

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PREPARO DE CATALISADORES ÁCIDOS PARA O CRAQUEAMENTO DO
ÓLEO DE SOJA BRUTO**

Taysa de Souza Braniz

Eng^a Química, UEM, 2013

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Mara Heloisa N. O. Scaliante

Coorientador: Prof. Dr. Oswaldo C. Motta Lima

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá como parte
integrante do requisito para obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Química, área de Catálise,
Cinética e Reatores.

Maringá – PR – Brasil

Agosto de 2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Taysa de Souza Braniz perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 30 de Agosto de 2017.

COMISSÃO JULGADORA



Prof.^a Dr.^a Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

Orientadora



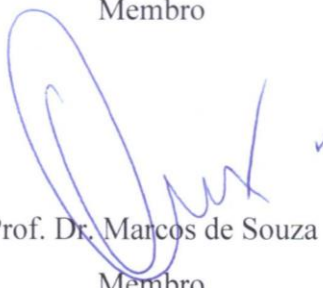
Prof. Dr. Oswaldo C. Motta Lima

Coorientador



Prof.^a Dra. Veronice Slusarski Santana

Membro



Prof. Dr. Marcos de Souza

Membro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

B821p Braniz, Taysa de Souza
Preparo de catalisadores ácidos para o craqueamento do óleo de soja bruto / Taysa de Souza Braniz. -- Maringá, 2017.
136 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante.
Coorientador: Prof. Dr. Oswaldo C. Motta Lima.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

1. Hidrocraqueamento. 2. Óleo de soja - Craqueamento. 3. Zeólitas ZSM-5. 4. Zeólitas NaY. 5. Pentóxido de nióbio. 6. Óxido de magnésio. I. Scaliante, Mara Heloisa Neves Olsen, orient. II. Lima, Oswaldo C. Motta Lima, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed.660.2995

ECSL-1202/9

A minha mãe Lourdes de Souza Braniz, a meu pai Orlando Braniz e a toda minha família que me apoiaram e me incentivaram.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Lourdes, meu pai Orlando e minha irmã Ariane pelos ensinamentos e pelo exemplo de amor e dedicação em tudo o que fazem.

Meus sinceros agradecimentos à professora Mara que me recebeu de braços abertos e por confiar este trabalho a mim. Obrigada pela oportunidade, orientação, dedicação, confiança e amizade, essencial para a realização deste trabalho.

À Comcap pelas análises de MEV, DRX e cromatografia gasosa.

Aos amigos Renata Corrêa Vicentino e Gimerson Weigert Subtil por toda amizade e sugestões durante o decorrer desses dois anos, com certeza com vocês ao meu lado essa caminhada se tornou mais fácil e agradável.

Aos companheiros de laboratório Patrícia e Fernando por toda ajuda e conhecimento compartilhado.

Aos amigos panteras do DEQ por todos os momentos de descontração e risadas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa fornecida.

“É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar. É melhor tentar, ainda que em vão que sentar-se, fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias frios em casa me esconder. Prefiro ser feliz embora louco, que em conformidade viver...”

Martin Luther King

PREPARO DE CATALISADORES ÁCIDOS PARA O CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE SOJA BRUTO

AUTOR: TAYSA DE SOUZA BRANIZ

ORIENTADOR: MARA HELOISA NEVES OLSEN SCALIANTE

CO-ORIENTADOR: OSWALDO C. MOTTA LIMA

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 30 de Agosto de 2017.

RESUMO

Devido ao aumento populacional e à rápida industrialização, ocorreu um aumento significativo no uso de derivados de petróleo. Na mesma rapidez que se deu o uso de combustíveis fósseis, aumentou também o conhecimento sobre os impactos ambientais que os mesmos causavam, como por exemplo, o aquecimento global e as chuvas ácidas. Além da questão ambiental, esses combustíveis são limitados e com previsão de esgotamento, desta forma a busca por fontes alternativas de energia é extremamente importante. Não importa qual a saída adotada, ela necessariamente terá que aumentar a participação das fontes renováveis e ambientalmente limpas. Como uma das alternativas, surge o craqueamento catalítico como uma alternativa à utilização do petróleo e seus derivados através da obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais. O presente trabalho teve como finalidade o hidrocraqueamento do óleo de soja utilizando zeólitas ZSM-5 e NaY nas suas formas puras, trocadas com amônia e também impregnada com MgO e Nb₂O₅. Os catalisadores foram caracterizados por meio da difração de raios X, análise textural, dessorção à temperatura programada, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectrometria de absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura. Os testes catalíticos iniciaram-se com ativação do catalisador a uma temperatura de 450°C com fluxo de nitrogênio a 42 mL / min. Após a ativação, a reação foi conduzida com fluxo de hidrogênio a 42 mL / min. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa, acoplada à espectroscopia de massa, e identificados utilizando a biblioteca do equipamento, bem como por injeção de padrões. Todos os catalisadores apresentaram

elevada seletividade a hidrocarbonetos, sendo o catalisador NaY/MgO o que produziu maior quantidade de produto gasoso nos primeiros 30 minutos de reação, devido a sua elevada acidez total. De uma forma geral, os catalisadores que partiram da zeólita ZSM-5 produziram em relação aos da zeólita NaY maior quantidade de hidrocarbonetos gasosos e hidrocarbonetos líquidos pesados, sendo o primeiro devido à quantidade de sítios ácidos fortes presentes e o último, devido à capacidade de aromatização dessa zeólita.

Palavras chave: Zeólita; catalisador; óleo; ZSM-5; NaY; Hidrocraqueamento

PREPARATION OF ACID CATALYSTS FOR CRACKING OF CRUDE SOYBEAN OIL

AUTHOR: TAYSA DE SOUZA BRANIZ

SUPERVISOR: MARA HELOISA NEVES OLSEN SCALIANTE

CO-SUPERVISOR: OSWALDO C. MOTTA LIMA

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented in August 30rd 2017.

ABSTRACT

Due to population growth and rapid industrialization there has been a significant increase in the use of petroleum derivatives. As fast as the use of fossil fuels, knowledge about the environmental impacts they caused, such as global warming and acid rain, also increased. In addition to the environmental issue, these fuels are limited and expected to deplete, so the search for alternative sources of energy is extremely important. No matter what the output is, it will necessarily have to increase the share of renewable and environmentally clean sources. As one of the alternatives, catalytic cracking appears as an alternative to the use of petroleum and its derivatives by obtaining biofuels from vegetable oils. The aim of the present work was the hydrocracking of soybean oil using ZSM-5 and NaY zeolites in their pure forms, exchanged with ammonia and also impregnated with MgO and Nb₂O₅. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, textural analysis, desorption at programmed temperature, infrared spectroscopy, atomic absorption spectrometry and scanning electron microscopy. The catalytic tests were initiated with activation of the catalyst at a temperature of 450 ° C with nitrogen flow at 42 mL / min. After activation the reaction was conducted with hydrogen flow at 42 mL / min. The products were analyzed by gas chromatography, coupled to mass spectroscopy, and identified through the equipment library, as well as by pattern injection. All the catalysts showed high selectivity to hydrocarbons, and the NaY / MgO catalyst produced the highest amount of gaseous product in the first 30 minutes of reaction due to its high total acidity. In general, catalysts from the ZSM-5 zeolite produced a larger amount of gaseous

hydrocarbons and heavy liquid hydrocarbons than the NaY zeolite, the first being due to the number of strong acid sites present and the last due to the aromatization capacity of this zeolite.

Keywords: Zeolite; catalyst; oil; ZSM-5; NaY; Hydrocracking

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
CAPITULO I	18
1 INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO II	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 COMBUSTÍVEIS FOSSEIS	20
2.1.1 <i>Histórico</i>	20
2.1.2 <i>Composição</i>	21
2.1.3 <i>Origem</i>	23
2.1.4 <i>Questão ambiental</i>	23
2.1.5 <i>Fontes alternativas</i>	24
2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS	24
2.3 TÉCNICAS PARA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	27
2.3.1 <i>Transesterificação</i>	27
2.3.2 <i>Esterificação</i>	29
2.3.3 <i>Craqueamento</i>	30
2.3.3.1 <i>Craqueamento térmico</i>	31
2.3.3.2 <i>Craqueamento catalítico</i>	33
2.3.3.3 <i>Hidrocraqueamento</i>	34
2.4 ZEÓLITAS	36
2.4.1 <i>Estrutura das zeólitas</i>	37
2.4.2 <i>Aplicação das zeólitas</i>	38
2.4.3 <i>Zeólita ZSM-5</i>	39
2.4.4 <i>Zeólita Y</i>	45
2.5 ÓXIDOS	47
2.5.1 <i>Magnésio</i>	47
2.5.1.1 <i>Histórico</i>	47
2.5.1.2 <i>Características e propriedades</i>	48
2.5.1.3 <i>Utilização Industrial</i>	48
2.5.1.4 <i>Propriedades na catálise</i>	49

2.5.2 <i>Nióbio</i>	50
2.5.2.1 Histórico.....	50
2.5.2.2 Características e propriedades.....	51
2.5.2.3 Utilização Industrial.....	51
2.6. ÓLEO VEGETAL.....	53
2.7 CRAQUEAMENTO DO ÓLEO VEGETAL.....	56
2.7.1 <i>Craqueamento térmico</i>	57
2.7.2 <i>Craqueamento catalítico</i>	61
2.7.3 <i>Hidrocraqueamento</i>	66
2.8 TROCA IÔNICA.....	67
CAPÍTULO III	70
3 MATERIAIS E MÉTODOS	70
3.1 MATERIAIS.....	70
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	70
3.2.1 <i>Metodologia de Impregnação</i>	71
3.2.2 <i>Metodologia de Troca Iônica</i>	71
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	72
3.3.1 <i>Análise Textural</i>	72
3.3.2 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	73
3.3.3 <i>Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP-NH₃)</i>	73
3.3.4 <i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i>	74
3.3.5 <i>Espectrometria de Absorção Atômica</i>	74
3.3.6 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	75
3.3.7 <i>Granulometria</i>	75
3.4 TESTES CATALÍTICOS.....	75
3.5 ANÁLISE DO PRODUTO.....	76
CAPÍTULO IV	78
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	78
4.2 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-NH ₃)... ..	80
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	83
4.4 ANÁLISE TEXTURAL.....	85
4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	90
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	94

4.7 TESTES CATALÍTICOS	98
4.7.1 Zeólita ZSM-5	98
4.7.1.1 Hidrocraqueamento da zeólita ZSM-5 e HZSM-5	99
4.7.1.2 Hidrocraqueamento da zeólita ZSM-5/Nb ₂ O ₅ e ZSM-5/MgO.....	101
4.7.1.3 Hidrocraqueamento da zeólita HZSM-5/Nb ₂ O ₅ e HZSM-5/MgO	106
4.7.2 Zeólita NaY	108
4.7.2.1 Hidrocraqueamento da zeólita NaY e HY.....	109
4.7.2.2 Hidrocraqueamento da zeólita NaY/Nb ₂ O ₅ e NaY/MgO.....	110
4.7.2.3 Hidrocraqueamento da zeólita HY/Nb ₂ O ₅ e HY/MgO.....	112
4.7.3 Comparação entre todos os catalisadores.....	114
CAPITULO V	118
5 CONCLUSÃO	118
6 REFERENCIAS	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas no processo de transesterificação de triaciglicerídeos.	28
Figura 2 - Reação de esterificação de ácidos graxos.	29
Figura 3 - Mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácidos de Brønsted.	30
Figura 4 - Esquema simplificado de uma unidade de pirólise.	32
Figura 5 - Processos de hidrocraqueamento em duas etapas.	36
Figura 6 - Processos de Hidrocraqueamento em série.	36
Figura 7 - Estrutura da zeólita. a) Tetraedro com átomo de Si no centro e átomos de oxigênio nos vértices; b) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si; c) Átomo divalente para balancear a carga entre Al e Si em uma cadeia múltipla de tetraedro.	38
Figura 8 - Etapas da construção da zeólita ZSM-5; a) Tetraédro T-O ₄ (T=Si, Al); b) Complexo do tipo (5-1); c) Unidade de Construção Secundária (UCS).	41
Figura 9 - Unidades de construção da zeólita ZSM-5.	42
Figura 10 - Estrutura do sistema de poros da ZSM-5.	42
Figura 11 - Estrutura cristalina da ZSM-5 a) Canais retos ao longo da direção [010]; b) Canais sinusoidais ao longo da direção [100].	43
Figura 12 - Micrografia eletrônica dos cristais da ZSM-5; a) Pastilhas de 2 x 2 x 1 nm; b) Pastilhas de 80 x 10 x 10 nm.	43
Figura 13 - Padrão de difração de raios-X elaborado para a ZSM-5 calcinada.	44
Figura 14 – Unidades estruturais. a) Gaiola de sodalita; b) DR6; c) Cavidade Maior; d) DR4 ou cubo.	45
Figura 15 - Estrutura da zeólita Y.	46
Figura 16 - Padrão de difração de raios-x elaborado para a NaY.	46
Figura 17 - Estrutura cristalina Nb ₂ O ₅	50
Figura 18 - Representação de uma molécula de triglicerídeos.	54
Figura 19 - Reação do craqueamento primário.	57
Figura 20 - Rotas para a degradação dos ácidos formados no craqueamento secundario. A = descarboxilação e B = descarbonilação.	57
Figura 21 - Hidrocraqueamento de hidrocarbonetos.	66
Figura 22 - Modificação da zeólita por meio do íon amônio.	69
Figura 23 - Conversão dos centros ácidos de Brønsted.	69

Figura 24 - Esquema experimental do Módulo de hidrocraqueamento.	76
Figura 25 - Perfil de dessorção da amonia (a) zeólita ZSM-5 e HZSM-5, (b) zeólita NaY e HY.....	81
Figura 26 - Perfil de dessorção da amonia (a) zeólita ZSM-5, ZSM-5/Nb ₂ O ₅ e ZSM-5/MgO; (b) zeólita NaY, NaY/Nb ₂ O ₅ e NaY/MgO.....	82
Figura 27 - Perfil de dessorção da amonia para zeólita HY, HY/Nb ₂ O ₅ e HY/MgO.....	82
Figura 28 - (a) DRX da zeólita NaY e da sua forma protonada impregnada com MgO; (b) DRX da zeólita ZSM-5 e da sua forma protonada impregnada com MgO.	84
Figura 29 - (a) DRX da zeólita NaY e da sua forma protonada impregnada com Nb ₂ O ₅ ; (b) DRX da zeólita ZSM-5 e da sua forma protonada impregnada com Nb ₂ O ₅	85
Figura 30 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os catalisadores (a) ZSM-5, (b)HZSM-5, (c) ZSM-5/Nb ₂ O ₅ , (d) HZSM-5/Nb ₂ O ₅ , (e) ZSM-5/MgO, (f) HZSM-5/MgO.	86
Figura 31 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os catalisadores (a) NaY, (b)HY, (c) NaY/Nb ₂ O ₅ , (d) HY/Nb ₂ O ₅ , (e) NaY/MgO, (f) HY/MgO.	87
Figura 32 - Espectro de IR para zeólita ZSM-5.	91
Figura 33 - Espectro de IR para os catalisadores cujo precursor é a zeólita ZSM-5.....	92
Figura 34 - Espectro de IR para zeólita NaY.	93
Figura 35 - Espectro de IR para os catalisadores cujo precursor é a zeólita NaY.....	94
Figura 36 - Micrografias das zeólitas (a) ZSM-5, (b) HZSM-5, (c) ZSM-5/Nb ₂ O ₅ , (d) HZSM-5/Nb ₂ O ₅ , (e) ZSM-5/MgO, (f) HZSM-5/MgO.....	95
Figura 37 - Micrografias das zeólitas (a) NaY, (b) HY, (c) NaY/Nb ₂ O ₅ , (d) HY/Nb ₂ O ₅ , (e) NaY/MgO, (f) HY/MgO.....	97
Figura 38 - Distribuição dos produtos das zeólitas ZSM-5/Nb ₂ O ₅	105
Figura 39 - Distribuição dos produtos das zeólitas ZSM-5/MgO.	106
Figura 40 - Distribuição dos produtos das zeólitas HZSM-5/Nb ₂ O ₅	108
Figura 41 - Distribuição dos produtos das zeólitas HZSM-5/MgO.	108
Figura 42 - Distribuição dos produtos das zeólitas NaY/Nb ₂ O ₅	111
Figura 43 - Distribuição dos produtos das zeólitas NaY/MgO.	112
Figura 44 - Distribuição dos produtos das zeólitas HY/Nb ₂ O ₅	113
Figura 45 - Distribuição dos produtos das zeólitas HY/MgO.	114
Figura 46 - Comparação entre as zeólitas que continham ZSM-5 nos primeiros 30 min. ...	115
Figura 47 - Comparação entre as zeólitas que continham NaY nos primeiros 30 min.	116
Figura 48 - Comparação entre as zeólitas que continham ZSM-5 nos últimos 30 min.	116

Figura 49 - Comparação entre as zeólitas que continham NaY nos últimos 30 min. 117

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Análise elementar do óleo cru típico (% em peso).....	21
Tabela 2 - Frações típicas do petróleo.	22
Tabela 3 - Características dos hidrocarbonetos encontrados no petróleo.....	22
Tabela 4 - Reações que ocorrem durante o craqueamento catalítico.....	34
Tabela 5 - Aplicações das zeólitas.....	39
Tabela 6 - Principais Picos de Difração de Raios-X para o padrão ZSM-5.	44
Tabela 7 - Principais Picos de Difração de Raios-X para o padrão NaY.	47
Tabela 8 - Propriedades do elemento químico magnésio	48
Tabela 9 - Propriedades do Nióbio.	51
Tabela 10 - Principais utilizações do nióbio.....	52
Tabela 11 - Oleaginosas e suas respectivas porcentagens em óleo.	54
Tabela 12 - Fórmulas químicas e nomenclatura dos ácidos graxos mais comuns.	55
Tabela 13 - Composição química em ácidos graxos de óleos e gorduras.	56
Tabela 14 - Resistência ácida das zeólitas.....	69
Tabela 15 - Catalisadores utilizados e seus respectivos tratamento.	71
Tabela 16 - Teor de óxido Magnésio incorporado nas amostras.....	78
Tabela 17 - Razão Si/Al _{bulk} das amostras.	79
Tabela 18 - Acidez dos catalisadores zeolíticos e picos de temperatura.	81
Tabela 19 - Propriedades texturais da zeólita ZSM-5 e suas formas protonada e impregnada com Nb ₂ O ₅ e MgO.....	89
Tabela 20 - Propriedades texturais da zeólita NaY e suas formas protonada e impregnada com Nb ₂ O ₅ e MgO.....	90
Tabela 21 - Bandas de absorção da zeólita ZSM-5.	92
Tabela 22 - Bandas de absorção da zeólita NaY.	93
Tabela 23 - Distribuição dos produtos do hidrocraqueamento utilizando os catalisadores a partir da zeólita ZSM-5.....	102
Tabela 24 - Distribuição dos produtos do hidrocraqueamento utilizando os catalisadores a partir da zeólita NaY.....	103

CAPITULO I

1 INTRODUÇÃO

Com o surgimento das indústrias, os gases provenientes do efeito estufa aumentaram, fazendo com que a temperatura do planeta aumentasse excessivamente. Este aumento é principalmente causado pelo uso insustentável dos combustíveis fósseis, ocasionando mudança no clima da terra, resultando em alterações na intensidade e na distribuição das chuvas, elevação do nível dos oceanos e um crescente aumento na frequência e intensidade de fenômenos climáticos extremos (Escobar *et al.*, 2009).

Existem muitos esforços ao redor do mundo para achar uma solução na produção dos gases do efeito estufa. Alguns pesquisadores estão estudando o uso de fontes renováveis de energia, sendo destaque a utilização de biocombustíveis em substituição ou adição aos combustíveis de origem fóssil (Bajpai *et al.*, 2009). O Brasil apresenta grande potencial para o aproveitamento de biomassas, por ter uma intensa radiação solar além de sua elevada diversidade de culturas agrícolas. Atualmente a principal matéria prima para produção de óleos vegetais é a soja (Emori *et al.*, 2017).

Por mais que os óleos vegetais sejam uma alternativa de combustível promissor é necessário que eles passem por um tratamento antes de serem utilizados nos motores. Os tratamentos mais comuns para converter o óleo vegetal em biocombustíveis são a esterificação/transesterificação, pirólise e o craqueamento catalítico. A transesterificação é quando um álcool de cadeia curta reage com o óleo para formar ésteres e glicerol (Li *et al.*, 2009) e o seu custo de produção é o principal obstáculo, o que limita a comercialização desse método. A pirólise é geralmente usada para converter óleo vegetal em biocombustível a alta temperatura e alta pressão, tendo um custo relativamente alto e o rendimento de biocombustíveis é relativamente baixo devido ao excesso de fragmentação. O craqueamento catalítico é um método simples e econômico que produz querosene, gasolina e diesel, o que torna o produto compatível com infra-estruturas disponíveis, sendo que durante o processo os átomos de oxigênio podem ser removidos sob a forma de H₂O e CO₂ (Zhao *et al.*, 2015).

O uso de catalisadores para conversão do óleo vegetal resulta em menores requisitos de temperatura, maior taxa de conversão, menos tempo de residência e melhor qualidade

do produto derivado (Ong e Bhatia, 2010). Os catalisadores utilizados principalmente incluem óxidos metálicos, zeólitas, alumina ativada e carbonato de sódio.

As zeólitas são muito usadas devido à presença de maior acidez, atividade e seletividade, tornando-as superiores aos de outros catalisadores amorfos de sílica-alumina, proporcionando maior capacidade de fragmentação das moléculas (Sadrameli e Green, 2007). A zeólita ZSM-5 é um catalisador utilizado para uma variedade de reações, como craqueamento, aromatização, isomerização de hidrocarbonetos e alquilação. Seu diferencial para as outras zeólitas é devido à sua seletividade estrutural, propriedades da troca iônica e estrutura porosa específica (Bellussi e Pollesel, 2005). Porém, a zeólita mundialmente mais utilizada, principalmente para reações catalíticas é a zeólita Y (Anis e Hashaukeh, 2016) e sua aplicação primária tem sido o craqueamento catalítico de petróleo (Kim *et al.*, 2009).

Os óxidos metálicos encontram aplicações extensas em vários processos catalíticos devido às suas propriedades únicas, como área de superfície específica alta, forte força e alta concentração de sítios básicos (Refaat, 2011). Essas características dos óxidos metálicos estão relacionadas à estrutura, tipo de ligação entre o metal e oxigênio e a presença de sítios básicos e/ou ácidos. As propriedades catalíticas dos óxidos metálicos resultam da adsorção de reagentes em locais de metais não saturados e/ou átomos de oxigênio, seguido de adição ou eliminação de hidrogênio e/ou oxigênio (Ahmed, 2010). Essas características estruturais dos óxidos metálicos são os principais motivos para utilizá-los como catalisadores (Wang *et al.*, 2012). Esses óxidos metálicos também podem ser usados para modificar as propriedades dos zeólitos tais como sua atividade e seletividade, sendo capazes de acrescentar acidez a zeólita (Li *et al.*, 2015).

