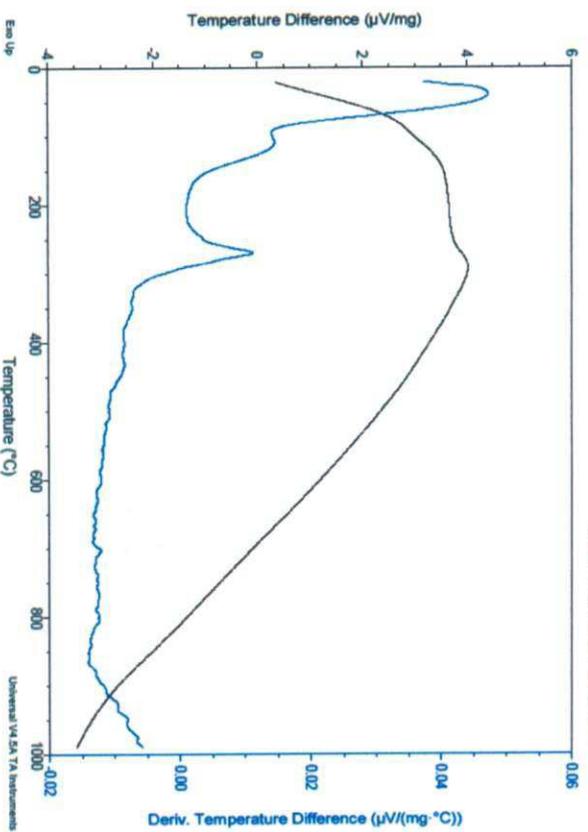
File: C:\TANData\SDT\data\503903_r15_001
Operator: Pablo
Run Date: 22-May-2013 15:02
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



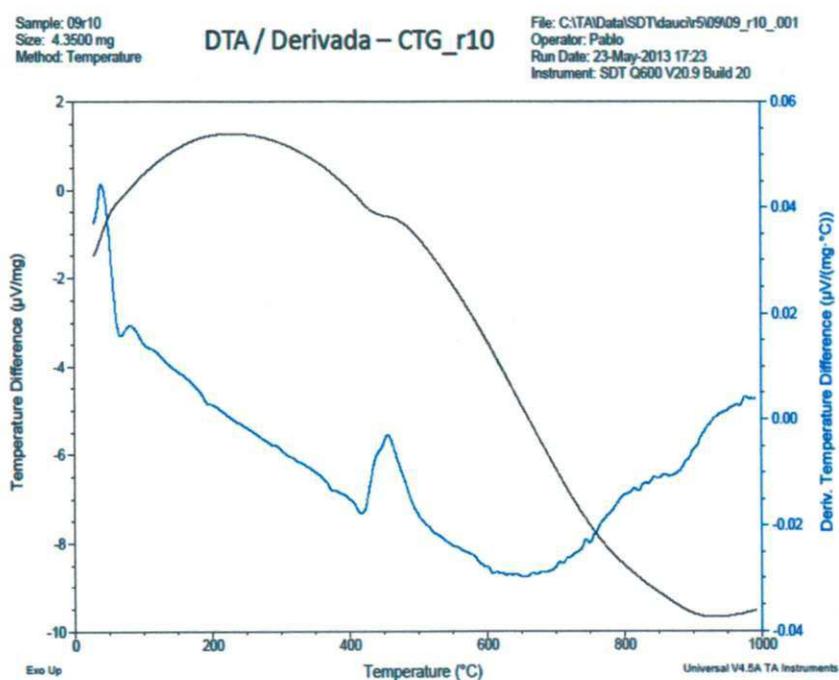
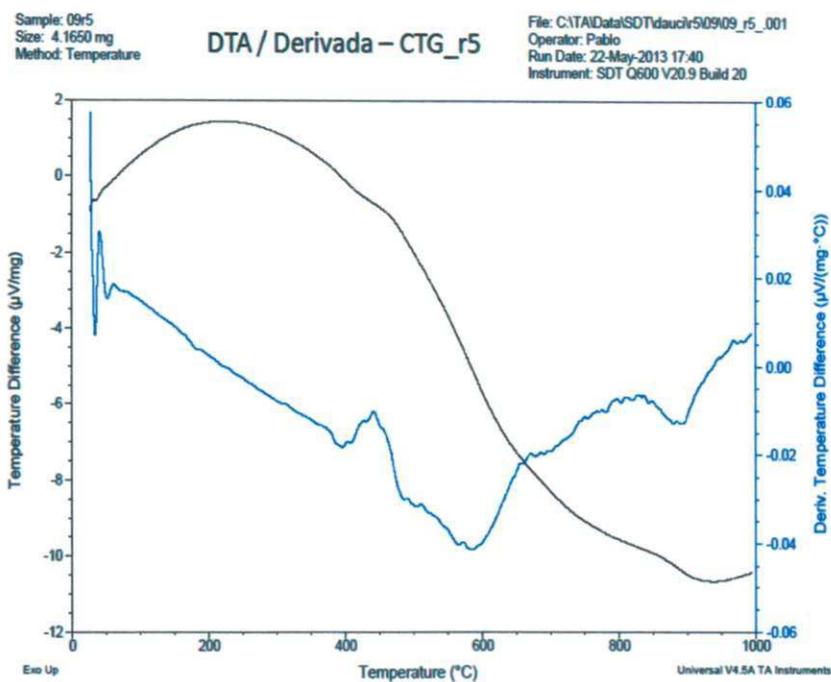
Sample: 0320
Size: 4.6940 mg
Method: Temperature