Desta forma, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar o uso de catalisadores zeolíticos (ZSM-5 e NaY), alterados pelos métodos de troca iônica com amônia e impregnação com óxido de magnésio e pentóxido de nióbio, no hidrocrackeamento catalítico do óleo de soja bruto.

CAPÍTULO II

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMBUSTÍVEIS FOSSEIS

2.1.1 Histórico

A energia fóssil foi a primeira e mais importante fonte de energia que a humanidade utilizou (Pompelli *et al.*, 2011). Há registro do seu emprego em antigas civilizações, como por exemplo, na antiga Babilônia, onde usavam o betume para calafetação de embarcações e o asfalto para o assentamento dos tijolos. Já, os egípcios a utilizavam para construção de pirâmides e estradas, e também no embalsamento dos mortos. No caso dos romanos e gregos, eles restringiram o seu uso para fins bélicos. Várias outras civilizações antigas também conheciam o petróleo, e cada uma delas o utilizava de maneira distinta para diversos fins (Thomas, 2001). Contudo, sua utilização se intensificou em 1847, quando um comerciante da Pensilvânia (EUA), começou a vender esse petróleo para ser utilizado como lubrificante. Após um tempo, um canadense descobriu que da destilação do petróleo poderia gerar um líquido que viria acabar com a utilização do óleo de baleia pra acender lâmpadas, esse líquido era a querosene (Corrêa, 2003).

Dia 27 de agosto de 1859 ficou conhecido como o início da era do petróleo, pois foi perfurado o primeiro poço de petróleo na Pensilvânia (EUA), com 21,2 metros de profundidade, e dele encheram cerca de 35 barris. Após o ocorrido, rapidamente foram descobertos outros poços nos Estados Unidos (Corrêa, 2003).

No mundo, a década de 60 ficou marcada como a década de abundância de petróleo disponível, e ao longo dos anos com o advento da petroquímica, há uma grande utilização dos seus derivados, e a cada dia centenas de novos compostos são produzidos e introduzidos na nossa rotina, como o plástico, corantes, adesivos, cosméticos, borrachas sintéticas, detergentes, produtos farmacêuticos, explosivos, tintas e solventes. Agora além do petróleo produzir combustíveis, ele é um item imprescindível no nosso dia – dia (Thomas, 2001; ANEEL, 2008).

2.1.2 Composição

O nome petróleo vem do latim, que tem como significado óleo de rocha (*petra* = rocha e *oleum* = óleo). Esse nome é dado a misturas de hidrocarbonetos, que dependendo da temperatura e pressão que são submetidos, podem estar no estado sólido, líquido ou gasoso. Ele pode estar em uma única fase, ou aparecer em um equilíbrio de fases, contendo mais de uma (Rosa *et al.*, 2006).

O petróleo no estado líquido é uma substância menos densa que a água, com um cheiro característico, oleoso e inflamável. Algumas outras características se diferem dependendo de qual reservatório ele foi encontrado. Ele pode ser bastante claro, com baixa densidade, baixa viscosidade e liberar bastante gás, outros podem ser preto, denso, viscoso e liberar praticamente nada de gás. Porém, todos apresentam a análise do óleo cru dentro da faixa apresentada na Tabela 1. Independente de suas características, ele é uma mistura de centenas de componentes químicos, e separar todos esses componentes é quase impossível. Normalmente, o petróleo é separado de acordo com faixa de temperatura conforme disposto na Tabela 2 (Thomas, 2001).

Tabela 1 - Análise elementar do óleo cru típico (% em peso).

Hidrogênio	11 – 14 %
Carbono	83 – 87 %
Enxofre	0,06 – 8 %
Nitrogênio	0,11 – 1,7 %
Oxigênio	0,1 – 2%
Metais	Até 0,3 %

Fonte: Thomas (2001).

Sabe-se que os principais constituintes do petróleo são os hidrocarbonetos devido à alta porcentagem de carbono e hidrogênio na análise do óleo cru. Eles podem ser classificados como hidrocarbonetos saturados, insaturados ou aromáticos. Os hidrocarbonetos saturados, também chamados de alcanos ou parafinas, são constituídos de átomos de carbonos ligados ao número máximo de hidrogênio, podendo formar cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, sendo que ele possui apenas ligações simples. Já os hidrocarbonetos insaturados, denominado também de olefinas, tem que apresentar no

mínimo uma ligação dupla ou tripla entre os carbonos, e por possuir um grupo reativo são dificilmente preservados na natureza. Os hidrocarbonetos aromáticos, também chamados de arenos, apresentam pelo menos um anel benzênico na sua cadeia. A Tabela 3 apresenta as características dos hidrocarbonetos encontrados no petróleo (Thomas, 2001).

Tabela 2 - Frações típicas do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	-	C1 – C2	Gás combustível.
Gás Liquefeito de petróleo - GLP	Até 40	C3 – C4	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 – 175	C5 – C10	Combustível de automóvel, solvente.
Querosene	175 – 235	C11 – C12	Iluminação, combustível de avião e jato.
Gasóleo leve	235 – 305	C13 – C17	Diesel, fornos.
Gasóleo Pesado	305 – 400	C18 – C25	Combustível, matéria-prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400 – 510	C26 – C38	Óleos, lubrificantes.
Resíduos	Acima de 510	C38+	Asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: Thomas (2001).

Tabela 3 - Características dos hidrocarbonetos encontrados no petróleo.

	Parafinas normais	Parafinas ramificadas	Olefinas	Parafinas cíclicas (naftênicos)	Aromáticos
Densidade	Baixa	Baixa	Baixa	Média	Alta
Gasolina	Ruim	Boa	Boa	Média	Muito boa
Diesel	Bom	Médio	Médio	Médio	Ruim
Lubrificantes	Ótimo	Bom	Médio	Médio	Ruim
Resistente á oxidação	Boa	Boa	Má	Boa	Má

Fonte: Thomas (2001).

2.1.3 Origem

Sua origem vem da decomposição da matéria orgânica armazenada em sedimentos que se desloca pelos aquíferos e fica retido em reservatórios. Seu deslocamento é igual ao da água subterrânea. Quando o óleo e o gás são expulsos de onde foram formados, os folhelhos, eles entram em um corpo de arenito ou calcário, assim eles podem se locomover mais facilmente, tendo que os calcários e arenitos são mais permeáveis do que os folhelhos. A água por sua vez entra nos minerais de quartzo e carbonatos, pois sua atração é mais forte que a do óleo e esses minerais. Sabendo que a água e o óleo não se misturam e o óleo é mais leve que a água, logo ele tende a subir, separando-se da água, e quando ele encontra uma armadilha, ou trapa, ele começa a acumular e formar o petróleo (Corrêa, 2003).

2.1.4 Questão ambiental

O cenário mundial está se alterando rapidamente, em virtude das três preocupações da humanidade: economia global, meio ambiente e energia. Por mais que não pareça, essas três causas estão interligadas. As duas últimas são de mais fácil associação devido ao efeito estufa e ao aquecimento global, ligados ao uso de combustíveis fósseis. Quanto à economia, só o tempo dirá quais foram os efeitos permanentes sobre o setor energético e sobre o meio ambiente (Vichi e Mansor, 2009).

O século XX ficou marcado pelo uso intenso de derivados de petróleo, principalmente gasolina e diesel, por causa da rápida industrialização e pelo aumento no número de veículos. Na mesma rapidez que se deu o uso de combustíveis fósseis, aumentou também o conhecimento sobre os impactos ambientais que os mesmos causavam (Ribeiro, 2003).

Um dos gases gerados na combustão dos derivados de petróleo é o dióxido de carbono (CO_2), que também é um dos causadores do efeito estufa. Sabe-se que a terra é cercada por uma camada de gás que dificulta a saída do calor absorvido na terra de volta para o espaço. O carbono proveniente da queima desses combustíveis tende a se acumular nessa camada por até cerca de 100 anos e dificulta demais essa saída do calor contribuindo para o aumento da temperatura do planeta. Além do dióxido de carbono (CO_2), a queima de combustíveis fósseis pode produzir o monóxido de carbono (CO), os óxidos de

nitrogênio (NO_x) e de enxofre (SO_x), sendo os dois últimos os formadores das chuvas ácidas (Ribeiro, 2003; IPCC, 2013; Songolzadeh *et al.*, 2014).

A preocupação gerada sobre a questão ambiental ligada ao uso de combustíveis fósseis faz com que haja uma busca por soluções que atendam tanto a necessidade de mobilidade quanto a qualidade de vida (Ribeiro, 2003).

2.1.5 Fontes alternativas

A busca por fontes alternativas de energia é extremamente importante (Ferrari *et al.*, 2005), pois, a rápida industrialização e o crescimento da população aumentaram significativamente a demanda por combustíveis fósseis (Yigezu e Muthukumar, 2014) que são limitados e com previsão de esgotamento.

Não importa qual a saída adotada, ela necessariamente terá que aumentar a participação das fontes renováveis e ambientalmente limpas. Neste contexto, o Brasil se destaca, pois possui uma matriz energética com cerca de 46% renovável, comparada à média mundial de 12% (Vichi e Mansor, 2009).

Entre as fontes de energia renováveis possíveis para a substituição dos derivados de petróleo, há centrais hidrelétricas, energias solar, energia eólica, hidrogênio (células a combustível), energia solar fotovoltaica baseada em semicondutores diferentes do silício (Vichi e Mansor, 2009) e também tem os biocombustíveis que podem ser gerados a partir dos mais variados tipos de matéria-prima, como a cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, biomassa de florestas e outras fontes de matéria orgânica (Nass *et al.*, 2007), incluindo as microalgas (Chisti, 2007). Elas podem ser utilizadas tanto isoladas quanto adicionadas a combustíveis convencionais (Pompelli *et al.*, 2011).

2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

As crises energéticas têm sido observadas em muitos países ao longo da última década devido à maior procura e preços de energia (Chanthawong *et al.*, 2016). O uso generalizado de combustíveis fósseis levou à poluição, às mudanças climáticas globais e aos efeitos prejudiciais para a saúde de muitos organismos (Johnson *et al.*, 2016). Por consequência desses problemas, melhorar a segurança energética e reduzir os impactos ambientais tornam-se objetivos primordiais que obrigam os governos a procurar alternativas aos combustíveis petrolíferos (Chang *et al.*, 2017).

Ao longo das últimas décadas, surgiram vários candidatos a combustíveis, como gás de petróleo liquefeito (GPL), gás natural comprimido (GNC) e eletricidade para veículos elétricos (EVs). As alternativas aos combustíveis acima têm alguns benefícios sobre o petróleo, mas eles também mostram uma série de inconvenientes que reduzem a sua capacidade de capturar a quota de mercado. Por exemplo, todos eles exigem modificações significativas do veículo e uma nova infraestrutura de abastecimento. Como resultado, exceto em alguns lugares, tanto fabricantes de automóveis e fornecedores de combustíveis não estão dispostos a fazer investimentos substanciais em um mercado tão incerto. Em contraste, os biocombustíveis têm potencial para superar as barreiras tradicionais mencionadas acima. Eles foram considerados opções sustentáveis para reduzir a dependência do petróleo e as emissões de GEE (gases do efeito estufa) no setor de transporte. Além disso, os biocombustíveis poderiam compartilhar a infraestrutura existente com pouca modificação. De fato, muitos países estão implementando o uso de biocombustíveis (Chang *et al.*, 2017).

Os biocombustíveis são materiais combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, derivados diretamente de materiais biológicos e normalmente usados para geração de energia ou automotiva (Murphy, 2008). Existem dois tipos principais de biocombustíveis: biocombustíveis de primeira e segunda geração. Os biocombustíveis de primeira geração são produzidos a partir de culturas agrícolas, que podem ser utilizados pela indústria alimentar e forrageira. Os biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir de biomassa lignocelulósica, como resíduos florestais e agrícolas e culturas florestais de curta rotação e gramíneas perenes. Os biocombustíveis de segunda geração geram menos emissões de gases (GEE) do que os biocombustíveis de primeira geração e quando se utiliza matéria-prima de biomassa residual para a sua produção, não ocorrem alterações no uso da terra. Apesar das vantagens potenciais de sustentabilidade, os combustíveis de segunda geração não têm nenhum incentivo econômico para novos investidores para produzi-los, porque sua produção é mais cara do que a dos biocombustíveis de primeira geração e os combustíveis fósseis. Além disso, a instalação de usinas de biocombustíveis de segunda geração exige a entrada de novos grupos de investidores no mercado, potencialmente levando a uma competição de mercado entre os biocombustíveis de primeira e segunda geração (Hombach *et al.* 2016).

O Brasil é um dos países com ampla experiência na produção de biocombustíveis. Com certeza seu auge foi o Proálcool, implantado em 1975, e seu intuito era a substituição da gasolina pelo etanol. Foi considerado a maior experiência mundial de exploração

comercial de biomassa como fonte energética. Além do etanol, o Brasil também criou em 2005 um programa nacional de produção e uso do biodiesel (Silva e Sakatsume, 2011).

O bioálcool ou etanol é o biocombustível mais utilizado para aplicações de transporte, especialmente no Hemisfério Ocidental, onde supera o biodiesel em importância. O principal produtor global de etanol é o Brasil, que sozinho produz 50% do etanol do mundo. A fonte de todo o etanol brasileiro é o suco da cana-de-açúcar. Nos Estados Unidos, 95% do etanol produzido é proveniente do milho, enquanto países mais temperados como o Canadá produzem etanol a partir de outras culturas menos eficientes, como trigo e cevada. Aproximadamente 40% dos carros no Brasil funcionam com combustível 100% etanol e os outros 60% usam uma mistura de 22% etanol - 78% de gasolina. Muitos brasileiros dependem diretamente do mercado de álcool para seu sustento (Thomas, 2003).

No final do século XIX, com a invenção do motor a combustão, deu início a utilização de óleos e gorduras como combustíveis. Porém, devido à alta disponibilidade do petróleo e seu baixo custo, ele passou a ser o combustível mais usado nesses motores. Com o passar do tempo, a procura de uma maior eficiência, o motor a combustão foi sofrendo alterações, chegando ao ponto onde não era mais possível a utilização desses óleos vegetais *in natura* diretamente (Suarez e Meneghetti, 2007).

Algumas das propriedades dos óleos vegetais, que os tornam atraentes como lubrificantes e combustíveis alternativos ecológicos, incluem alta biodegradabilidade, baixa toxicidade, baixa evaporação (redução do risco de inalação), alto ponto de inflamação (redução do risco de incêndio) e redução de emissões de CO₂, dióxidos de enxofre, fuligem, ou compostos aromáticos. Os óleos vegetais não podem ser utilizados diretamente no funcionamento a longo prazo dos motores diesel. A presença de impurezas naturais e uma alta viscosidade acabam por resultar no entupimento dos injetores e uma redução na eficiência do motor. A conversão dos óleos em seus derivados de éster metílico produz o biodiesel, que pode ser misturado com diesel mineral ou diluído com óleo vegetal não modificado, o qual é adequado para o funcionamento de motores diesel normais (Thomas, 2003).

Além do etanol e do biodiesel, existe outros biocombustíveis, como por exemplo, o bio-óleo, que é o líquido obtido do craqueamento térmico de biomassa composta por materiais lignino-celulósicos ou de qualquer matéria prima ou resíduos de origem orgânica, e que pode ser usado como combustível líquido (Meier e Faix, 1999). Os produtos derivados do craqueamento térmico a base de triglicerídeos, vêm sendo denominados de

"green" diesel, ecodiesel e de biogasolina. Os produtos são obtidos pela craqueamento térmico na presença ou não de catalisador e ausência de oxigênio. Normalmente tem a coloração escura e um cheiro de fumaça característico (Lima *et al.*, 2004). O produto líquido do bio-óleo tem a vantagem de ser um combustível de fácil armazenamento e transportável, e pode servir para gerar vários produtos com um valor agregado maior que os combustíveis fósseis. Ele se mostrou eficiente em motores a diesel, como combustível de caldeiras e em turbinas a gás (Czernik e Bridgwater, 2004).

Através da hidrogenação e do craqueamento catalítico, o biocombustível pode ser melhorado reduzindo seu teor de oxigênio. Como o biocombustível é uma mistura de compostos com propriedades bem parecidas com as dos combustíveis fósseis, através da técnica de destilação é possível obter um resultado parecido com o fracionamento do petróleo. Muitas pesquisas sobre o craqueamento de óleo vegetal vêm sendo relatado na literatura, como uma alternativa ao uso dos combustíveis fósseis e na obtenção de alguns produtos químicos. A tecnologia usada ainda não está inteiramente desenvolvida, porém, o potencial da área é enorme, sendo que o poder calorífero dos óleos é maior que o poder calorífico do etanol tornando possível substituir tanto o óleo diesel, a querosene e a gasolina, ou pelo menos diminuir a quantidade desses produtos usados, com parte de uma mistura (Lima *et al.*, 2004).

2.3 TÉCNICAS PARA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Como alternativa à utilização de petróleo e seus derivados, alguns processos vêm sendo desenvolvidos e serão apresentados a seguir.

2.3.1 Transesterificação

As investigações científicas em torno dos biocombustíveis têm se concentrado na busca de alternativas de torná-los mais competitivos. Uma das técnicas usadas para produção de biocombustível é a transesterificação. A principal vantagem desse processo é a simplicidade da técnica (Suarez *et al.*, 2007). O processo de obtenção de biodiesel por transesterificação envolve a reação de triacilglicerídeos com álcoois de cadeias curtas (metanol ou etanol) em presença de um catalisador, produzindo ácidos graxos (Meneghetti *et al.*, 2013).

A utilização de catalisadores básicos torna difícil a etapa de purificação do biodiesel formado, devido à formação de sabões que inibe a separação dos ésteres de álcool e glicerol e contribui para a formação de uma emulsão durante o passo de lavagem. A utilização dos catalisadores ácidos acaba com essa preocupação, pois, eles evitam a formação desses sabões. Porém, estes sistemas catalíticos geram corrosão e apresentam atividades catalíticas muito menores àquelas analisadas nos sistemas básicos. A atividade de ambos os sistemas, tanto o básico como o ácido, decresce com o aumento da cadeia do álcool, sendo pouco ativos para álcoois de cadeias superiores (Van Gerpen, 2005; Suarez *et al.*, 2007).

A reação de transesterificação ocorre em três reações consecutivas e reversíveis. O triacilglicerídeo é convertido em diacilglicerídeo, em seguida o diacilglicerídeo é convertido em monoacilglicerídeo, e este por último é convertido em glicerol, liberando em cada etapa um mol de éster (Figura 1). A estequiometria da reação requer três mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeo, entretanto, para deslocar o sentido da reação no sentido da formação de produtos é utilizado um excesso do álcool (Srivastava e Prasad, 2000).

Figura 1 - Etapas no processo de transesterificação de triacilglicerídeos.

1. Triacilglicerídeo + R-OH \leftrightarrow Diacilglicerídeo + R' - CO - OR
2. Diacilglicerídeo + R-OH \leftrightarrow Monoacilglicerídeo + R'' - CO - OR
3. Monoacilglicerídeo + R-OH \leftrightarrow Glicerol + R''' - CO - OR

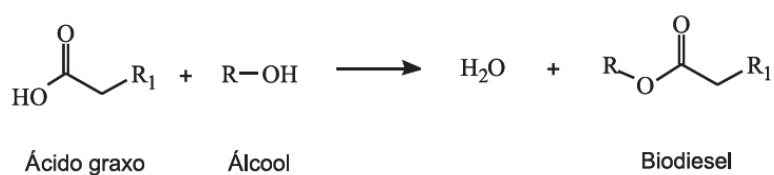
Fonte: Srivastava e Prasad (2000)

Esse processo apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, a viscosidade um pouco acima do diesel convencional, sendo necessários pequenos ajustes nos motores; o produto do processo (biodiesel) solidifica à temperaturas ligeiramente superiores a 0°C, limitando assim o seu uso em regiões de clima frio; e seu custo de sua produção é superior a do diesel mineral. A fim de minimizar os custos, algumas alternativas são aproveitadas, como o uso de matérias-primas como óleos residuais de fritura, gorduras animais; uso direto de grãos de soja, entre outras, e a recuperação de subprodutos de alto valor agregado, como a glicerina e vitaminas (Beltrão e Oliveira, 2008).

2.3.2 Esterificação

A formação de ésteres por meio da reação entre um ácido graxo livre e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido levando à formação de éster e água é chamada esterificação (Figura 2) e vem sendo considerada uma rota promissora para a obtenção de biodiesel (Aranda *et al.*, 2009). A reação de esterificação é uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de Le Chatelier, onde o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster). Assim, o avanço da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, por meio do aperfeiçoamento de todas as variáveis, como temperatura, concentração do catalisador, seu caráter ácido e a quantidade de reagentes. Uma das formas para deslocar o equilíbrio para os produtos é usar excesso de reagentes no início da reação, e remover do meio reacional o éster ou a água que se formam (Vollhardt e Schore, 2004).

Figura 2 - Reação de esterificação de ácidos graxos.



Fonte: Suarez *et al.* (2009)

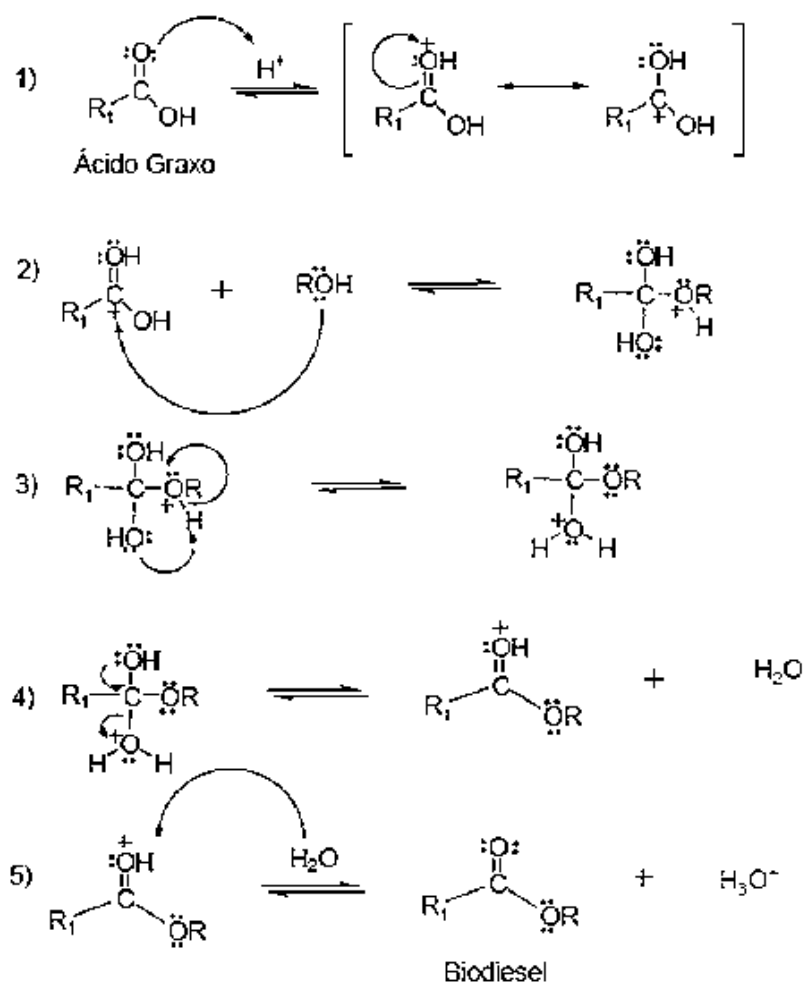
No processo de esterificação geralmente é usado álcoois de baixa massa molecular, sendo o metanol e o etanol os mais usados (Macedo *et al.*, 2006). A Figura 3 apresenta a reação de esterificação, onde o ácido graxo é protonado por um ácido de Brønsted, auxiliando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, produzindo um intermediário tetraédrico que futuramente sofre um rearranjo, liberando uma molécula de água e formando uma molécula de éster.

As reações para a produção de ésteres possuem várias aplicações industriais como, por exemplo, na produção de plásticos, perfumes, plastificantes, aromatizantes e produtos farmacêuticos (Ramesh *et al.*, 2010). Apesar de a esterificação ser um processo antigo, ainda existem muitas pesquisas sendo realizadas nessa área em busca de catalisadores que alcancem objetivos para uma melhora da reação, como a realização da reação com quantidades molares iguais dos reagentes, condições mais brandas, e o desenvolvimento de

catalisadores que possam ser facilmente retirados do meio reacional e reutilizados (Junzo, 2001).

Os catalisadores homogêneos, geralmente ácidos minerais fortes, possuem bons rendimentos reacionais, mas são ligados a problemas de corrosão de equipamentos, além de ser mais difícil a separação final dos produtos. Já os catalisadores heterogêneos possuem um rendimento menor devido a problemas de transferência de fase dos reagentes (Vieira *et al.*, 2013).

Figura 3 - Mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácidos de Brønsted.



Fonte: Kirumakki *et al.* (2006)

2.3.3 Craqueamento

O craqueamento tem como objetivo transformar hidrocarbonetos de alta massa molecular em hidrocarbonetos de baixa massa molecular. No século XIX, já havia a

utilização do processo de craqueamento como conversão de frações pesadas do petróleo com baixo valor comercial em outros componentes que possuíam maior valor econômico, porém foi no século XX, que ocorreu o apogeu do processo (Wuithier e González, 1971). No início, o craqueamento era feito apenas com o emprego de energia térmica para a quebra das moléculas tendo como principal produto a formação de C2, C3, C4 e olefinas com uma fração de aromáticos (Wittcoff *et al.*, 2004). Nos dias de hoje, o processo de craqueamento é o mais empregado na indústria de refino de petróleo.

Ao longo dos anos, o processo de craqueamento sofreu algumas modificações para tentar reduzir a formação de coque formada e a baixa eficiência do processo. Com a utilização do gás hidrogênio em altas pressões consegue-se diminuir a quantidade de coque formado, e utilizando catalisadores consegue-se aumentar a sua eficiência (Magee e Maurice, 1994).

O craqueamento pode ser realizado por dois processos, o craqueamento térmico e o craqueamento catalítico. O craqueamento térmico utiliza a temperatura como único parâmetro responsável pela quebra das ligações químicas que ocasiona a conversão de uma substância em outra. Já o craqueamento catalítico sucede-se com a presença de catalisadores, que podem favorecer determinadas rotas reacionais alterando o produto final da reação, podendo gerar misturas com composições muito diferentes para uma mesma matéria-prima e mesmas condições reacionais.

Tanto o produto como o rendimento obtido no final da reação, podem ser afetados por muitos fatores, tais como, o tempo de reação, temperatura de reação, pressão do processo, dentre outros. Misturas líquidas com elevada percentagem de hidrocarbonetos são obtidas, mas na maioria desses estudos compostos oxigenados indesejáveis como ácidos carboxílicos e cetonas também estão presentes (Fortes e Baugh, 2004).

2.3.3.1 Craqueamento térmico

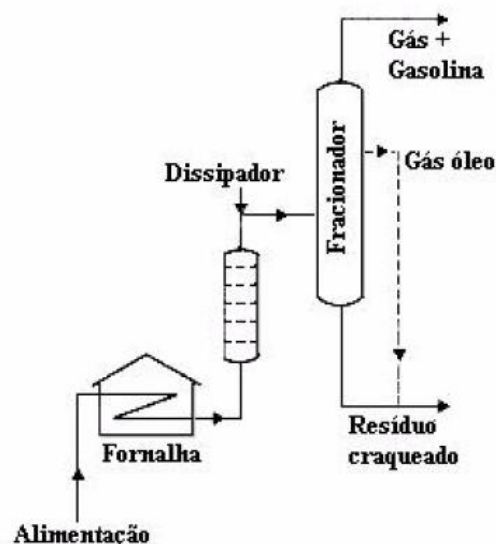
O craqueamento térmico tem como finalidade a redução da massa molecular da combinação de hidrocarbonetos pela simples inclusão de calor sem complexidades adicionais (Kamyranov *et al.*, 1996; Yang *et al.*, 1998). O processo de rompimento das moléculas é do tipo endotérmico, fazendo com que moléculas com grande massa molecular se quebrem em moléculas menores através da elevada sensibilidade que elas possuem ao calor. A primeira quebra que ocorre na molécula normalmente é a principal, mas a

fragmentação pode prosseguir originando progressivamente moléculas menores, sendo geralmente insaturadas (Rao, 1984).

As características do produto da pirólise variam de acordo com os parâmetros na qual o processo é feito, ou seja, depende da temperatura, da taxa de aquecimento, do tempo de residência e da pressão (Speight, 2006).

Para Henshaw (1998) a pirólise pode ser classificada em três tipos de acordo com a temperatura utilizada no processo. Para temperaturas na faixa de 450 a 500°C o craqueamento térmico assume o processo de quebra de viscosidade, sendo o tipo mais leve de pirólise. Este procedimento tem como propósito diminuir a viscosidade de resíduos de óleo pesado, bem como diminuir o ponto de escoamento de ceras, produzindo ou não destilados leves. Em temperaturas elevadas que variam em torno de 800 a 870°C e pressões um pouco acima da atmosférica ocorre a pirólise de correntes de vapor. Esse processo é bastante usado para gerar hidrocarbonetos olefínicos, que posteriormente serão usados em refinarias, através da alimentação de hidrocarbonetos que variam entre o etano até o gás óleo, sendo o etano, butano e nafta os mais utilizados. Em temperaturas mais elevadas ocorre o coqueamento, que é usado para aumentar o nível de resíduos pesados em produtos leves ou destilados. A figura 4 apresenta um esquema simplificado desse método.

Figura 4 - Esquema simplificado de uma unidade de pirólise.



Fonte: Henshaw (1998)

A pressão interfere no craqueamento térmico de forma a desacelerar o processo de quebra das moléculas (Rao, 1984). Elevada pressão diminui a produção de frações leves favorecendo a produção de olefinas na faixa do diesel (Speight, 2006). A pressão elevada favorece as reações secundárias de polimerização e de condensação, gerando mais hidrocarbonetos líquidos comparados com as geradas com pressões reduzidas (Freund *et al.*, 1983).

Segundo Freund *et al.* (1983) durante o craqueamento térmico as principais reações que o hidrocarboneto está sujeito é a desidrogenação e o fracionamento, sendo a desidrogenação menos beneficiada termodinamicamente, porém, além dessas reações podem ocorrer diversas reações paralelas, como por exemplo, a isomerização, alquilação, aromatização, ciclização, decomposição de compostos polimerizados e recombinação de compostos craqueados.

O craqueamento se dá através do mecanismo de radicais livres. Os radicais livres são átomos ou grupos de átomos com elétrons desemparelhados, diferindo assim de outros tipos de partículas carregadas conhecidas como íons (Rao, 1984).

2.3.3.2 Craqueamento catalítico

No craqueamento catalítico, a ruptura das cadeias carbônicas é resultado do efeito térmico e da presença de um catalisador. O catalisador diminuirá a energia de ativação da reação, que juntamente com a seletividade química pertencente a cada tipo de catalisador, ocasiona uma formação de novos intermediários que produz maiores quantidades dos produtos desejados. A seletividade do catalisador é ocasionada através do grau de acidez, porosidade, entre outros fatores físico-químicos ligados aos materiais usados (Vonghia *et al.*, 1995). Seu uso também reduz a severidade das condições reacionais da reação, como temperatura e pressão, e tem como efeito a diminuição das reações secundárias geradoras de gás, coque e resíduos pesados (Wuithier e González, 1971).

No decorrer do processo de craqueamento catalítico, uma parte do coque formado na reação, deposita-se no catalisador, desativando aos poucos e aumentando o custo do processo. O coque depositado é a mistura de produtos orgânicos pesados, metais pesados, hidrogênio e compostos aromáticos com características próximas à do grafite, que se aglomera e deposita sobre a superfície do catalisador, levando à sua desativação (Erthal *et al.*, 2003; Trajano *et al.*, 2007). Isso normalmente era visto em reações realizadas em grandes leitos catalíticos fixos, o que levou o desenvolvimento do processo de

craqueamento em leito fluidizado (Sertić-Bionda *et al.*, 2000; Den Hollander *et al.*, 1999; Sugungun *et al.*, 1998). No leito fluidizado, o catalisador, para entrar em contato diretamente com a corrente craqueando-a instantaneamente, é usado na forma de um fino pó. Com auxílio de um Ciclone, o catalisador é separado dos gases e conduzido a uma câmara de regeneração, onde o catalisador desativado transforma-se novamente em um catalisador ativo, já com uma temperatura ideal para voltar ao processo e craquear uma nova alimentação (Nogueira *et al.*, 1984).

A quebra das ligações entre os átomos de carbono que caracteriza o craqueamento catalítico normalmente acontece nos centros ácidos do catalisador. Esse processo pode ocorrer por dois tipos de centros ativos, os centros ácidos de Lewis e de Brönsted. Os centros ácidos de Lewis são caracterizados por espécies apróticas ácidas muito fortes com vacâncias nos orbitais. Essas espécies tem a capacidade de remover ânions H^- das moléculas de alcanos e os converter em íons carbênio. Já os centros ácidos de Brönsted são fortes centros ácidos protônicos, os quais protonam as moléculas de alcanos, formando os íons carbônio, eles também são responsáveis pelo craqueamento de olefinas, embora centros ácidos relativamente fracos possam também protonar as olefinas (Kissin, 1996).

A complexidade da mistura de produtos resultantes no final do craqueamento compromete o desenvolvimento de modelos de mecanismos para o processo. A Tabela 4 mostra algumas reações que podem apresentar no craqueamento catalítico.

Tabela 4 - Reações que ocorrem durante o craqueamento catalítico.

Desidrogenação para alceno	$R1CH_2-CH_2R2 \rightarrow R1CH=CHR2 + H_2$
Formação de íon carbênio	$R1CH=CHR2 + H^+ \rightarrow R1CH_2-CHR2^+$
Migração de grupos metil	$CH_3-CH_2-C+HR_6 \rightarrow C+H_2-CH(CH_3)R_6 \rightarrow CH_3^-$ $C+(CH_3)R_6$
Transferência de hidrogênio	$R1CH_2-CHR2 + R3CH(CH_3)-CH_2R4 \rightarrow R1CH_2-CH_2R2$ $+ R3C+(CH_3)-CH_2R4$
Cisão – β	$R3C(CH_3)-CH_2-CH_2R5 \rightarrow R3C(CH_3)=CH_2 + C+H_2R5$

2.3.3.3 Hidrocraqueamento

O hidrorrefino pode ser descrito como uma mescla de processos em que utiliza o hidrogênio na presença de um catalisador para tratar as frações de petróleo. Este processo

encontra-se entre os mais significativos processos da indústria de refino do petróleo e pode ser dividido em duas partes (Silva *et al.*, 1998):

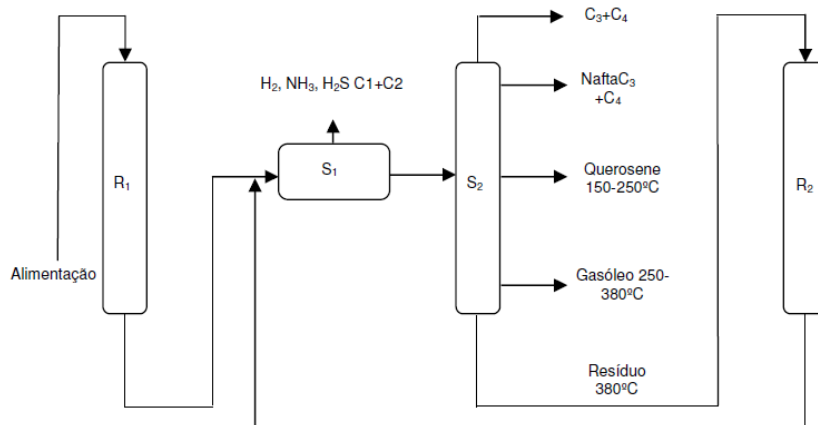
- Hidrotratamento: Que tem como finalidade a melhoria de qualidade de produtos, através da remoção de componentes indesejáveis.
- Hidrocraqueamento: Que tem como finalidade a conversão de frações hidrocarbônicas pesadas em frações de menor peso molecular e maior valor agregado.

O hidrocraqueamento é um processo que permite a conversão de frações pesadas de petróleo como, por exemplo, o gasóleo, em gasolina, querosene ou óleo diesel. A utilização de hidrogênio reduz também o coque formado sobre o catalisador e hidrogena as olefinas e os compostos aromáticos polinucleados, tornando o produto final mais estável (Cabral, 2005).

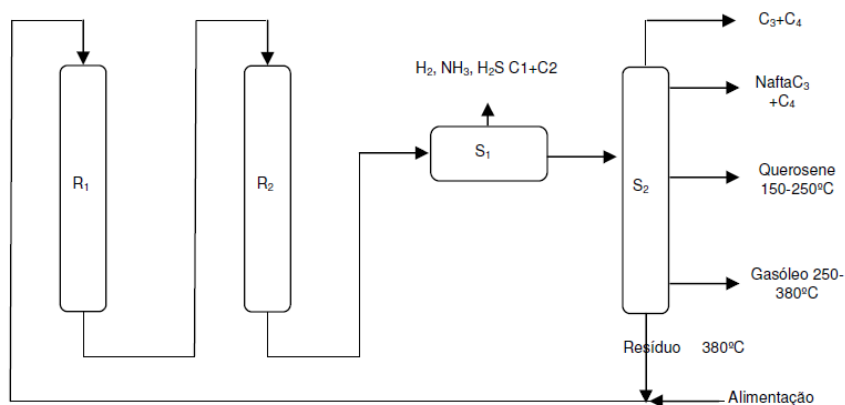
Simultaneamente ao hidrocraqueamento das moléculas ocorre o hidrotratamento que exclui os heteroátomos como nitrogênio e enxofre, tornando os combustíveis produzidos de qualidade superior (Cabral *et al.*, 2005). O nitrogênio é um componente que se encontra em todos os combustíveis fósseis do mundo. A maioria dos produtos que apresentam compostos nitrogenados é considerada como indesejável devido aos problemas que podem causar no refinamento. Um grande número de compostos nitrogenados é considerado tóxico ou cancerígeno (Oliveira *et al.*, 2004). O hidrotratamento também promove a desoxigenação dos compostos oxigenados que apesar de estar em pouca concentração ainda se encontram no petróleo. (Raseev, 2003).

O processo de hidrocraqueamento pode ser classificado em dois tipos de configuração: em duas etapas com separação intermediária (Figura 5) e em série (Figura 6) (Guisnet e Ribeiro, 2004).

O hidrocraqueamento catalítico é capaz de agregar as reações de craqueamento com as de hidrogenação com o propósito de aprimorar a composição dos produtos. A inclusão de hidrogênio nas cadeias carbônicas reduz a parcela de aromáticos formados e ocasiona a linearização das cadeias, por saturação das mesmas e obtendo pouquíssimas concentrações de poluentes no produto (Zandonai *et al.*, 2016).

Figura 5 - Processos de hidrocraqueamento em duas etapas.

Fonte: Guisnet e Ribeiro (2004)

Figura 6 - Processos de Hidrocraqueamento em série.

Fonte: Guisnet e Ribeiro (2004)

Onde, R1: reator de hidrotratamento.

R2: reator de hidrocraqueamento.

S1 e S2: unidades de separação.

2.4 ZEÓLITAS

O termo zeólita foi utilizado pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista Axel Frederick Cronsted que, ao fazer experimentos com um mineral natural, a estilbita, ele observou que este apresentava o fenômeno de intumescência, ou seja, aparentava ebulir

sob aquecimento (Guisnet e Ribeiro, 2004). A esta nova família de minerais, Cronsted deu o nome de zeólitas, designação derivada das palavras gregas *zeo* (fever) e *lithos* (pedra) (Segovia, 1993). Hoje em dia, esse termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns (Giannetto Pace *et al.*, 2000).

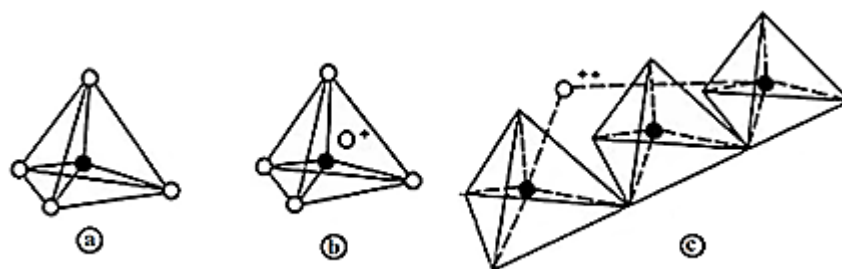
Passaram-se quase dois séculos da descoberta da primeira zeólita natural à síntese da primeira zeólita sintética (Cundy e Cox, 2003). Durante esse tempo outras zeólitas foram descobertas, porém, a falta de técnicas apropriadas para uma boa caracterização dos sólidos atrasava o desenvolvimento desta área. Em 1930, o emprego da técnica de difração de raios-X para determinar a estrutura cristalina da analcita e natrolita por Pauling e Taylor disparou o desenvolvimento na área de síntese e caracterização deste material. A partir de 1949, R. M. Milton e colaboradores iniciaram suas pesquisas nesta área e sintetizaram as zeólitas A, X e Y (Breck, 1964). R. M. Barrer e D. J. Denny inovaram na síntese de zeólitas quando adicionaram cátions alquilamônios ao gel de síntese em elevadas razões molares de Si/Al em 1961. Os produtos foram denominados “N-A” e “N-X” (Cundy e Cox, 2003). A partir daí seguiu-se a produção das zeólitas Beta, ZSM-5 e ZSM-11. Em torno de 1950 ocorreram às trocas com metais representativos e de transição na sua estrutura, com o objetivo de gerar materiais com diferentes propriedades.

A utilização da zeólita sintética X, contendo cátions de terras raras como catalisador no craqueamento da fração pesada do petróleo, gerou uma expectativa no âmbito socioeconômico em 1962, e dois anos depois começaram a utilizar catalisadores à base da zeólita Y (Cundy e Cox, 2003; Monteiro, 1995).

2.4.1 Estrutura das zeólitas

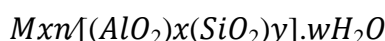
As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, cuja estrutura é formada pela combinação tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- , unidos entre si por átomos de oxigênio comuns (Giannetto Pace *et al.*, 2000). Os átomos de Al e Si situam-se no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio nos vértices. Como consequência da diferença entre as valências dos Si^{+4} e Al^{+3} , gera uma carga negativa em excesso em cada átomo de Al na rede. Este excesso de carga deve ser compensado por cátions para manter a eletronegatividade da estrutura (Figura 7) (Segovia, 1993).

Figura 7 - Estrutura da zeólita. a) Tetraedro com átomo de Si no centro e átomos de oxigênio nos vértices; b) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si; c) Átomo divalente para balancear a carga entre Al e Si em uma cadeia múltipla de tetraedro.



Fonte: Clifton (1987)

Os materiais zeolíticos são microporosos apresentando uma elevada área superficial (maiores que 350 m²/g), diâmetro de microporos na faixa de 2 a 12 Å e alta estabilidade térmica (desde 200°C a 1000°C) (Giannetto Pace *et al.*, 2000; Inglezakis *et al.*, 2001). Sua fórmula estrutural pode ser escrita como:



Onde, M é o cátion de valência n, w é o número de moléculas de água e a razão y/x usualmente tem valores de 1-5 dependendo da estrutura. A soma (x+y) é o número total de tetraedros por célula unitária.

O cátion representado acima M, nas zeólitas naturais pode ser magnésio, cálcio, sódio, bário ou potássio. Enquanto nas zeólitas sintéticas, além desses, pode ser encontrado em virtude da síntese e da troca iônica H⁺, NH₄⁺, La³⁺ e cátions orgânicos diversos (Monteiro, 1995).

2.4.2 Aplicação das zeólitas

A evolução da sociedade ocorreu através do desenvolvimento tecnológico dos materiais. O uso da pedra e dos metais marca os dois primeiros períodos da história, e recentemente os materiais zeolíticos, vem tendo um papel de destaque nesse desenvolvimento. Na Tabela 5, encontra-se listado alguns dos processos que utilizam esses materiais na forma natural e sintético (Giannetto Pace *et al.*, 2000).

Os materiais zeolíticos podem ser usados como catalisadores ou suportes para uma ampla quantidade de reações, devido a sua atividade e seletividade serem superiores quando comparadas a outros catalisadores de sílica-alumina amorfos (Sadeghbeigi, 2000).

2.4.3 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (MFI) é talvez o catalisador sólido-ácido mais versátil conhecido. Há mais de 50 processos que a utilizam como um dos principais componentes dos catalisadores. É o segundo catalisador zeolítico mais usado depois da zeólita Y (Tanabe e Hölderich, 1999).

Tabela 5 - Aplicações das zeólitas.