DTA / Derivada - CTGS4_r20

File: C:\TANData\SDT\data\503903_r20_001
Operator: Pablo
Run Date: 22-May-2013 09:17
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



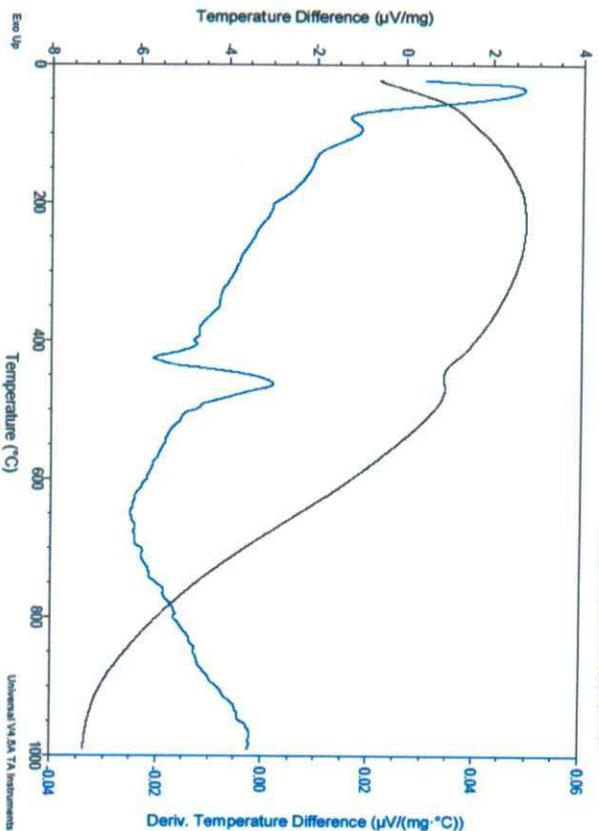
APÊNDICE F – Curvas DTA/DDTA do bio-óleo CTG nas razões de aquecimento de 5(a),
10(b), 15(c) e 20(d) °C min⁻¹ em atmosfera de N₂



Sample: 09-15
Size: 4.4040 mg
Method: Temperature

DTA / Derivada -- CTG_r15

File: C:\TANData\SDT\deauth-50909_r15_001
Operator: Pablo
Run Date: 24-May-2013 11:22
Instrument: SOT 0600 V20.9 Build 20



Sample: 09-20
Size: 4.6200 mg
Method: Temperature

DTA / Derivada -- CTG_r20

File: C:\TANData\SDT\deauth-50909_r20_001
Operator: Pablo
Run Date: 24-May-2013 14:51
Instrument: SOT 0600 V20.9 Build 20