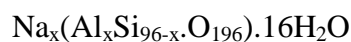
Zeólitas naturais	
Nutrição Animal	Aditivo nas dietas de animais destinados ao consumo humano
Agricultura	Na formulação de fertilizantes minerais Como substrato de cultivo sem solo
Materiais de construção	Como aditivo puzzolânico do cimento
	No preparo do cimento romano, cerâmicas e argamassas No preparo das cerâmicas e argamassas
Indústria açucareira	No aumento do rendimento no processo de clarificação
Indústria de papel	Na fabricação de papel que servirá de filtro para fabricação de rum, vinhos e licores e azeites
Adsorção	Purificação de gases ácidos
	Tratamento de gás natural e purificação do metano
Catálise	Desproporção catalítica do tolueno em benzeno e xileno
	Isomerização do N-buteno
	Desidratação do metanol a dimetil éter
	Hidratação do acetileno para acetaldeído
Controle ambiental	Tratamento da água para consumo humano
	Tratamento de resíduos industriais para eliminação de metais pesados
	Tratamento de resíduos industriais para remoção de amônio

	Eliminação do amónio nos tanques de peixes e aquários
	Tratamento do lixo nuclear
Indústria farmacêutica	Na produção de antidiarreicos, antiácidos, hipocolesterolemiantes, anti-hiperglicemiantes e antissépticos
	Zeólitas sintéticas
Indústria de detergentes	Utilizado no preparo de detergentes que não causam danos biológicos ao homem.
Agentes Antibacterianos	Utilizado na formula de cosméticos e medicamentos para efeito microbicida e antibacteriano
Adsorção	Purificação de gases e líquidos Para separação de fase líquida de diferentes produtos
	Craqueamento catalítico
	Hidrocraqueamento
	Craqueamento seletivo (selectoforming)
	Desparafinização (Dewaxing)
	Hidroisomerização
	Aromatização
Catálise	Alquilação de aromáticos
	Isomerização do xileno
	Dismutação do tolueno
	Conversão de metanol a gasolina
	Processo Fischer-Tropsch
	Redução catalítica seletiva de NOx
	Síntese de intermediários e produtos químicos finos

Fonte: Adaptado Giannetto Pace *et al.* (2000)

Segundo Giannetto Pace *et al.* (2000), o nome genérico de zeólita pentasil se concede a uma família de zeólitas que apresenta um alto percentual de silício na relação Si/Al, tendo o valor compreendido entre 15 e infinito. A palavra ZSM é uma sigla de Zeolite Sonocyl Mobil e o número 5 é referente ao tipo de estrutura apresentado. Sua primeira síntese foi realizada pela Mobil Oil Research and Development Corporation (Argauer e

Landolt, 1972). A fórmula empírica (por célula unitária) pode ser escrita como (Meier *et al.*, 1996; Giannetto Pace *et al.*, 2000):



A estrutura da zeólita ZSM-5 é criada a partir de unidades de construção secundária (UCS), que no caso da ZSM-5 é do tipo 5-1 (Figura 8b), ela possui oito anéis de cinco tetraedros (Figura 8c), que se juntam para estruturar as cadeias (Figura 9a), que quando se unem formam lâminas características das zeólitas pentasil (Figura 9b). A organização dessas lâminas gera a estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5 de simetria ortorrômbica. Esta zeólita em função da relação Si/Al, apresentará os seguintes parâmetros de célula unitária. (Giannetto Pace *et al.*, 2000):

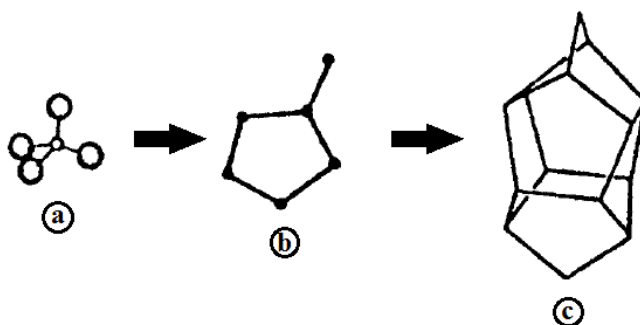
$$a = 20,10\text{-}20,01 \text{ \AA}$$

$$b = 19,90\text{-}19,86 \text{ \AA}$$

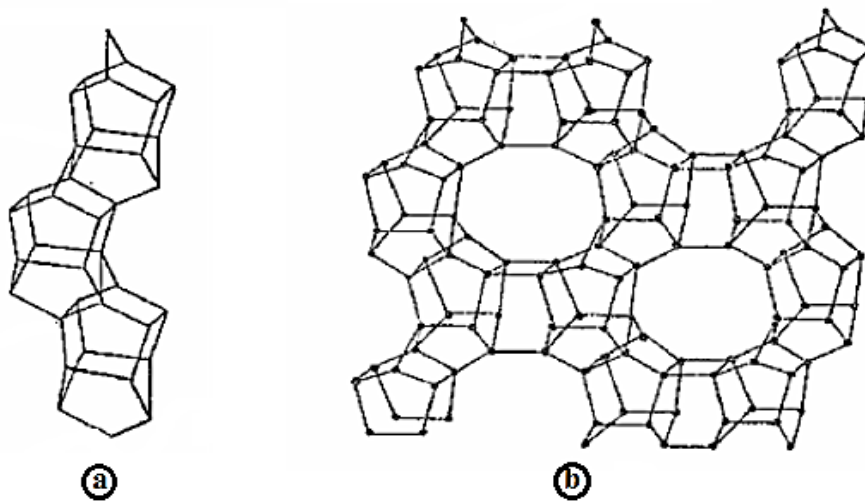
$$c = 13,40\text{-}13,36 \text{ \AA}$$

Existem dois canais distintos de anéis de 10 átomos, sendo a abertura dos canais retos é de 5,4 a 5,6 Å e a dos canais sinusoidais é de 5,1 a 5,7 Å (Figura 10). O canal reto percorre ao longo da direção [0 1 0] (Figura 11a) e o canal sinusoidal percorre ao longo da direção [1 0 0] (Figura 11b) (Auerbach *et al.*, 2003).

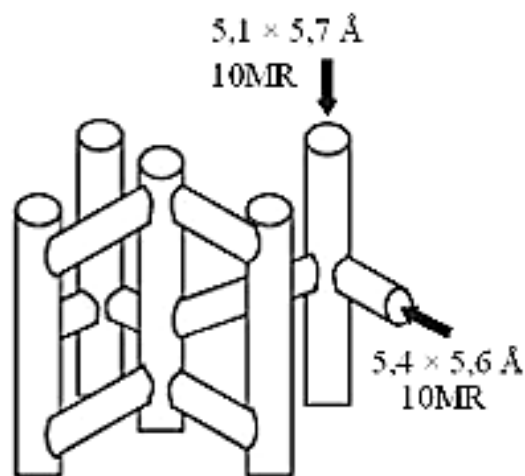
Figura 8 - Etapas da construção da zeólita ZSM-5; a) Tetraédro T-O₄ (T=Si, Al); b) Complexo do tipo (5-1); c) Unidade de Construção Secundária (UCS).



Fonte: Meier *et al.* (1996)

Figura 9 - Unidades de construção da zeólita ZSM-5.

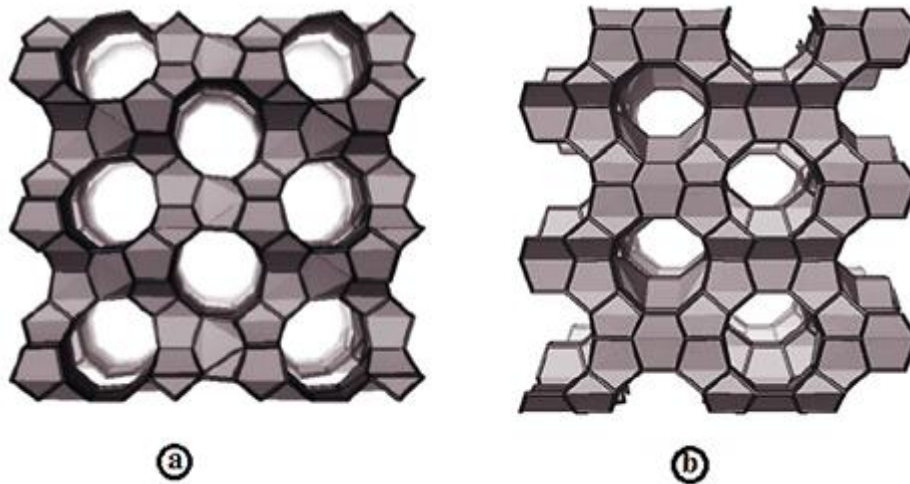
Fonte: Giannetto Pace *et al.* (2000)

Figura 10 - Estrutura do sistema de poros da ZSM-5.

Fonte: Giannetto Pace *et al.* (2000)

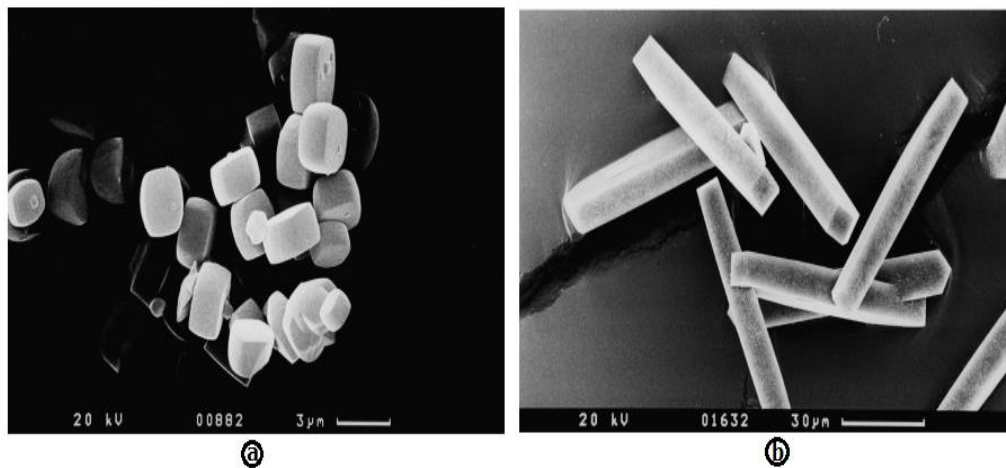
A ZSM-5 pode ser sintetizada na forma de cristais, conseguindo atingir tamanhos inferiores a 5 nm até tamanhos superiores a 100 nm (Figura 12) (Sen *et al.*, 1999). E isso se torna muito importante para a área da catalise visto que, com pequenos cristais o percurso de difusão das moléculas torna-se mais curto, gerando maior velocidade, em compensação a seletividade de forma, que acontece dentro dos canais e cavidades, pode sofrer alterações (Weitkamp, 2000).

Figura 11- Estrutura cristalina da ZSM-5 a) Canais retos ao longo da direção [010]; b) Canais sinusoidais ao longo da direção [100].



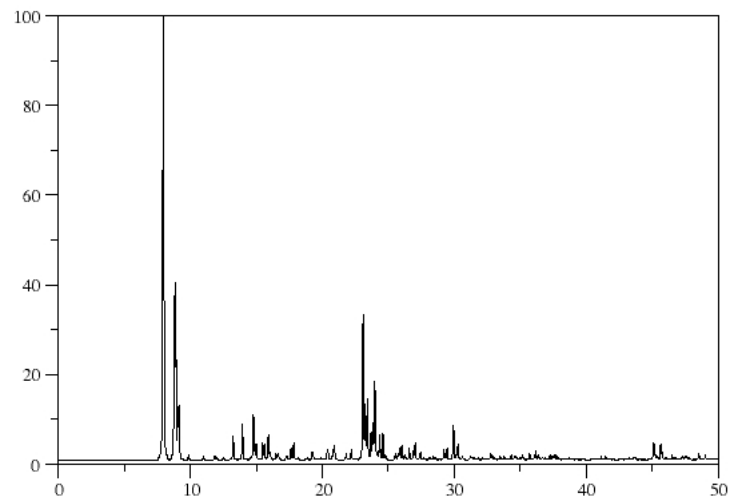
Fonte: Kulprathipanja (2010)

Figura 12 - Micrografia eletrônica dos cristais da ZSM-5; a) Pastilhas de 2 x 2 x 1 nm; b) Pastilhas de 80 x 10 x 10 nm.



Fonte: Weitkamp (2000)

Segundo a Associação Internacional de Zeólitas (IZA), a zeólita ZSM-5 calcinada apresenta um Padrão de Difração em forma de Pó (*Powder Diffraction Pattern*). Esta estrutura cristalina é reproduzido sob as forma de um gráfico padrão (Figura 13) e sob a forma de carta cristalográfica (Tabela 6) com os parâmetros de difração de raios-X (Treacy e Higgins, 2001).

Figura 13 - Padrão de difração de raios-X elaborado para a ZSM-5 calcinada.

Fonte: Treacy e Higgins (2001)

Tabela 6 - Principais Picos de Difração de Raios-X para o padrão ZSM-5.

2 θ	Plano (h k l)*	Intensidade (referência)
7,93	-1 0 1	37,1
7,94	0 1 1	100,0
8,01	1 0 1	31,9
8,80	0 2 0	47,8
8,90	2 0 0	51,6
9,07	-1 1 1	13,9
9,14	1 1 1	14,1
13,96	0 1 2	11,0
14,79	0 3 1	13,7
23,10	0 5 1	44,7
23,27	-5 0 1	16,1
23,42	5 0 1	18,2
23,84	5 1 1	10,4
23,98	0 3 3	23,0

*Índice de Miller

Fonte: Treacy e Higgins (2001)

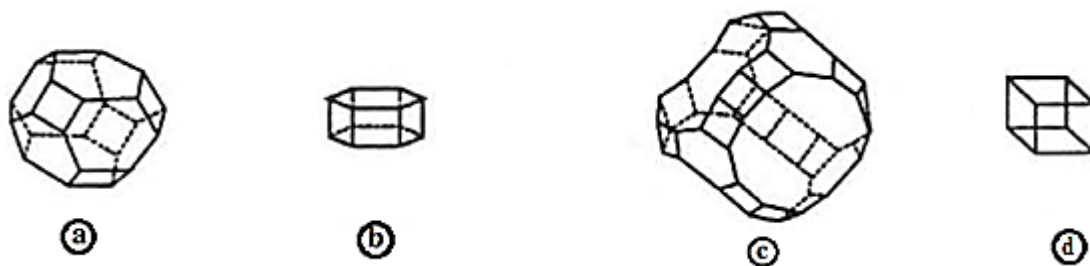
2.4.4 Zeólita Y

Entre todas as zeólitas mundialmente usadas, a zeólita Y é um dos catalisadores mais empregados para reações catalíticas (Anis e Hashaukeh, 2016). Este material consiste num aluminossilicato cristalino cuja estrutura correspondente à da zeólita natural faujasita que apresenta valores de razão Si/Al acima de 1,5 chegando até 3 e fórmula de célula unitária igual a (Giannetto Pace *et al.*, 2000):



A zeólita Y é classificada como DR6 (Double Six Ring) pela sua Unidade de Construção Secundária (UCS). Ele possui na abertura da cavidade maior 12 tetraedros e aproximadamente 7,5 Å de abertura de canal. Possui uma célula unitária cúbica, com dimensões de cerca de 25 Å (Broussard e Shoemaker, 1960). As unidades estruturais básicas da zeólita Y são as gaiolas de sodalita, que são suficientemente grandes para acomodar esferas com 1,2 nm de diâmetro (Figura 14 e 15) (Taufiqurrahmi *et al.*, 2011).

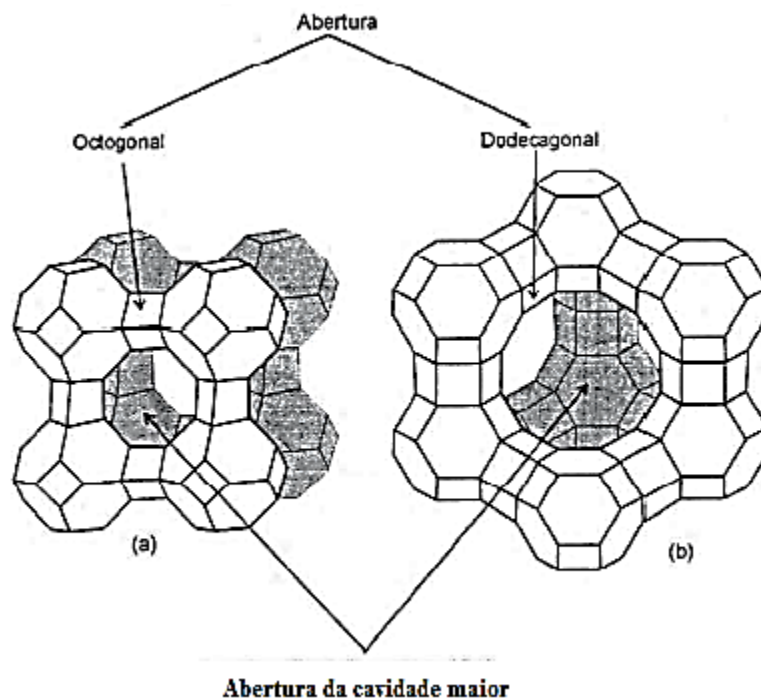
Figura 14 – Unidades estruturais. a) Gaiola de sodalita; b) DR6; c) Cavidade Maior; d) DR4 ou cubo.



Fonte: Giannetto Pace *et al.* (2000).

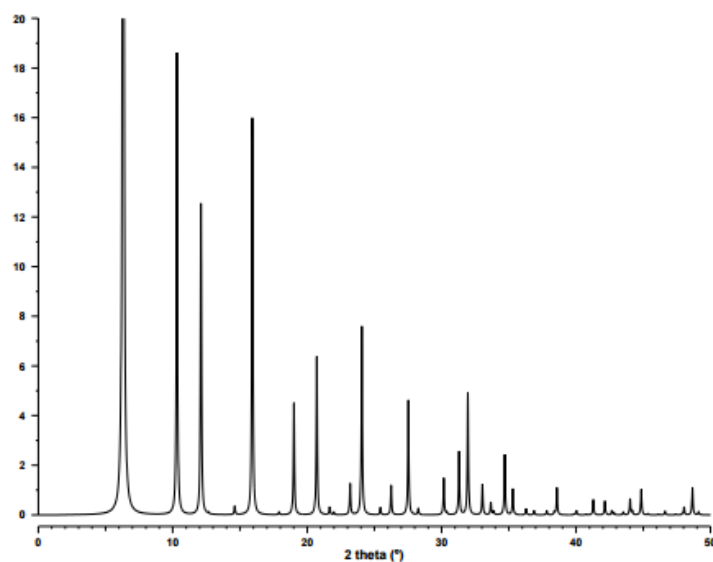
A zeólita NaY possui e uma carta cristalográfica (Tabela 7) e um gráfico padrão que corresponde com a sua estrutura cristalina na forma de Padrão de Difração (Figura 16), de acordo com a Associação Internacional de Zeólitas (Treacy e Higgins, 2001).

Figura 15 - Estrutura da zeólita Y.



Fonte: Giannetto Pace *et al.* (2000)

Figura 16 - Padrão de difração de raios-x elaborado para a NaY.



Fonte: Treacy e Higgins (2001)

Tabela 7 - Principais Picos de Difração de Raios-X para o padrão NaY.

2 θ	Plano (h k l)*	Intensidade (referência)
6.31	1 1 1	100.0
10.31	2 2 0	18.6
12.10	3 1 1	12.5
15.92	3 3 1	16.0
19.01	5 1 1	4.3
20.71	4 4 0	6.4
24.06	5 3 3	7.6
27.52	6 4 2	4.6
31.95	5 5 5	4.4

*Índice de Miller

Fonte: Treacy e Higgins (2001)

A aplicação primária para a zeólita Y tem sido o craqueamento catalítico de petróleo. Entre as zeólitas utilizadas em escala industrial, a zeólita Y incluindo a zeólita Y ultra-estável (USY) são os materiais mais utilizados. É o componente principal do catalisador fluido do craqueamento catalítico (FCC) em um volume acima de 100.000 toneladas / ano no processamento de refino em indústrias petroquímicas (Kim *et al.*, 2009).

A zeólita Y, com o tamanho em nano escala dos cristais, possui maior espaço vazio intercrystalino, maior volume de poros e mais sítios ácidos superficiais externos, e exibe maior atividade e melhor estabilidade (Song *et al.*, 2005). A redução na dimensão cristalina da zeólita Y resultou num aumento da atividade e seletividade no Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) devido a uma melhor difusão de reagentes e produtos. As zeolitas Y nanocristalinas podem ser particularmente úteis em aplicações ambientais como uma redução de armazenamento de NO_x devido ao pequeno tamanho de cristal e grandes áreas de superfície internas e externas. (Taufiqurrahmi *et al.*, 2011).

2.5 ÓXIDOS

2.5.1 Magnésio

2.5.1.1 Histórico

O escocês Joseph Black, reconheceu o magnésio como um elemento químico em 1755, e deu o nome que designava uma região da Tessália. Em 1808, Humphrey Davy isolou uma pequena quantidade desse metal por eletrolise do óxido de magnésio. No entanto, foi o cientista francês, Antoine Alexandre Bussy que fez uma quantidade considerável deste metal em 1828, que fundiu cloreto de magnésio com potássio metálico para obter magnésio metálico. A primeira produção de magnésio por redução eletrolítica do cloreto foi realizada por Michael Faraday em 1833 (Avedesian e Baker, 1999).

2.5.1.2 Características e propriedades

As propriedades atômicas do metal magnésio se encontra na Tabela 8 (Avedesian e Baker, 1999). Devido a um fator de tamanho favorável (diâmetro atômico 0,320 nm), seu comportamento de liga é caracterizado pela capacidade de formar uma solução sólida com uma variedade de elementos, particularmente aqueles de importância comercial, incluindo Al, Zn, Li, Ce, Ag, Zr e Th (Froes *et al.*, 1998).

Tabela 8 - Propriedades do elemento químico magnésio

Número atômico	12
Massa Atômica	24,3050
Grupo da Tabela	2 (IIA)
Classificação	Metal Alcalino Terroso
Densidade (293 K)	1,737 g/cm ³
Ponto de Fusão	923,0 K
Ponto de Ebulição	1363,0 K
Cristal Estrutura	Hexagonal

2.5.1.3 Utilização Industrial

O uso de compostos com magnésio tanto na forma de óxido como na forma de hidróxido tem grande valor para varias funções industriais, sendo utilizada na indústria de refratários, na agropecuária, em aplicações poliméricas (Hornsby, 1994) e em sistemas anti-corrosão (Vermilyea, 1969). A magnésia pode ainda ser utilizada na adição de produtos químicos para a fabricação de cromo, na preparação de cimentos à base de

oxicloreto de magnésio, em produtos farmacêuticos, fertilizantes, tintas e colas (Nishikawa, 1984; Layden e Brindley, 1963; Kitamura *et al.*, 1996).

2.5.1.4 Propriedades na catálise

Na exposição à atmosfera, os óxidos alcalino-terrosos adsorvem dióxido de carbono, água e oxigênio para formar carbonatos, hidróxidos e peróxidos. A remoção das espécies adsorvidas das superfícies é essencial exibir as superfícies do óxido. Portanto, é necessário um pré-tratamento a alta temperatura para obter as superfícies dos óxidos metálicos. Para MgO, a retirada da água e do dióxido de carbono ocorre em aproximadamente 800 K. Além disso, o oxigênio sai apenas acima de 900 K. Essa retirada do dióxido de carbono, da água e do oxigênio resulta na geração de locais básicos nas superfícies que atuam como sítios ativos para vários tipos de reação (Hattori *et al.*, 1995)

Hattori *et al.* (1976) notaram que o MgO pré-tratado a 1273 K apresentou atividades de hidrogenação de olefinas. Os sites ativos de hidrogenação em óxidos alcalino-terrosos são considerados pares de íons de cátions metálicos de baixa coordenação.

Hargreaves *et al.* (1992) exibiram que o método de preparação do óxido de magnésio pode influenciar a morfologia dos cristalitos e, conseqüentemente, o desempenho catalítico. Esses resultados ajudam a explicar como diferentes amostras de MgO "puro" podem dar diferentes desempenhos catalíticos.

Tsuji *et al.* (1993) observaram a seletividade da forma da zeólita contendo MgO. Em seus experimentos notou que o óxido de magnésio não suportado catalisa as migrações da dupla ligação tanto do 1-buteno como do alilbenzeno, enquanto a zeólita contendo MgO nas cavidades catalisa o primeiro, mas não consegue catalisar o último.

Hattori *et al.* (1995) Relataram que o óxido de magnésio exibiu elevada atividade de isomerização do 1-buteno quando pré-tratado com alta temperatura e vácuo. A isomerização de 1-buteno sobre o óxido de magnésio foi reconhecida como uma reação base-catalisada em que a reação foi iniciada por abstração de um próton a partir de 1-buteno pelo local básico nas superfícies de catalisador.

Birchal *et al.* (2000) em seu trabalho relacionaram a temperatura e o tempo de residência durante a calcinação do MgO com sua atividade. Notou que em temperaturas de calcinação abaixo de 300°C a saída dos gases resulta em uma estrutura porosa com uma alta área superficial interna e de grande poder de adsorção e a temperaturas maiores que

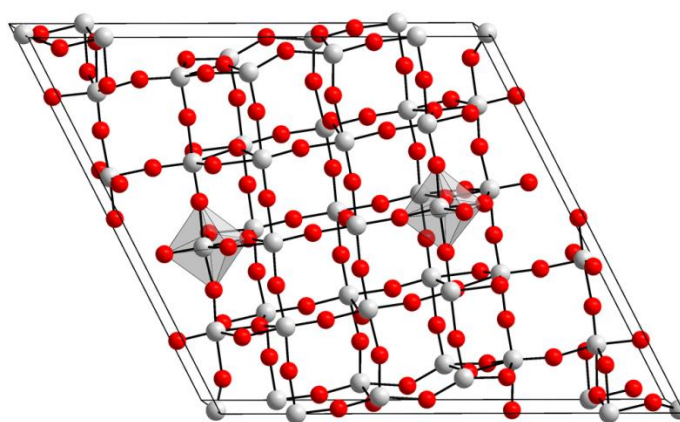
900°C ocorre a recristalização ou sinterização da amostra. Zettlemyer e Walker (1947) expõe que as áreas de superfície ativas do MgO são elevadas.

2.5.2 Nióbio

2.5.2.1 Histórico

Charles Hatchett era membro do Royal Society e iniciou seus estudos com alguns minerais que foram trazidos da América e se encontravam no Museu Britânico de Londres. Hatchett após algum tempo estudando os minerais, finalmente conseguiu isolar um novo elemento na forma de óxido (Figura 17), e em homenagem a América deu o nome do óxido de colômbio, e para o mineral do qual o óxido foi extraído, de columbita (Griffith e Morris, 2003). Ao mesmo tempo na Suécia, Anders Gustaf Ekeberg ao estudar minerais finlandeses afirmou ter encontrado um novo elemento químico e deu a esse elemento o nome de tântalo, que era em homenagem a um dos filhos de Zeus (Greenwood, 2003). Em 1809 William Hyde Wollaston (responsável por descobrir os elementos paládio e ródio) anunciou que o colômbio e o tântalo eram idênticos. Anos mais tarde, Heinrich Rose observou a presença de dois elementos distintos na columbita, o tântalo e outro que chamou de nióbio, que na mitologia grega é a filha de Tântalo, mas que na verdade era o colômbio descoberto por Hatchett. Em 1950, a IUPAC aprovou nióbio como o nome oficial, mais de 100 anos após a sua descoberta (Griffith e Morris, 2003).

Figura 17 - Estrutura cristalina Nb₂O₅.



Fonte: Gatehouse e Wadsley (1964)

2.5.2.2 Características e propriedades

O nióbio é um metal de transição do grupo V, de massa atômica 93 e número atômico 41 sendo 100% de abundância natural, outras propriedades estão apresentadas na Tabela 9 (CBMM, 2017).

Tabela 9 - Propriedades do Nióbio.

Número atômico	41
Raio atômico, nm	2,08
Volume Atômico, cm ³ /mol	10,83
Peso atômico	92,906
Ponto de ebulição, K	5.017
Estrutura cristalina	cúbico de corpo centrado
Densidade, g/l	8,57
Calor de fusão, kJ/mol	26,94

Fonte: CBMM (2017)

2.5.2.3 Utilização Industrial

A utilização do nióbio na forma de produtos básicos ou primários ocorre principalmente nos setores siderúrgicos, metalúrgicos e de componentes elétrico-eletrônicos. As suas aplicações comerciais se deve principalmente às suas características únicas, como a baixa densidade, sua maleabilidade e a sua ductilidade, que quando acrescentada em pequenas quantidades ao aço, melhora bastante suas propriedades mecânicas (Sousa *et al.* 2013) A Tabela 10 mostra de uma forma resumida as principais utilizações do nióbio atualmente.

2.5.2.4 Propriedades na catálise

Os compostos de nióbio são catalisadores interessantes e importantes para várias reações. Embora existam poucas diferenças na tabela periódica entre a eletronegatividade e no raio iônico do Nb e seus vizinhos (V, Zr, Mo), é intrigante que os comportamentos catalíticos dos compostos de nióbio sejam bem diferentes. O caráter fortemente ácido da forma hidratada do pentóxido de nióbio confere alta atividade catalítica quando utilizado

para reações ácidas, logo é muito utilizado como catalisador em reações de esterificação, hidrólise, desidratação, alquilação, desidrogenação e reações oxidativas (Tanabe, 2003).

Tabela 10 - Principais utilizações do nióbio.

Aços Microligados (HSLA): Para aumentar a resistência, tenacidade e refino de estrutura.	Ex: tubos de grande diâmetro para gásóleo, vergalhões para plataforma de exploração de petróleo, construção naval, vergalhões na construção civil.
Superligas: Adicionado junto com níquel e ferro (NiNb e FeNb) produzindo as ligas metálicas de alta pureza, que servem para uso em ambientes oxidantes e corrosivos em temperatura acima de 650°C.	Ex: Indústria aeronáutica, indústria eletrônica, aeroespacial, petroquímica e armamentos.
Ligas de nióbio: Ligas de nióbio com tântalo, tungstênio, zircônio e outros metais foram desenvolvidas para uso em tecnologia de ponta.	Ex: Energia nuclear, motores a jato, foguetes, veículos aeroespaciais.
Materiais electrocrômicos	Como janelas inteligentes e espelhos retrovisores.

Fonte: Sousa *et al.* (2013)

Young e Thorsteinson (1981) descobriram que o etano é desidrogenado oxidativamente em etileno com alta conversão e seletividade utilizando catalisadores de óxido metálico misturados contendo Mo, V e Nb. A atividade catalítica do óxido $\text{Mo}_{16}\text{V}_4\text{Nb}_2$ é alta em comparação com os outros óxidos mistos, sendo a seletividade para a formação de etileno 100%, indicando a importância do efeito promotor do nióbio.

Chen *et al.* (1984), ao pesquisar a esterificação do álcool etílico com ácido acético, perceberam que o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresenta alta atividade catalítica e 100% de seletividade para a produção de ésteres, sendo que com a zeólita HZSM-5 a reação produz quantidades bastante elevadas de éter dietílico e etileno como subprodutos, sendo a seletividade para ésteres de 92%. Smits *et al.* (1991), no estudo da desidrogenação oxidativa de propano em propileno, descobriram que o Nb_2O_5 calcinado a 650 °C mostra uma alta seletividade de 85% a 540 °C, embora a conversão seja baixa. Já Swaan *et al.* (1993) observaram que a

atividade catalítica no acoplamento oxidativo do metano aumenta cerca de 10 vezes quando ao catalisador Li/MgO é adicionado nióbio.

Nowak e Ziolk (1999), ao adicionar nióbio na zeólita NaY, obtiveram uma elevada atividade catalítica para o craqueamento do cumeno, formando benzeno e propileno em vez de n-propil benzeno a 400° C.

Aranda *et al.* (2009) avaliaram a influência da concentração do pentóxido de nióbio na reação de transesterificação dos ácidos graxos do óleo de palma. O Nb₂O₅ utilizado foi sob uma forma hidratada (HY-340) e de diferentes granulometrias (pó, pequenas pastilhas e granulações), sendo as amostras calcinadas a 300 ° C durante 2 h antes da utilização. Como conclusão ele verificou que o Nb₂O₅ apresentou uma das melhores conversões, sendo seu desempenho superior a dos catalisadores zeolíticos. Constatou também que a calcinação no pentóxido de nióbio é um passo chave para ativar locais catalíticos ácidos para obter conversões mais altas.

2.6. ÓLEO VEGETAL

Os biocombustíveis podem ser produzidos a partir de todos os óleos vegetais enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos. Os óleos podem ser originários de vegetais nos formatos de polpas, sementes e amêndoas, como por exemplo, o amendoim, caroço de algodão, baga de mamona, semente de maracujá, semente de tomate polpa de dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, semente de colza, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça (Parente, 2003). A Tabela 11 mostra determinadas oleaginosas e sua respectiva porcentagem em óleo.

Um modo de diferenciar gordura e óleos é o ponto de fusão de cada um. Os óleos possuem um ponto de fusão abaixo de 20°C, já as gorduras possuem um ponto de fusão acima dos 20°C (Moretto, 1998).

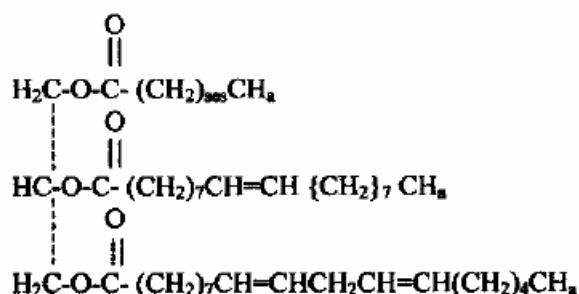
Os componentes do óleo podem ser divididos em dois grupos básicos, os glicerídeos e não-glicerídeos. A classe principal dos triglicerídeos é formada por moléculas derivadas da glicerina com diferentes tipos de ácidos graxos (Moretto, 1998). O triglicerídeo é o formato esterificado de três ácidos graxos ao glicerol (Figura 18). Alguns exemplos de grupos não-glicerídeos são os fosfatídeos, esteróis, metais, ceras, hidrocarbonetos insolúveis, carotenóides, clorofila, tocoferóis, lactonas e metilcetonas (Faria *et al.*, 2002).

Tabela 11 - Oleaginosas e suas respectivas porcentagens em óleo.

Espécie	Porcentagem de óleo (%)
Dendê	22
Babaçu	66
Girassol	38-48
Colza	40-48
Mamona	45-50
Amendoim	40-43
Soja	18

Fonte: (Genovese *et al.*, 2006)

Os ácidos graxos encontrados nos óleos e gorduras apresentam um grupo carboxila e uma longa cadeia formada de átomos de hidrogênio e carbono. Estes ácidos graxos diferem um do outro pelo tamanho da cadeia carbônica e pelo número e posição das ligações insaturadas, e essas diferenças fazem com que suas propriedades físicas e químicas sejam bem distintas (Hartman e Esteves, 1982). Pode se dividir os ácidos graxos em saturados, insaturados e incomuns. Normalmente os ácidos graxos incomuns são aqueles que apresentam um número ímpar de átomos de carbono. Esses tipos de ácidos são difíceis de serem detectados, pois são encontrados em pequenas quantidades (Hartman e Esteves, 1982). Já os saturados possuem pouca reatividade química e os insaturados são mais reativos (Freedman *et al.*, 1989). A Tabela 12 apresenta as fórmulas químicas e nomenclaturas dos ácidos graxos mais encontrados.

Figura 18 - Representação de uma molécula de triglicerídeos.

Fonte: Barnwal e Sharma (2005)

Ácido palmítico, oléico e linoleico são os ácidos graxos mais encontrados na composição química dos óleos vegetais. O ácido palmítico pode ser achado na composição dos ácidos graxos do óleo de palma, já os ácidos oléico e linoléico são os ácidos graxos mais abundantes no óleo de soja (Neto *et al.*, 2000). A Tabela 13 apresenta a composição química em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras.

Alguns fatores influenciam a escolha do óleo vegetal para sua utilização em biocombustível, como por exemplo, a geografia, o clima e a economia. Em países de clima tropical, o óleo mais usado para a produção de biocombustíveis é o óleo de palma, já nos Estados Unidos, utiliza-se o óleo de soja, na Alemanha a maior parte é feita de óleo de colza (Ferrari *et al.*, 2005). No Brasil, os óleos mais usuais são os óleos de soja, palma, algodão, milho, babaçu e amendoim (Viera e Moreira, 2009). Em função dos investimentos no setor agroindustrial e pela extensão territorial, o óleo de soja é o óleo vegetal mais produzido no Brasil.

Tabela 12 - Fórmulas químicas e nomenclatura dos ácidos graxos mais comuns.

Nome do ácido graxo	Nomenclatura dos ácidos graxos	Nº de átomos de Carbono/Nº de ligações dupla	Fórmula
Láurico	Dodecanóico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Esteárico	Octadecanóico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Arachídico	Eicosenóico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behenico	Docosanóico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignocérico	Tetracosanóico	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oléico	Cis-9-Octadecanóico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico	Cis-9,cis-12-Octadecadienóico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolenico	Cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienóico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Euríico	Cis-13-Docosanóico	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

Fonte: Barnwal e Sharma (2005)

2.7 CRAQUEAMENTO DO ÓLEO VEGETAL

O processo de craquear óleos vegetais e assim transformá-los em hidrocarbonetos é similar ao processo utilizado nas frações de petróleo para obter hidrocarbonetos de pesos moleculares menores (Chang e Wan, 1947). O procedimento de quebra da cadeia dos óleos vegetais é realizado em temperaturas acima de 350°C, utilizando ou não catalisadores, o que leva à formação não apenas de hidrocarbonetos mais também de compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, além de monóxido e dióxido de carbono e água (Suarez *et al.*, 2007). Esses produtos obtidos podem ser separados em quatro fases diferentes: gasosa, líquida orgânica, aquosa e sólidos. A fase gasosa é formada por monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos leves, já a fase de líquido orgânico é a que contém propriedades parecidas as da destilação do petróleo e podem ser separados por destilação fracionada, nessa fase contém hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e compostos oxigenados, que aparecem como ácidos graxos, alcoóis, aldeídos e cetonas (Williams e Horne, 1995).

Tabela 13 - Composição química em ácidos graxos de óleos e gorduras.

Óleo vegetal	Palmítico 16:01	Estearico 18:0	Palmitoléico 16:1	Oléico 18:1	Linoleico 18:2	Outros ácidos
Sebo	29,0	24,5	-	44,5	-	-
Coco	5,0	3,0	-	6,0	-	65,0
Oliva	14,6	-	-	75,4	10,0	-
Amendoim	8,5	6,0	-	51,6	26,0	-
Algodão	28,6	0,9	0,1	13,0	57,2	0,2
Milho	6,0	2,0	-	44,0	48,0	-
Soja	11,0	2,0	-	20,0	64,0	3,0
Amêndoa	4,9	2,6	0,2	81,4	10,5	0,3
Semente de papoula	12,6	4,0	0,1	22,3	60,2	0,8
Colza	3,5	0,9	0,1	54,1	22,3	9,1
Cártamo	7,3	1,9	0,1	13,5	77,0	0,2
Girassol	6,4	2,9	0,1	17,7	72,8	0,1

Fonte: Balat e Balat (2008)

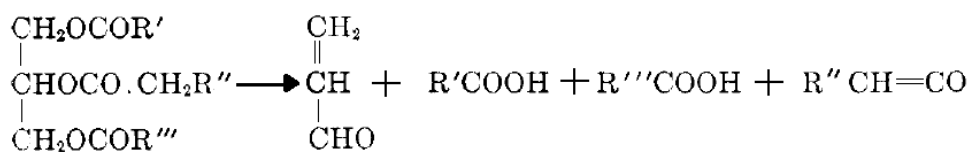
2.7.1 Craqueamento térmico

A energia térmica é a principal responsável pelo craqueamento térmico de qualquer biomassa. Segundo Chang e Wan (1947), o processo de pirólise do óleo vegetal pode ser dividido em dois estágios diferentes e sucessivos, o craqueamento primário e o craqueamento secundário.

O craqueamento primário é a etapa que ocorre a quebra da ligação entre o carbono e o oxigênio entre parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo (Figura 19). Foram desenvolvidos dois mecanismos para tentar explicar esse processo, o mecanismo de transferência de um hidrogênio e o de eliminação de um hidrogênio beta (Vonghia *et al.*, 1995). No primeiro mecanismo cada cadeia de triglicerídeo consegue retirar um alceno terminal, formando como subproduto uma molécula de “triacetin” (Chang e Wan, 1947). O segundo mecanismo o hidrogênio na posição beta em relação à primeira cadeia do triglicerídeo, interage com os pares de elétrons do oxigênio do grupo acila da referida cadeia, formando o uma molécula de “triacetin”.

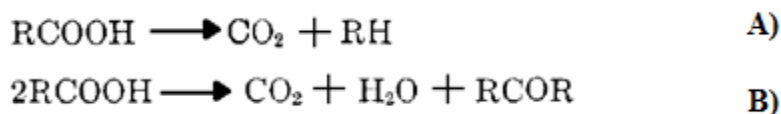
No craqueamento secundário ocorre o processo de desoxigenação dos ácidos carboxílicos (Chang e Wan, 1947) que também possui dois mecanismos, a descarboxilação e a decarbonilação (Figura 20). Na decarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono, já na descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono. O processo se dá por meio de reações de radicais. Ambos os mecanismos ocorrem simultaneamente no craqueamento térmico.

Figura 19 - Reação do craqueamento primário.



Fonte: Chang e Wan (1947)

Figura 20 - Rotas para a degradação dos ácidos formados no craqueamento secundário. A = descarboxilação e B = decarbonilação.



Fonte: Chang e Wan (1947)

Alencar *et al.* (1983) estudaram a pirólise de óleos vegetais provenientes de plantas tropicais, como o babaçu, o pequi e a palma em temperaturas de 300-500°C sob pressão atmosférica em um reator de vidro. Os principais produtos obtidos da pirólise foram alcanos de cadeia linear e 1-alcenos. Pequenas quantidades de hidrocarbonetos cíclicos foram detectadas em triglicérides constituídos por ácido oleico como a principal porção.

Idem *et al.* (1996) observaram a distribuição do produto obtido a partir do craqueamento térmico do óleo de canola utilizando um reator de leito fixo em temperaturas de 300-500°C e pressão atmosférica. Os resultados mostraram que os produtos consistiam essencialmente em hidrocarbonetos C₄ e C₅, aromáticos e hidrocarbonetos alifáticos C₆⁺ e olefinas C₂-C₄, bem como uma fração de combustível semelhante ao diesel e hidrogénio.

Sadrameli e Green (2007) utilizaram o óleo de canola degomado e refinado, a pressão atmosférica e temperatura de 300-500°C em um reator de aço inoxidável. Os principais grupos químicos encontrados foram parafinas leves, olefinas C₂-C₄, gases C₄-C₅, álcoois, cetonas, aldeídos, aromáticos e coque. Durante o experimento, observou-se que quanto maior a temperatura maior é a formação de produto gasoso e menor a formação de produto líquido. A formação de coque se manteve a mesma pra todas as temperaturas utilizadas menos para a temperatura de 300°C que não houve a formação. Com o aumento da temperatura também houve um aumento na quantidade de óleo residual na composição do produto.

Usando óleo de soja, óleo de rícino e óleo de palma e temperaturas de pirólise entre 350 e 400 °C, Lima *et al.* (2004) obtiveram dois tipos de fases líquidas: aquosas e orgânicas. A fase orgânica foi destilada em quatro frações: F1 < 80 °C, 80 < F2 <140 °C, 140 < F3 < 200 °C e F4 > 200 °C. Em geral, os autores mostraram que os três óleos vegetais deram rendimentos líquidos similares nas quatro frações líquidas. A fração F4, que seria esperada para modelar uma mistura semelhante a diesel, mostrou-se compostas por olefinas, parafinas, ácidos carboxílicos e aldeídos, sendo a quantidade do último maior no caso da pirólise do óleo de rícino. A fração F4 da pirólise do óleo de rícino também apresentou uma maior concentração de compostos com um comprimento de cadeia elevado tanto em hidrocarbonetos (C15-C16) quanto em ácidos graxos (C11-C12) em comparação com os outros dois óleos (C11-C14) e (C7- C11), respectivamente. No caso de compostos obtidos a partir da pirólise de óleos de soja e de palma, as propriedades gerais do combustível, como a viscosidade, o índice de cetano e as concentrações de enxofre, estavam dentro dos padrões brasileiros para o combustível diesel mineral.

Fortes e Baugh (1999) compararam os produtos obtidos da pirólise do óleo de macaúba nas temperaturas de 700 e 800°C, em tempos de 5, 10, 20 e 30 segundos. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de hélio usando-se um pirolisador de filamento modelo Girdel 75 -Py -1, conectado diretamente a um cromatografo gasoso. A pirólise dos óleos gerou grande número de compostos tais como hidrocarbonetos, aldeídos e ácidos carboxílicos, este último refletindo a composição original dos óleos. Com o aumento da temperatura houve uma diminuição na produção de alcanos e um aumento na quantidade de ácidos carboxílicos em todos os tempos.

Para melhor compreensão do processo de pirólise Yang *et al.* (2006) investigaram o processo utilizando o óleo de palma em um leito empacotado com a temperatura variando da ambiente até 1000°C. Os componentes do produto gasoso consistiram principalmente de H₂, CO₂, CO e CH₄, juntamente com traço C₂H₄ e C₂H₆. O rendimento máximo foi atingido a 500°C e constituído de uma mistura de ácido, éter, fenol, etc. À medida que a temperatura aumentava de 400 para 800°C, o teor de H₂ aumentou significativamente de 3,2% para 38%, enquanto o teor de CO₂ diminuiu acentuadamente de 68 para 30%. De 800 a 1000°C, os teores de H₂ (38%) e CO₂ (30%) mantiveram-se estáveis. Em toda a faixa de temperatura estudada, o teor de CO (25-20%) diminuiu ligeiramente com o aumento da temperatura. O CH₄ comportou-se de forma diferente das outras espécies de gás. Com a temperatura aumentando de 300 a 600°C, o teor de CH₄ aumentou linearmente de 4 para 11,42%. Depois disso, com o aumento da temperatura, diminuiu ligeiramente o seu valor para 8,71% a 1000°C. A quantidade obtida de C₂H₄ e C₂H₆ é pequena e seu conteúdo não mostrou uma mudança óbvia com a variação de temperatura.

Oliveira *et al.*(2006) estudaram as calorias de combustão de várias frações líquidas obtidas a partir da pirólise e transesterificação de óleos de soja e de palma. O calor de combustão do produto pirolisado é menor que o do óleo refinado, sendo o último menor do que a do diesel mineral. Isso demonstra, portanto, que, para uma determinada quantidade de energia, é necessária uma quantidade maior de biocombustíveis do que o diesel mineral.

Doll *et al.*(2008) estudaram propriedades dos biocombustíveis obtidos por pirólise, como densidade, viscosidade cinemática e tensão superficial. A pirólise foi realizada utilizando óleo de soja refinado, bem como o *soapstock* de soja (que é o produto obtido por extração alcalina dos ácidos graxos livres presentes no óleo de soja). Essas propriedades físicas foram estudadas nos produtos diretamente obtidos por pirólise a 350°C ou em suas misturas com diesel mineral com conteúdo de enxofre baixo (15 ppm) ou alto (50 ppm). De todas as medidas, os autores concluíram que os produtos líquidos obtidos a partir da

pirólise do óleo de soja refinado e do *soapstock* de soja podem ser utilizados como aditivos para o combustível para diesel.

Em 2007, Li *et al.* analisaram a relação entre a composição de gás a temperaturas variadas no craqueamento térmico do óleo de palma. A pirólise foi conduzida num reator de leito fixo de quartzo, com um sistema de alimentação contínuo, em pressão atmosférica e em contracorrente a diferentes temperaturas em um tempo de reação de 30 minutos. Com a temperatura aumentando de 500 a 900°C, o rendimento de óleo foi diminuído, enquanto que do gás total foi aumentado gradativamente. Entretanto, a variedade e a proporção de compostos oxigenados no interior do óleo diminuíram com um aumento da temperatura, enquanto que os dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos mostraram um aumento acentuado, com um pico observado a 800°C. Eles concluíram que com o aumento da temperatura, o óleo primário, contendo principalmente compostos oxigenados, foi transformado em um óleo secundário constituído por fenólicos dominantes; Então, o óleo tornou-se mais aromático com o aumento da temperatura e finalmente levou ao óleo terciário que foi dominado por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Enquanto isso, a temperatura crescente promoveu reações secundárias de óleo para resultar na evolução de gases como CO, CO₂, H₂, CH₄, e assim por diante. Em particular, o rendimento de H₂ e CO pode ser considerado como um indicador para reações secundárias de óleo.

O trabalho de Wiggers *et al.* (2009) descreveu a formação de frações líquidas a partir da pirólise do óleo de soja em uma unidade piloto de pirólise rápida. As experiências foram realizadas a 450, 525 e 600°C com a presença ocasional de vapor. O vapor foi utilizado tanto para limpar o reator no final de um experimento quanto para permitir o pré-aquecimento da seção de reação antes da alimentação do óleo de soja. Os produtos obtidos foram separados em três frações por destilação: uma fração residual (RF > C₂₂), uma fração de óleo pesado (C₁₁ < HBO < C₂₂) e uma fração de óleo leve (C₄ < LBO < C₁₀), as frações pesadas e leves simulando uma gama de compostos compatíveis com diesel ou gasolina, respectivamente. Os melhores rendimentos das frações líquidas foram obtidos a 525°C. As análises das frações líquidas mostraram que LBO continha alcanos, alcenos e aromáticos até dimetilbenzenos. Os mesmos tipos de famílias de hidrocarbonetos foram encontrados na fração HBO com pesos moleculares médios mais altos. Na HBO, as análises também mostraram a presença de ácidos graxos não transformados e de polialquilbenzenos.

Mesmo que o craqueamento puramente térmico seja um processo simples e necessite apenas de uma temperatura elevada para a produção de biocombustíveis, a ausência de

catalisadores no processo leva à presença de compostos oxigenados no produto final líquido, fazendo com que a sua acidez também seja maior, logo, o emprego de catalisadores é essencial para obter um produto líquido com uma qualidade superior.

2.7.2 Craqueamento catalítico

Como já mencionado, a participação do catalisador na reação faz que com determinadas rotas da reação sejam favorecidas, assim obtendo um perfil diferente no produto final. Inúmeros catalisadores já foram estudados para analisar sua influência durante o craqueamento dos óleos vegetais. Um dos primeiros trabalhos publicados foi em 1945, por Otto (Otto, 1945), onde ele analisava o craqueamento catalítico de óleos vegetais com catalisadores heterogêneos.

As zeólitas ácidas atualmente são um dos materiais mais estudados para o craqueamento de diversos óleos vegetais. Seus sítios ácidos de Lewis e de Brønsted juntamente a seletividade presente em cada tipo de zeólita modula a formação dos produtos. Suarez *et al.* (2007) relataram que sólidos com uma grande quantidade de sítios ácidos de Brønsted no interior dos poros, beneficia a geração de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos cíclicos e lineares.

Weisz *et al.* (1979) utilizaram uma corrente de hidrogênio (300 ml por hora) sobre 2 ml de catalisador HZSM-5 sob pressão atmosférica, usando óleo de milho, óleo de rícino e óleo de jojoba. Em todos os casos, foi conseguido um elevado grau de conversão em aromáticos BTX (benzeno, tolueno, xilenos). A mistura de produto é semelhante àquela obtida a partir de metanol e constitui uma gasolina de alta qualidade com um índice de octano de 90 a 96. Na comparação dos produtos, o óleo de jojoba foi o que obteve uma maior quantidade de parafinas e óleo de rícino em aromáticos.

A composição do óleo da pirólise antes e depois da utilização dos catalisadores (Na-ZSM-5, H-ZSM-5, Y e alumina ativada) foi estudada por Williams e Horne (1995), onde encontraram apenas pequenas diferenças nos rendimentos de produto e composições para os catalisadores Na-ZSM-5 e H-ZSM-5. Os catalisadores ZSM-5 deram os maiores rendimentos de produtos hidrocarbonados quando comparados com os da zeólita Y e alumina ativada. A formação de coque foi maior para zeólita Y e alumina em comparação com os catalisadores Na-ZSM-5 e H-ZSM-5. A análise da composição do gás após a reação mostrou um aumento de CO, CO₂ e H₂, alcano e alceno em comparação com a

pirólise não catalisada. A análise elementar do produto mostrou que as espécies oxigenadas diminuíram e as espécies aromáticas aumentaram em concentração com os catalisadores.

Idem et al. (1997) analisaram 7 catalisadores diferentes em um micro reator de leito fixo, com temperaturas de 400 a 500°C, pressão atmosférica, utilizando o óleo de canola. Os resultados mostraram que a decomposição inicial do óleo de canola em hidrocarbonetos de cadeia longa e hidrocarbonetos oxigenados era independente das características do catalisador. Contudo, o craqueamento secundário das moléculas pesadas resultantes em moléculas leves (gás ou líquido) pareceu ser aumentado pelas características amorfas e sem seletividade de forma do catalisador (como na sílica-alumina, γ -alumina e sílica). Em contraste, a seletividade de forma dos catalisadores do tipo HZSM-5 e silicato permitiram uma pequena quebra secundária resultando num baixo rendimento de gás e um rendimento elevado em produto líquido orgânico.

Santos *et al.* (1998) estudaram a decomposição catalítica do óleo de soja num reator de leito fixo a 673 e 773 K e utilizando como catalisadores a sílica-alumina amorfa e as zeólitas USY, H-Mordenite e HZSM-5. A degradação térmica do óleo de soja formou os ácidos carboxílicos como um dos produtos primários presentes na mistura reacional. Quando em presença dos catalisadores USY e HZSM-5 observaram-se a formação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e com a H-Mordenita e a sílica-alumina amorfa os principais produtos foram parafinas. Santos e colaboradores concluíram que a natureza dos sítios ácidos nas zeólitas e sua capacidade de adsorção influenciaram na distribuição dos produtos.

Dandik *et al.* (1998) utilizaram o óleo de girassol na presença de diferentes quantidades de HZSM-5 de 400 e 420°C num reator equipado com uma coluna de fracionamento empacotada, cujo comprimento foi variado. Os produtos consistiam em hidrocarbonetos gasosos e líquidos, ácidos, CO, CO₂, água e coque. Os rendimentos do produto e as composições foram afetados pelo teor de catalisador, temperatura e comprimento da coluna. A maior conversão (96,6%) de óleo usado e o rendimento máximo de hidrocarbonetos líquidos (33%) foram obtidos à temperatura mais alta (420°C), maior teor de catalisador (20%) e menor comprimento de coluna (180 mm) empregado. Os teores de aromáticos no produto líquido foram, em geral, inferiores aos obtidos com reatores de leito fixo. O teor de hidrocarboneto isomérico do produto de hidrocarboneto líquido aumentou com o aumento no comprimento da coluna enquanto o teor de n-alceno diminuiu. A 420°C, o conteúdo de n-alceno aumentou significativamente com o aumento do comprimento da coluna.

Twaiq *et al.* (1999) avaliaram o craqueamento catalítico de óleo de palma para produção de combustíveis utilizando as zeólitas HZSM-5, zeólita β e a USY, suas respectivas fórmulas híbridas (HZSM-5-USY e HZSM-5-zeólita β) e também a zeólita ZSM-5 impregnada com potássio, em um micro reator de leito fixo operado à pressão atmosférica, em uma temperatura de reação de 350-450°C e velocidades espaciais horárias em peso (WHSV) de 1 - 4 h⁻¹. Os principais produtos obtidos foram produtos líquidos orgânicos (OLP), gases de hidrocarbonetos e água. HZSM-5 deu uma conversão de 99% em peso e um rendimento de gasolina de 28% em peso a uma temperatura de reação de 350 °C e WHSV de 1 h⁻¹ e foi a melhor entre as três zeólitas testadas. O catalisador híbrido HZSM-5-USY obteve um melhor rendimento do que o catalisador USY para a gasolina, enquanto que o catalisador híbrido HZSM-5-zeolite β obteve uma conversão mais baixa comparada com a da zeólita β . E quando analisado a impregnação com potássio, houve uma diminuição na seletividade de 45 para 10% em peso com um aumento na concentração de potássio de 0 a 1,5% em peso.

Ooi *et al.* (2004) examinaram o craqueamento catalítico da mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de palma sobre o catalisador HZSM-5 num micro reator de leito fixo à pressão atmosférica, e temperatura de reação de 400-450°C, variando a relação ácido graxos/catalisador (6-10) e velocidade espacial horária em peso (2,5-4,5 h⁻¹) sobre o rendimento de hidrocarboneto líquido. Os principais componentes dos produtos gasosos foram propano, propileno, butano e butilenos. O OLP obtido continha hidrocarbonetos líquidos, que pertencem à fração de gasolina, querosene, fração de diesel, respectivamente. A distribuição do produto variou à medida que a temperatura e a mistura de ácidos graxos em relação ao catalisador foram alteradas. O rendimento de produto gasoso aumentou com a temperatura e não foi influenciado com aumento da proporção de ácido graxos/catalisador, enquanto o rendimento de OLP diminuiu de 62,2 para 55,9% em peso. O maior rendimento para gasolina foi obtido a temperatura de 425°C, com uma razão ácido graxos/catalisador 8 e WHSV de 4,5. Já para o OLP, o maior rendimento foi a 450°C, com uma razão ácido graxos/catalisador 6 e WHSV de 4,5.

Lima *et al.* (2004) analisaram a pirólise de óleo de soja sobre o zeólito HZSM-5 a 400°C e comparou com a pirólise sem o uso do catalisador. Os resultados mostram que os picos correspondentes aos ácidos carboxílicos na pirólise com a HZSM-5 diminuíram ou desapareceram completamente, surgindo novos picos, correspondendo a produtos de hidrocarbonetos. Este resultado indica claramente que é possível desoxigenar o produto de

pirólise de óleo vegetal de modo a obter um combustível de tipo hidrocarboneto diesel enriquecido.

Buzetki *et al.* (2011) estudaram o craqueamento de óleo de colza nas temperaturas entre 350 e 440°C em pressão atmosférica, na presença de diversos catalisadores, entre eles a zeólitas NaY, CL, HY, Na-ZSM5, NH₄Y e HZSM5. Esses autores obtiveram um rendimento de condensado líquido de 85 a 90% em peso que contém especialmente parafinas, olefinas e ácidos graxos, que representam o principal componente oxigenado da mistura. Entre os catalisadores de craqueamento testados, a atividade elevada é exibida pela zeólita sintética NaY e pela zeólita natural CL. Após utilização repetida do mesmo catalisador NaY e CL em 4 ciclos foi observada uma ligeira diminuição da atividade do catalisador.

Doronin *et al.* (2012) investigaram as rotas de transformação de óleos vegetais (coco, colza, mostarda e girassol) sob condições de craqueamento catalítico. Foi demonstrado que a introdução de zeólito HZSM5 na composição do catalisador de craqueamento de óleo promove a formação de olefinas leves C2-C4 e o rendimento de propileno e butileno aumenta. Durante o craqueamento em catalisadores do tipo bizeólitos (HZSM5/HY) são observados rendimentos elevados de ambas as frações de gasolina e olefinas leves. Os óleos com um índice elevado de instauração foram craqueados no catalisador de bizeolite, produzindo principalmente hidrocarbonetos mono e poliaromáticos. Verificou-se que para a produção máxima de olefinas leves e gasolina é necessário utilizar óleos com uma concentração aumentada de ácidos graxos saturados.

Além das zeólitas, outros materiais já foram estudados na pirólise de óleos vegetais. Suarez *et al.* (2007) relataram que há a completa desoxigenação nos produtos obtidos da pirólise do óleo de mamona quando utilizado raspas de cobre e alumínio como catalisador e que halogenetos, carbonatos e hidróxidos de metais representativos e de transição também conseguem obter o mesmo resultado. Ele diz ainda que os óxidos básicos estabilizam os ácidos carboxílicos formados na primeira fase da pirólise.

As conversões de óleo de canola através do craqueamento com MgO e CaO obtiveram como produto o coque, gás, OLP e óleo residual. Idem *et al.* (1997) observaram que o rendimento de óleo residual foi maior nos testes com os óxidos do que na ausência de catalisador sendo eles compostos essencialmente por hidrocarbonetos de cadeia longa e hidrocarbonetos oxigenados. A desoxigenação dos hidrocarbonetos não ocorreu, pois o craqueamento secundário foi inibido pela presença de locais básicos no catalisador, sendo o grau de inibição maior para os testes que utilizaram o óxido de cálcio, o que pode ser

atribuído à presença de sítios básicos mais fortes no óxido de cálcio do que em óxido de magnésio.

O pentóxido de nióbio foi testado na reação de transformação do óleo de soja em um micro reator de leito fixo e fluxo contínuo, a 350°C, sob fluxo de N₂ por Gonzalez *et al.* (2000) e mostrou-se promissor para as reação de reforma de óleos. Os produtos obtidos apresentaram acidez parecida com os combustíveis de fontes fosseis, e os testes mostraram que com o aumento na temperatura de calcinação houve uma diminuição na acidez do pentóxido de nióbio em decorrência da desidroxilação de sua superfície.

As propriedades catalíticas dos catalisadores à base de nióbio foram investigadas na conversão do ácido oleico em combustíveis líquidos à pressão atmosférica e a temperatura de 623 K por Reguera *et al.* (2004). Os testes catalíticos foram feitos em um reator de leito fixo e fluxo contínuo com uma razão de ácido/catalisador igual a 4, utilizando N₂ como gás de arraste. A adição de H₃PO₄ ao Nb₂O₅ gerou um acréscimo na acidez total, porém um bloqueio parcial dos poros. A comparação entre o catalisador H₃PO₄/Nb₂O₅ e Nb₂O₅ puro indicou que a impregnação do ácido fosfórico aumentou a eficiência na descarboxilação do ácido oleico. No entanto, o catalisador NbOPO₄ apresentou os melhores resultados em atividade e seletividade para o combustível diesel, o que provavelmente está relacionado aos seus sítios ácidos e ao alto valor da sua área específica.

Brandão *et al.* (2009) testaram o pentóxido de nióbio e sua forma obtida após o tratamento com o ácido sulfúrico, fosfórico, nítrico na reação de pirólise. Os testes foram realizados em um balão de fundo redondo de três bocas ligado a um condensador de vidro e um coletor graduado a uma temperatura de reação entre 350 - 400°C. Os produtos da pirólise catalítica do óleo de soja consistiram principalmente numa mistura de hidrocarbonetos lineares e compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos. A presença dos catalisadores de óxido de nióbio durante a pirólise pode explicar a estabilização das estruturas de ácidos carboxílicos, aumentando a acidez dos produtos obtidos. A maior atividade de desoxigenação foi obtida com o Nb₂O₅/H₂SO₄. Observaram-se pequenas diferenças na distribuição das frações destiladas, sugerindo que todos os catalisadores testados atuam de forma semelhante na pirólise do óleo de soja.

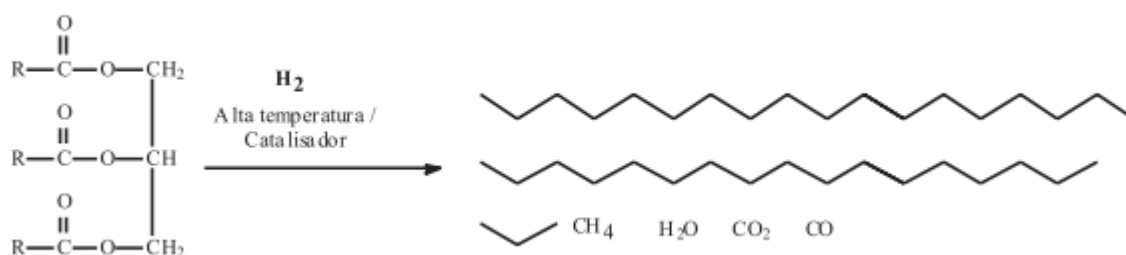
A partir dos trabalhos descritos há indicativos de que a pirólise e as transformações termocatalíticas de triglicerídeos e compostos relacionados podem desempenhar um papel importante na formação de combustíveis líquidos.

2.7.3 Hidrocraqueamento

O processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de óleos e gorduras sob altas pressões de hidrogênio e na presença de catalisadores é chamado de hidrocraqueamento. Um esquema da reação de hidrocraqueamento de óleos e gorduras é mostrado na Figura 21 (Suarez *et al.*, 2009).

A hidrogenação foi empregada por Feng *et al.* (2009) para converter o óleo com alto teor de triglicerídeos em alcanos de cadeia linear. Nesse processo, foi utilizado o hidrogênio gasoso como gás de arraste sobre um catalisador de hidroprocessamento de petróleo convencional a temperaturas e pressões elevadas. Como resultado, houve uma remoção de 99,7% do oxigênio e todos os ácidos presentes no óleo. A quantidade de hidrocarboneto cíclico e aromático presentes no produto foi bem menor que nos combustíveis convencionais (Vonghia *et al.*, 1995).

Figura 21 - Hidrocraqueamento de hidrocarbonetos.



Fonte: Suarez *et al.* (2009)

Gusmão *et al.* (1989) estudaram o hidrocraqueamento do óleo de soja comercial e do óleo de babaçu em um reator descontínuo sob pressão parcial de hidrogênio (10 - 200 bars) e a uma temperatura de 623-673K, utilizando os catalisadores Ni/SiO₂ e Ni-Mo/ γ Al₂O₃. Observou-se durante a degradação térmica de óleos vegetais que o craqueamento começou a temperaturas próximas a 300°C e a fase gasosa mostrou a presença de produtos como CO, CO₂, H₂O e CH₄ e também hidrocarbonetos C₂, C₃ e C₄. Os produtos gasosos oxigenados provavelmente resultam de três tipos diferentes de reações de descarboxilação, descarboxilação e desoxigenação, enquanto que os gases saturados podem ser formados por hidrogenação do glicerol após a liberação de fragmentos de ácidos graxos e/ou hidrogenólise adicional e reformulação desses fragmentos.

Zandonai *et al.* (2014) testaram o hidrocraqueamento do óleo de soja utilizando a zeólita Y em sua forma ácida (HY) como catalisador, sendo sua estrutura e acidez avaliada por ressonância magnética de ^{29}Si e dessorção à temperatura programada (DTP). O processo se realizou em reator de leito fixo e o produto analisado a cada trinta minutos de reação por cromatografia a gás com espectrometria de massas, em duas horas de reação. Obteve-se seletividade a hidrocarbonetos no primeiro período, tendo sua atividade reduzida com o tempo. O produto líquido apresentou além dos combustíveis, compostos oxigenados, em quantidades significativas, apenas após 30 min de reação. A modificação da atividade ocorreu principalmente pela ação do coque.

Zandonai *et al.* (2014i) estudaram o processo de modificação do perfil de sítios ácidos da zeólita ZSM-5, através do processo de troca iônica com amônio e em seguida, realizou testes catalíticos em um reator contínuo de leito fixo com o objetivo de produzir hidrocarbonetos na faixa dos combustíveis. Para a caracterização do catalisador foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX) e ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si . Os produtos foram analisados via cromatografia a gás com detectores de condutividade térmica e espectro de massa. O emprego na troca iônica na zeólita ZSM-5 foi capaz de promover um aumento na força dos sítios ácidos do material. O que melhorou consideravelmente a capacidade de craqueamento do catalisador, levando a uma melhora na atividade e modificação da seletividade.

Ortiz *et al.* (2016) avaliaram a diferença na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante o hidrocraqueamento do óleo de soja bruto. A reação foi realizada em um reator de leito fixo (FBR) a $450\text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade espacial mássica (WHSV) de $2,23\text{ h}^{-1}$ sob atmosfera de H_2 . Observou-se que o aumento na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diminuiu a acidez das zeólitas, a superfície específica e diâmetro de poro evidenciando que embora a estrutura cristalina das zeólitas seja igual, a distribuição dos produtos de reação foi diferente por causa dos diferentes valores de acidez presentes.

2.8 TROCA IÔNICA

Um sólido ácido é aquele que tem a tendência de doar prótons (acidez de Brønsted), ou aceitar pares de elétrons (acidez de Lewis) (Kladnig, 1976). A propriedade de troca iônica pode ser observada em minerais como silicatos cristalinos, argilas e zeólitas. Esse processo é intrínseco desses minerais, pois é produto de substituição isomórfica dos átomos de silício pertencentes à rede cristalina, por outros átomos (Giannetto Pace *et al.*,

2000). A capacidade das zeólitas de sofrer de troca iônica é uma das suas propriedades mais importantes. Ela nos permite modificar o campo elétrico dentro dos cristais das zeólitas, que por sua vez modifica as propriedades absorventes e catalíticas de uma forma mais sutil do que uma simples peneiras moleculares (Auerbach *et al.* 2003).

A zeólita Y apresenta átomos de alumínio coordenados tetraedricamente com estruturas tridimensional (AlO_4^-), o que resulta numa densidade de carga negativa na rede cristalina. A neutralização desta carga é obtida pela introdução de cátions monovalentes (metais alcalinos) nos sítios estruturais da zeólita. Os metais alcalinos na zeólita podem ser trocados iônica por cátions di ou trivalentes (metais alcalinos terrosos ou terras raras). Estes são de grande importância na geração de acidez protônica, devido a um aumento no campo eletrostático na zeólita, promovendo uma maior separação de carga. Como consequência, os grupos hidroxilas são polarizadas e tornam-se mais ácidos (Ward, 1968).

As zeólitas protonadas podem ser obtidas pelo ataque dos átomos de alumínio por ácidos, já que as estruturas das zeólitas são extremamente abertas. A estabilidade das zeólitas estará limitada pela solubilidade do alumínio intraretecular. Esses sólidos podem ser classificados em três grupos, dependendo da estabilidade da sua forma ácida (Giannetto Pace, 1990).

Grupo 1 – Zeólitas que não podem ser obtidas na forma ácida sem colapso na estrutura cristalina.

Grupo II – Zeólitas que podem ser modificadas para a forma ácida pela troca iônica com uma solução ácida.

Grupo III- Zeólitas que somente podem ser obtidas na forma ácida por métodos indiretos. Este método resulta na troca da zeólita com um íon, e posteriormente através de um aquecimento, a zeólita se transforma na forma ácida.

A Tabela 14 exhibe alguns exemplos de zeólitas pertencentes a cada categoria. Normalmente o método mais utilizado é o método indireto para obtenção da H-zeólita. A troca iônica por ácidos conduz a uma desaluminação, e na maioria dos casos uma perda na cristalinidade.

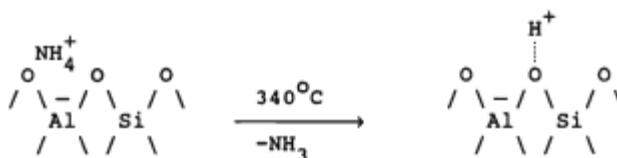
A modificação da zeólitas de forma indireta pode ser feita através da decomposição térmica da forma NH_4^+ zeólita (Stamires e Turkevich, 1964). Segundo Turkevick e Ono (1969), a 340 °C, o íon amônio se decompõe, gerando um centro ácido de Brønsted na superfície da zeólita, representado pela hidroxila formada pela interação dos prótons H^+ com o oxigênio da rede cristalina, de acordo com a Figura 22.

Tabela 14 - Resistencia ácida das zeólitas.

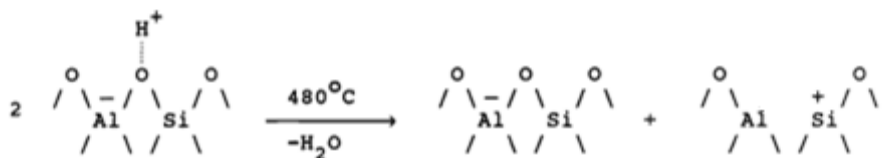
Grupo I	Grupo II	Grupo III
A	Mordenita	Faujasita
X	Erionita	Chabazita
L	Ferrierita	Y
Cancrinita	ZSM-5	Gmelinita
Sodalita	Beta	

Fonte: Giannetto Pace *et al.* (2000).

Acima de 480 °C, os prótons na zeólita são removidos sob forma de água, e dois centros ácidos de Brönsted são convertidos em um centro ácido de Lewis e um centro básico de Brönsted, como esquematizado na Figura 23.

Figura 22 - Modificação da zeólita por meio do íon amônio.

Fonte: Giannetto Pace *et al.* (2000).

Figura 23 - Conversão dos centros ácidos de Brönsted.

Fonte: Giannetto Pace *et al.* (2000).

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo evidencia a metodologia utilizada para a preparação dos catalisadores zeolíticos, as técnicas de caracterização e a metodologia utilizada no processo de craqueamento catalítico.

A parte experimental dessa pesquisa foi realizada nos laboratórios de catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá - UEM.

3.1 MATERIAIS

Os produtos químicos utilizados para a realização desse trabalho são de pureza analítica: Ácido clorídrico (Vetec), ácido Nítrico (Fmaia), álcool Metílico (Nuclear), isopentano (Vetec), cloreto de amônio (Biotec), cloreto de sódio (Nuclear), hidróxido de sódio (Dinâmica), oxalato amoniacal de nióbio(Cbmm), sulfato hepta-hidratado de magnésio(Synth), hidróxido de amônio(Synth), ácido fluorídrico (Nuclear), ácido bórico (Biotec), ácido sulfúrico (Nuclear). Também foi utilizado as zeólitas NaY e ZSM-5 (cedida pela Fábrica Carioca de Catalisadores), e o óleo de soja bruto (doador por uma cooperativa agroindustrial).

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Foram preparados 10 g de cada catalisador utilizando as zeólitas comerciais NaY e a ZSM-5. As metodologias de preparo foram por troca iônica e impregnação úmida. A troca iônica foi realizada com Cloreto de Amônio e a impregnação úmida com 5% de Pentóxido de Nióbio e 5% de Óxido de Magnésio. A Tabela 15 mostra os catalisadores utilizados e o tratamento submetido.

Tabela 15 - Catalisadores utilizados e seus respectivos tratamento.

ZSM-5	Pura
NaY	Pura
HZSM-5	Troca iônica com amônia
HY	Troca iônica com amônia
Nb/ZSM-5	Impregnada com Nióbio
Nb/NaY	Impregnada com Nióbio
Nb/HZSM-5	Troca iônica com amônia e Impregnada com Nióbio
Nb/HY	Troca iônica com amônia e Impregnada com Nióbio
Mg/ZSM-5	Impregnada com Magnésio
Mg/NaY	Impregnada com Magnésio
Mg/HZSM-5	Troca iônica com amônia e Impregnada com Magnésio
Mg/HY	Troca iônica com amônia e Impregnada com Magnésio

3.2.1 Metodologia de Impregnação

Primeiramente foram preparadas soluções aquosas, uma contendo o precursor de Nb e outra o de Mg. Este preparo foi realizado a partir da dissolução de Oxalato Amoniacal de Nióbio e Sulfato Hepta-hidratado de Magnésio em água deionizada.

A metodologia da impregnação úmida (Campanati *et al.*, 2003) consistiu em pesar a zeólita (previamente seca por 24 h a 100°C) para uma massa final de 10 g de catalisador, adicionar 1,725 g de Oxalato Amoniacal de Nióbio ($\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou 5,070 g de Sulfato Hepta-hidratado de Magnésio ($\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) solubilizados em 50 ml de água para produzir o catalisador no teor desejado de 5%. Logo após, levou ao evaporador rotativo a vácuo, até a completa secagem do material. O material ficou 24 horas em estufa a 70°C, e posteriormente foi peletizado aplicando uma pressão de 3000 kgf/cm² e em seguida calcinado a 550°C por 4 h.

3.2.2 Metodologia de Troca Iônica

As zeólitas foram submetidas à troca iônica seguindo a metodologia de Zandonai *et al.* (2016). A troca do sódio pelo hidrogênio foi realizada de maneira indireta utilizando Cloreto de Amônio (NH_4Cl) e para isso foi usado um reator do tipo batelada com agitação

magnética, de forma a obter um teor de sólidos de 10% m/m. Primeiramente a zeólita foi deixada em agitação por 12 horas em meio aquoso no reator a temperatura ambiente para uma melhor suspensão. Em seguida, foi adicionado Cloreto de Amônio dissolvido em água e deixado agitar por 10 minutos. Foi medido o pH da mistura e corrigido com soluções de 0,1 mol/L de Hidróxido de Amônio (NH₄OH) e de Ácido Clorídrico (HCl) afim de obter um pH final entre 4,5 e 4,7. Posteriormente a mistura foi mantida a 75°C por 2 horas com agitação, ao término foi filtrado e lavado três vezes com água deionizada no volume igual ao da torta obtida. Secou-se em estufa a 100°C e calcinou em mufla com temperatura final de 550°C por 6 horas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores é de grande importância para compreensão dos seus efeitos.

Os catalisadores foram caracterizados por Absorção Atômica, Análise Textural, granulometria, Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Dessorção à Temperatura Programada de Amônia, Espectroscopia em Infravermelho.

3.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica

Essa técnica foi utilizada para a determinação da quantidade presente de Nb₂O₅, MgO e Si/Al_{bulk} nos catalisadores utilizados.

Para a realização da técnica de espectroscopia de absorção atômica, foi primeiramente necessário fazer a abertura das amostras. Em um recipiente de teflon adicionou 0,2 g de amostra seguido de 0,5 mL de água régia (HNO₃:HCl na proporção de 1:3) e 3 mL de ácido fluorídrico. Aqueceu essa solução até o volume ser reduzido e solubilizado. Em seguida, esperou a amostra atingir a temperatura ambiente, e adicionou 10 mL de água deionizada, 5 mL de ácido bórico a 4% e 1 mL de ácido clorídrico concentrado. A solução foi novamente aquecida até tornar-se um líquido translúcido. Após resfriada, a solução foi transferida para um balão de 100 mL, completando o volume com água deionizada. Em seguida, as amostras foram encaminhadas para análise. As análises foram realizadas no equipamento SpectrAA (Atomic Absorption Spectrometer), modelo 50B da VARIAN do Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Catálise – UEM.

3.3.2 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP-NH₃)

A dessorção de Amônia à temperatura programada é uma técnica de caracterização superficial, utilizada para determinar qualitativamente e quantitativamente as moléculas adsorvidas irreversivelmente sobre um catalisador (Schmal, 2011). E tem como objetivo quantificar os sítios ácidos da amostra através da integração dos picos.

Utilizou-se cerca de 0,2 g de amostra, a qual inicialmente submeteu-se a um pré-tratamento a temperatura de 300 °C, com uma vazão de 19 mL/min de nitrogênio, durante 1 hora. Posteriormente, procedeu-se a adsorção da amônia com uma temperatura de 100 °C. Para a remoção da amônia fisissorvida empregou um fluxo de nitrogênio por 2 h. A dessorção da amônia quimissorvida foi executada em uma rampa de aquecimento de 10°C/min até temperatura final de 700°C. A quantificação da acidez total se deu através da integração da área da curva do gráfico gerado. O equipamento utilizado para a análise foi o CHEMBET 3000 da QuantaChrome Instruments do Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Catálise – UEM.

3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Para determinar a estrutura cristalina dos componentes dos catalisadores utilizados, foram feitas análises de difração de raios X pelo método do pó. Desta forma foi possível observar se a estrutura do catalisador sofreu alguma alteração com a troca iônica e a impregnação de íons metálicos.

A identificação da estrutura cristalina é dada relacionando-se a distância entre os planos inter-reticulares (d) e o ângulo de incidência (θ) pela Lei de *Bragg* em que,

$$n\lambda = 2d \text{ sen}(\theta) \quad (1)$$

sendo n um número inteiro e λ o comprimento de onda (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

Os testes de raios X das amostras foram realizados no equipamento difratômetro modelo D8 Advance, da Bruker, localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM. Utilizou-se uma radiação de $\text{CuK}\alpha$, com varredura de 2θ que variou de 5° a 70°, velocidade angular de 0,75 °/min, 40 kV e 35 mA. Os difratogramas foram interpretados utilizando o banco de dados do programa X'Pert High Score.

3.3.4 Análise Textural

A análise textural foi realizada com o objetivo de determinar os parâmetros como área específica total, volume total de poros, distribuição de tamanho de poros e diâmetro médio de poros.

Os catalisadores foram submetidos à adsorção - dessorção de N₂ a 77 K, empregando-se método de Brunauer, Emmett e Teller (método BET). A área específica foi determinada a partir das isotermas de adsorção, enquanto que o volume específico, distribuição de tamanho e tamanho dos poros foram determinadas pela dessorção. Para a distribuição dos tamanhos e volume dos poros, foi utilizado o método de Barrett, Joyner e Halenda (método BJH) na curva de dessorção, já no volume de microporos foi empregando o método-t.

Os parâmetros foram obtidos em equipamento Quanta Chrome NOVA do Laboratório de Catalise DEQ/UEM. Para materiais sólidos, o método BET é o procedimento mais usado na determinação da área específica, ele é fisicamente explicável para materiais macroporosos. Porém, a zeólita é um material microporoso, ou seja, foge da idealização do BET, logo esse procedimento deve ser usado com restrições para esse tipo de material.

3.3.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica útil para identificação de compostos ou grupos funcionais que fazem parte da estrutura de um composto por meio das vibrações sensíveis e insensíveis à estrutura por meio de radiação no espectro do infravermelho (IR). As vibrações sensíveis correspondem à topologia da rede cristalina, às vibrações das ligações externas entre tetraedros, enquanto as insensíveis à estrutura correspondem às vibrações internas aos tetraedros.

As varreduras de IR das amostras foram realizadas no equipamento Varian (DFI/UEM), com transmitância em pastilha de KBr, intervalo entre 400 e 4000 cm⁻¹, 8 cm⁻¹ de resolução, 100 varreduras, 5 KHz de frequência e background realizado com padrão de KBr.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da superfície do catalisador pode ser efetuada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual expõe como está distribuída a deposição metálica, assim como identificar o tamanho, a forma dos grãos e dos aglomerados. No MEV a formação das imagens é de forma indireta, por meios das interações entre os elétrons do feixe primário, gerado a superfície da amostra. Esse feixe ao atingir a amostra faz com que ocorra um espalhamento da radiação, dentre elas os elétrons secundários, os quais são oriundos das interações inelásticas com a amostra e mesmo embora sendo gerados em todo o volume de interação somente os da superfície da amostra são emitidos, pois equivalem aos elétrons de menor energia e os responsáveis pelas imagens. Para a maioria dos catalisadores sólidos, o recobrimento metálico é feito com ouro, pois aumenta a emissão de elétrons secundários contribuindo para uma melhor resolução.

As amostras foram metalizadas com ouro no equipamento SHIMADZU IC-50 ION COAT, após metalização as análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU SS-550, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM, COMCAP/UEM.

3.3.7 Granulometria

Os catalisadores utilizados na reação de hidrocraqueamento do óleo de soja bruto foram sujeitos a uma compressão de 3000 kgf/cm². A faixa utilizada de granulometria foi de 0,8 mm a 1,0 mm. Essa faixa granulométrica foi selecionada após algumas reações testes, em que eram avaliadas a perda de carga no leito e o bloqueio do mesmo. Partículas com uma granulometria muito alta fazia com que o catalisador ocupasse uma área muito grande do leito, e partículas muito pequenas além de bloquear a passagem do óleo, gerava uma grande perda de carga no leito catalítico.

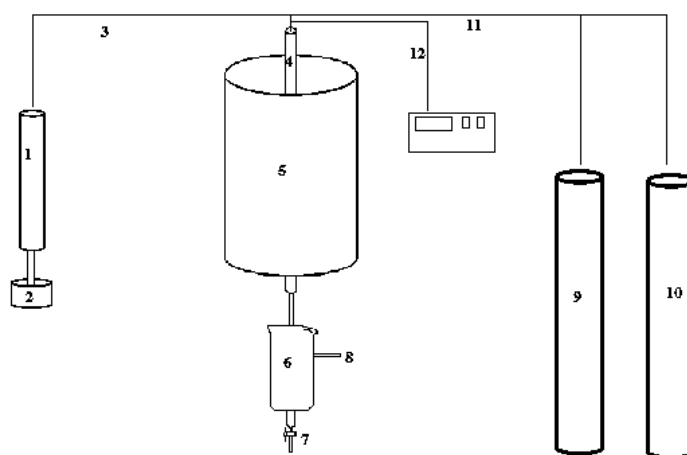
3.4 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados no módulo esquematizado na Figura 24.

Durante todas as reações, foram utilizados um grama de catalisador, o qual foi pré-aquecido no reator a temperatura de 450°C para a remoção da umidade adsorvida dentro dos poros da zeólita, foi mantido um fluxo de 42 ml/min de gás nitrogênio por uma hora.

Em seguida, a reação foi realizada com gás hidrogênio em um fluxo de 42 ml/min na temperatura de 450°C. Foi adicionado antes e depois do catalisador no reator 0,05g de sílica, para que ocorresse uma melhor dispersão do óleo dentro do catalisador. O óleo de soja foi bombeado para dentro do reator por uma bomba elétrica sob um fluxo de 4 ml/min de reagente líquido (óleo de soja bruto). O produto produzido na reação foi separado no separador de fases que continha uma mistura de água e gelo, e a cada 30 minutos, foi coletado o produto líquido e o produto gasoso.

Figura 24 - Esquema experimental do Módulo de hidrocraqueamento.



Em que:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| 1 – Reservatório de óleo | 7 – Coletor da fase líquida |
| 2 – Bomba elétrica do tipo pistão | 8 – Coletor da fase gasosa |
| 3 - Linha de óleo | 9 - Gás nitrogênio |
| 4 - Reator | 10 - Gás hidrogênio |
| 5 – Forno | 11 - Linha dos gases |
| 6 – Separador de fases | 12 – Termopar |

3.5 ANÁLISE DO PRODUTO

Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo a gás Agilent 7890A (colunas HP plot/U e HP Molesieve, 30 m x 0,535 mm x 20,00 µm). A identificação dos picos dos compostos foi realizada com injeção de misturas gasosas padrões de N₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, C₄H₁₀.

Para a análise dos produtos líquidos, necessitou que as amostras coletadas passassem por uma esterificação conforme metodologia descrita por Hartman e Lago (1973), que consistiu em uma metilação por catálise ácida. Em um tubo de ensaio contendo 100 mg do produto líquido, foram adicionados 2 mL da solução de hidróxido de sódio em metanol a 0,5 mol/L. O tubo foi aquecido em um banho termostático a 90°C por 5 minutos e após um rápido resfriamento em água corrente, foram adicionados 3 mL do agente de esterificação, que consistiu em uma mistura de 33,33g de cloreto de amônio, 50ml de ácido sulfúrico em um litro de metanol. Aqueceu-se a amostra por 3 minutos a 90°C. Para que ocorresse a separação das fases foram adicionados 2 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio e, por fim foram adicionados 3 mL de iso-pentano.

As análises em GC-MS foram realizadas no Laboratório de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas – COMCAP, Universidade Estadual de Maringá (UEM). As análises foram realizadas em um sistema CG-MS Thermo-Finigan, um em um sistema composto por um cromatógrafo em fase gasosa FOCUS GC (Thermo Electron), acoplado a um espectrômetro de massas DSQ II (Thermo Electron). Os componentes foram identificados de acordo com a massa de seus íons na biblioteca do equipamento.

CAPITULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão expostos os resultados obtidos nas análises realizadas, assim como as suas interpretações. Primeiro, estão apresentadas às análises feitas com os catalisadores e em seguida, os resultados obtidos pelo processo de hidrocraqueamento do óleo de soja bruto através das análises dos gases e líquidos, por cromatografia a gás, com detector massas para o líquido.

4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Por meio da espectroscopia de absorção atômica em chama foi possível quantificar a quantidade real impregnada de óxido de magnésio nas zeólitas. A Tabela 16 apresenta a fração mássica do MgO em cada zeólita.

Não foi possível realizar essa análise para o pentóxido de nióbio, pois a concentração de nióbio na solução gerada após a abertura de amostras dos catalisadores ficou muito abaixo da faixa de concentração da curva de calibração recomendada pelo manual do equipamento, não sendo possível quantificar a fração mássica de Nb₂O₅ nos catalisadores.

Tabela 16 - Teor de óxido Magnésio incorporado nas amostras.

Catalisadores	Absorção atômica MgO
ZSM-5/MgO	3,21%
HZSM-5/MgO	3,60%
NaY/MgO	3,41%
HY/MgO	3,98%

Observa-se pela Tabela 16 que o método de impregnação foi efetivo para incorporação de óxido de magnésio nas amostras. Todos os catalisadores impregnados apresentaram um valor menor que o valor teórico esperado, chegando a 1,79% a menos no

catalisador MgO/ZSM-5, o desvio observado pode ser explicado devido a impurezas contidas no material precursor do MgO (Sulfato Hepta-hidratado de Magnésio), além de hidratação desse sal utilizado e não removidos completamente antes da metodologia empregada.

A Tabela 17 apresenta a razão mássica silício e alumínio *bulk*, essa razão *bulk* é diferente da ressonância magnética nuclear, ela quantifica todos os átomos dentro e fora da rede cristalina e não apenas os estruturais.

Tabela 17 - Razão Si/Al_{bulk} das amostras.

Catalisadores	Absorção atômica
	Si/Al _{bulk}
ZSM-5	13,62
ZSM-5/Nb ₂ O ₅	13,28
ZSM-5/MgO	42,48
HZSM-5	11,35
HZSM-5/Nb ₂ O ₅	13,95
HZSM-5/MgO	38,43
NaY	5,11
NaY/Nb ₂ O ₅	5,13
NaY/MgO	5,22
HY	3,29
HY/Nb ₂ O ₅	3,43
HY/MgO	3,80

Pode-se verificar que após o processo de troca iônica tanto da zeólita ZSM-5 como da zeólita NaY, ocorreu uma diminuição na razão Si/Al_{bulk}, isso pode ter ocorrido devida uma pequena dessicalização durante o processo. Com a impregnação do óxido de magnésio, apenas nas zeólitas ZSM-5 e HZSM-5, houve um aumento significativo da razão Si/Al_{bulk}. Essa diferença pode ter sucedido devido a uma desaluminação dos alumínios extra rede da zeólita durante a impregnação com o óxido de magnésio.

4.2 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-NH₃)

A Tabela 18 apresenta a quantificação da amônia dessorvida para os catalisadores. Observa-se que todos os catalisadores utilizados apresentaram sítios ácidos que são capazes de adsorver a amônia em sua superfície.

Os catalisadores que tiveram como precursor a zeólita ZSM-5 dessorveram amônia em duas regiões, uma de baixa temperatura (242-261°C) e outra de elevada temperatura (405-471°C). A zeólita ZSM-5 pura apresentou acidez total de 1 mmol NH₃/g, com sítio fraco com máximo em torno de 252°C e sítio forte com máximo em 440°C, corroborando com Seo *et al.* (1996) que encontraram o mesmo perfil para várias razões de SiO₂/Al₂O₃ presente na zeólita ZSM-5.

Após o processo de troca iônica com a amônia, a acidez total da zeólita HZSM-5 em relação à ZSM-5 teve um aumento de 59%, e suas regiões de dessorção de amônia tiveram um deslocamento, indo para 261°C e 471°C. A Figura 25a apresenta o perfil de dessorção da ZSM-5 e da HZSM-5, na qual pode-se averiguar que o processo de troca iônica alterou o perfil de sítios ácidos. O valor da acidez total para ZSM-5 e HZSM-5 está próximo aos valores encontrados por Emori *et al.* (2017) e Zandonai *et al.* (2016).

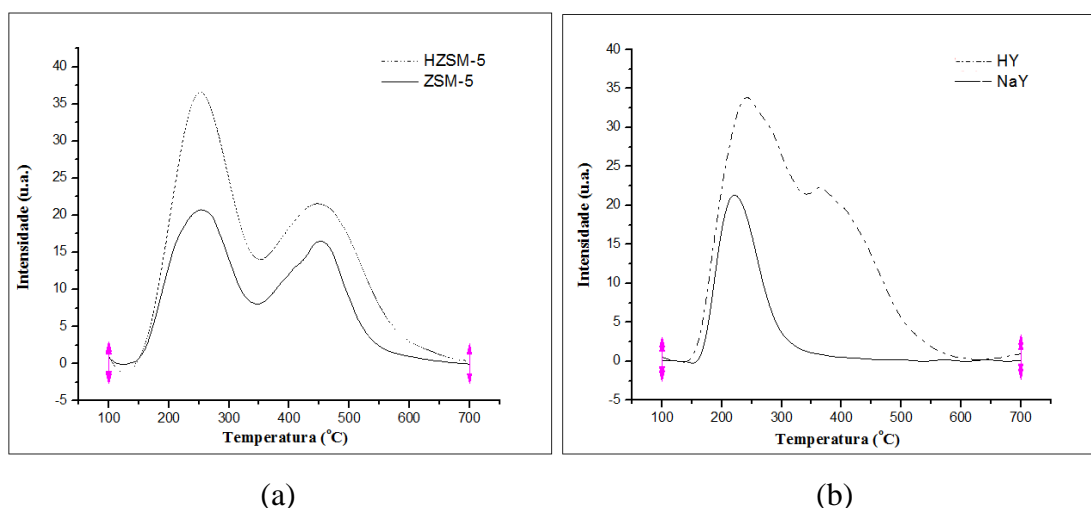
Os catalisadores que utilizaram a zeólita NaY dessorveram amônia apenas na regiões de baixa temperatura (227-263°C), com exceção apenas da HY, que apresentou o pico de sítio fraco com máximo em 238°C e o pico de sítio forte com máximo em 366°C (Figura 25b). Com o processo de troca iônica, houve um aumento na acidez total de 241%, um deslocamento do sítio ácido fraco de 227°C para 238°C e a criação do pico de sítio forte.

Yu *et al.* (2009), em seus estudos, também obtiveram apenas uma região de dessorção de amônia, em 226°C para zeólita NaY, já para Wang *et al.* (2008) e Sun *et al.* (2009) essa temperatura foi menor, em torno de 206°C. Heo *et al.* (2011) observaram que a amônia dessorveu na zeólita HY em duas regiões (220°C e 330°C), corroborando com os resultados obtidos.

Nota-se que houve modificações no perfil de dessorção com a impregnação de pentóxido de nióbio e óxido de magnésio nas zeólitas ZSM-5 (Figura 26a) e NaY (Figura 26b), aumentando o número de sítios ácidos. Para esses catalisadores, houve um aumento na temperatura dos picos, com exceção do catalisador ZSM-5/MgO.

Tabela 18 - Acidez dos catalisadores zeolíticos e picos de temperatura.

Catalisadores	Acidez total (mmol NH ₃ /g)	Temperatura dos principais picos (°C)		Acidez total (mmol NH ₃ /g)	
		Primeiro	Segundo	Sítio Fraco	Sítio Forte
ZSM-5	1,00	252	440	0,52	0,48
ZSM-5/Nb ₂ O ₅	1,29	255	440	0,63	0,66
ZSM-5/MgO	1,07	245	405	0,62	0,44
HZSM-5	1,59	261	471	0,75	0,84
HZSM-5/Nb ₂ O ₅	1,24	251	444	0,57	0,67
HZSM-5/MgO	1,16	242	439	0,51	0,65
NaY	0,41	227	-	0,41	-
NaY/Nb ₂ O ₅	0,75	236	-	0,75	-
NaY/MgO	1,71	261	-	1,71	-
HY	1,40	238	366	0,53	0,87
HY/Nb ₂ O ₅	0,81	248	-	0,81	-
HY/MgO	1,65	263	-	1,65	-

Figura 25 - Perfil de dessorção da amonia (a) zeólita ZSM-5 e HZSM-5, (b) zeólita NaY e HY.

Os catalisadores zeolíticos, que foram submetidos à impregnação com óxido de magnésio ou pentóxido de nióbio após a troca iônica com NH₄⁺, a maioria tiveram seus

sítios ácidos diminuídos ao comparar com suas formas protonadas, com exceção do catalisador HY/MgO que teve um aumento de aproximadamente 18% em relação ao catalisador HY. Após o procedimento de troca iônica, a zeólita HY obteve além do pico de sítio ácido fraco o pico de sítio ácido forte, e com o processo de impregnação, os catalisadores perderam esse pico de sítio ácido forte. Logo, mesmo que a acidez total no catalisador HY/MgO tenha aumentado, essa acidez é apenas em virtude de sítios ácidos fracos (Figura 27).

Figura 26 - Perfil de dessorção da amonia (a) zeólita ZSM-5, ZSM-5/Nb₂O₅ e ZSM-5/MgO; (b) zeólita NaY, NaY/Nb₂O₅ e NaY/MgO.

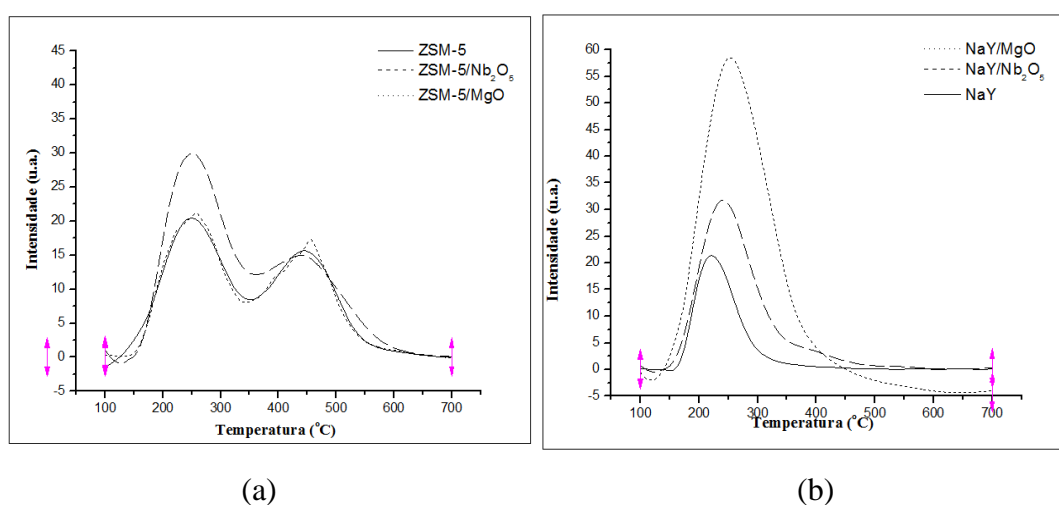
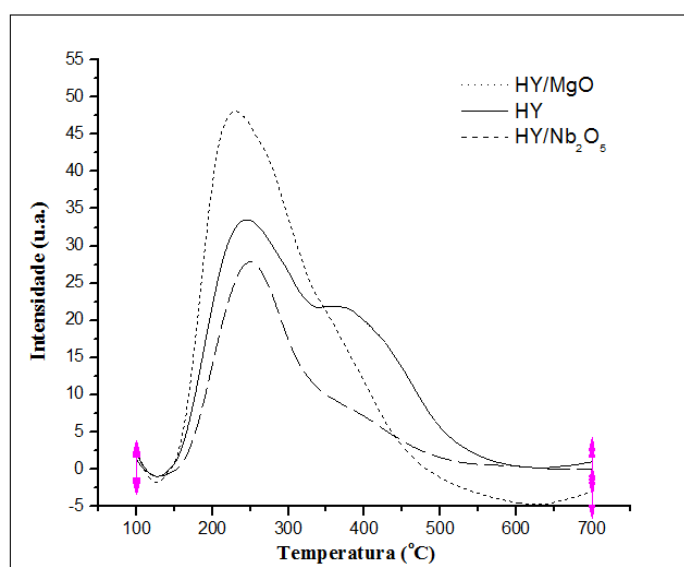


Figura 27 - Perfil de dessorção da amonia para zeólita HY, HY/Nb₂O₅ e HY/MgO.



4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

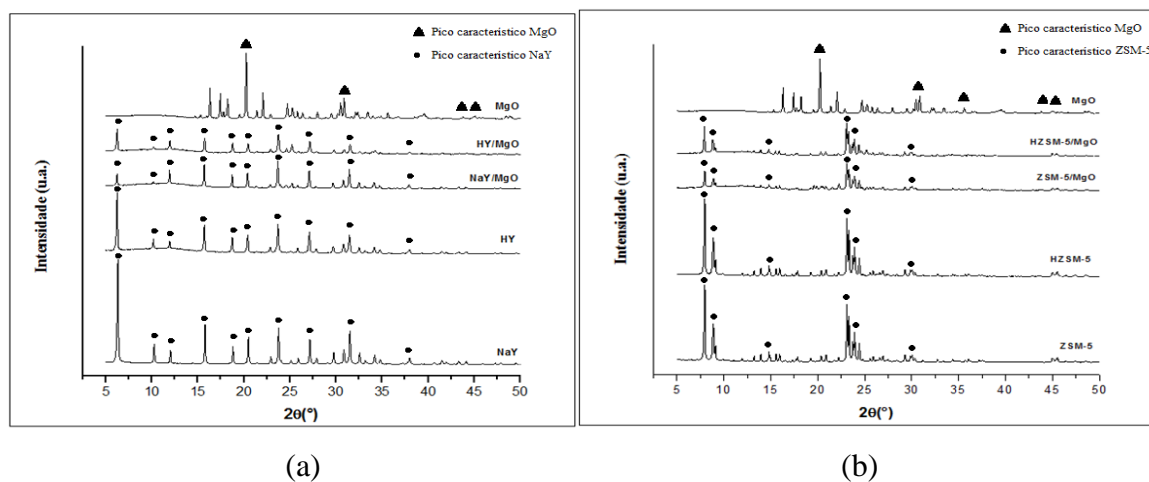
A análise estrutural dos catalisadores foi avaliada pelo método de DRX. Os difratogramas foram analisados com o auxílio do banco de dados JCPDS. A análise das zeólitas puras (ZSM-5 e NaY) mostraram que estas apresentam estruturas típicas de cada tipo de zeólita referente, de acordo com os dados apresentados por Treacy e Higgins (2001) (Tabela 6 e Tabela 7).

O processo de troca iônica na zeólita NaY, que fez a mudança dos cátions Na^+ pelos cátions H^+ , alterou a intensidade dos picos da estrutura cristalina, fazendo com que os mesmos diminuíssem (Figura 28a). A ordem de intensidade dos picos na zeólita NaY foi de $6,25^\circ > 16,25^\circ > 23,25^\circ > 32,25^\circ > 21^\circ > 27,5^\circ$, após o troca iônica a intensidade dos picos se tornou $6,25^\circ > 23,25^\circ > 16,25^\circ > 27,5^\circ > 23,25^\circ > 21^\circ > 32,25^\circ$. Essa ordem de mudança pode ser atribuída a uma redistribuição dos cátions de balanceamento das cargas internas da zeólita. Com a incorporação do óxido de magnésio, houve uma pequena redução da cristalinidade dos picos característicos tanto da zeólita NaY como a zeólita HY, mas em ambas as zeólitas, não ocasionou modificação na estrutura cristalina. Os picos referentes aos óxidos metálicos não foram observados nos difratogramas das zeólitas impregnadas, o que pode ser devido à pequena quantidade impregnada ou a uma alta dispersão da fase ativa no suporte zeolítico.

Para a zeólita ZSM-5, o processo de troca iônica não ocasionou modificação na estrutura da zeólita e a diminuição na intensidade dos picos foi bem menor do que ocorrido na zeólita NaY (Figura 28b). Com a incorporação do óxido de magnésio, houve uma acentuada diminuição da cristalinidade dos picos característicos da ZSM-5. Como ocorrido na zeólita NaY, devido à pequena quantidade impregnada ou a uma alta dispersão da fase ativa no suporte zeolítico, os picos característicos do óxido não apareceram no difratograma das zeólitas impregnadas.

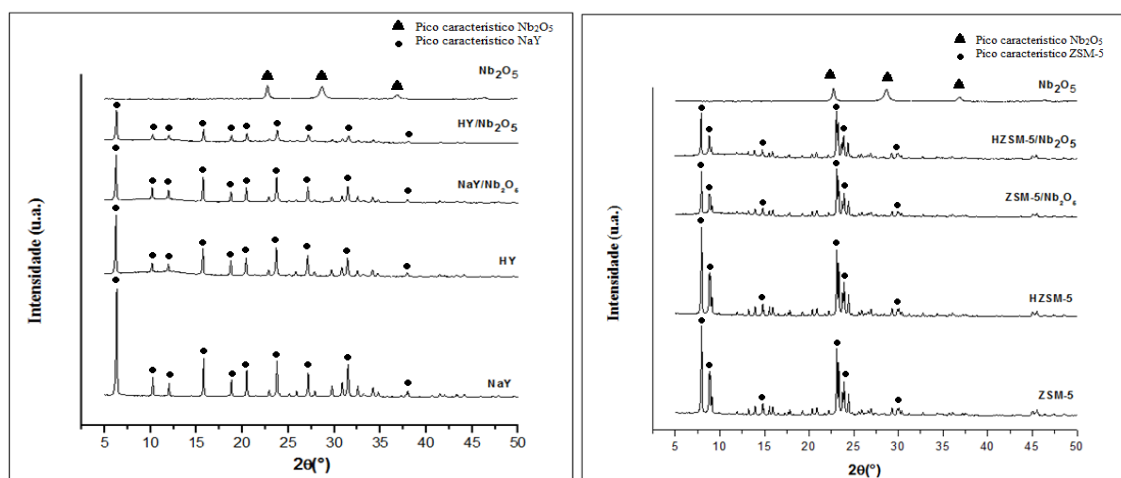
Segundo Chen *et al.* (2015), ao modificar a zeólita HZSM-5 com magnésio, os autores obtiveram exclusivamente os picos de difração pertencentes à zeólita HZSM-5. Nenhum pico relacionado à MgO foi exibido no DRX, o que corrobora com os resultados obtidos. Eles observaram também que quanto mais MgO incorporado, menor será a cristalinidade da amostra observada.

Figura 28 - (a) DRX da zeólita NaY e da sua forma protonada impregnada com MgO; (b) DRX da zeólita ZSM-5 e da sua forma protonada impregnada com MgO.



Todos os catalisadores, que foram submetidos à impregnação com pentóxido de nióbio, apresentaram uma diminuição significativa nos picos da estrutura cristalina (Figura 29a e Figura 29b), porém, em nenhum dos casos houve alteração na estrutura, conseqüentemente não apresentou nenhum pico adicional referente ao óxido. Tal fato pode ser devido à grande dispersão do óxido na zeólita ou simplesmente porque a quantidade de 5% de pentóxido de nióbio foi insuficiente para a alteração na estrutura. Tais resultados foram coerentes com a literatura e indicam, conforme observado por Barros *et al.* (2008), que o Nb_2O_5 suportado é muito mais resistente à formação de fases cristalinas. A transformação da fase Nb_2O_5 está relacionada ao grau de interação com o suporte e da quantidade impregnada. Em menor concentração (abaixo da monocamada), Nb_2O_5 está bem disperso e, mesmo em altas temperaturas, não apresenta nenhuma fase de transição. Por outro lado, em maiores cargas (sobre a monocamada), o aumento da quantidade de Nb_2O_5 torna a difusão na superfície mais fácil e a cristalização pode ocorrer a temperaturas mais baixas.

Figura 29 - (a) DRX da zeólita NaY e da sua forma protonada impregnada com Nb₂O₅; (b) DRX da zeólita ZSM-5 e da sua forma protonada impregnada com Nb₂O₅.



(a)

(b)

4.4 ANÁLISE TEXTURAL

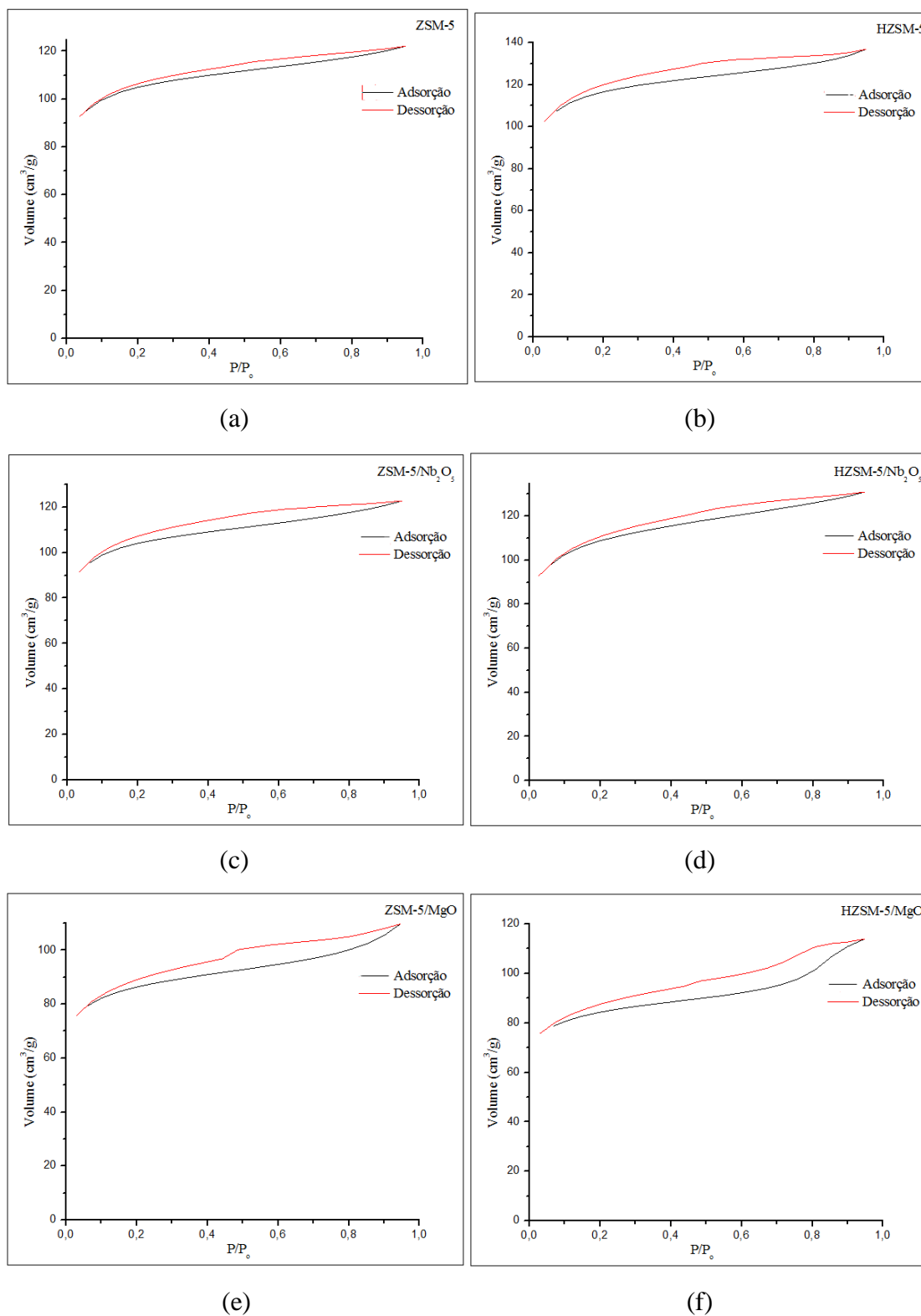
O método BET é contra indicado para esse tipo de material (microporoso), pois o adsorbato N₂ não consegue penetrar o diâmetro dos poros (Sing, 1985). Logo, optou-se a utilização desse método de forma qualitativa e não quantitativa.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizadas para obtenção das áreas superficiais das zeólitas ZSM-5 e HZSM-5 e de suas respectivas formas impregnadas com pentóxido de nióbio e óxido de magnésio, podem ser visualizadas na Figura 30. Por meio das isotermas é possível avaliar a natureza dos poros e a forma com que a superfície do catalisador se apresenta.

Em todos os catalisadores que utilizaram como zeólita precursora a ZSM-5 e a NaY, as isotermas obtidas apresentaram histerese, sendo todas classificadas como isotermas de adsorção do tipo IV segundo Figueiredo e Ribeiro (1989). As zeólitas ZSM-5 e a NaY, normalmente são microporosas, logo a mesoporosidade encontrada deve-se a uma pequena aglomeração dos cristais zeolíticos. Após impregnação com pentóxidos de nióbio (Figura 30c, 30d, 31c e 31f) e óxido de magnésio (Figura 30e, 30f, 31e e 31f), ocorreu uma redução do volume adsorvido de N₂, o que pode indicar a presença de cátions dentro dos poros da zeólita.

Os valores, obtidos para a zeólita ZSM-5 e sua forma trocada e impregnada, de área superficial BET, área de microporos, volume de microporos e tamanho médio de microporos são apresentados na Tabela 19.

Figura 30 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os catalisadores (a) ZSM-5, (b)HZSM-5, (c) ZSM-5/Nb₂O₅, (d) HZSM-5/Nb₂O₅, (e) ZSM-5/MgO, (f) HZSM-5/MgO.



O elevado valor obtido para a área superficial da ZSM-5 é característico de sólidos microporosos. É possível notar que a área superficial da zeólita ZSM-5 e HZSM-5 diminuíram com a impregnação, principalmente com o MgO que chegou a reduzir 48% no caso da zeólita HZSM-5 e de 22% para a ZSM-5. Esse resultado corrobora com Martins e Cardoso (2006) que observaram perda de área específica à medida que se aumentava o teor de MgO, segundo ele devido ao bloqueio parcial dos poros. Essa diminuição da área BET para as zeólitas impregnadas condiz com os resultados obtidos por DRX, onde as intensidades dos picos diminuíram para esses catalisadores. Porém, a troca iônica fez com que a área superficial do catalisador HZSM-5 em relação à ZSM-5 aumentasse em 4,5%, sendo associado com a ideia de que durante a calcinação pode ter ocorrido a criação de espaços vazios com a perda de material amorfo, já que o volume de microporos também aumentou.

O aumento do tamanho médio de microporos para todos catalisadores quando comparados com a zeólita pura, pode ser explicado pelo acúmulo de aglomerados de óxidos na abertura superficial do poro permitindo a falsa impressão de aumento do tamanho de poro.

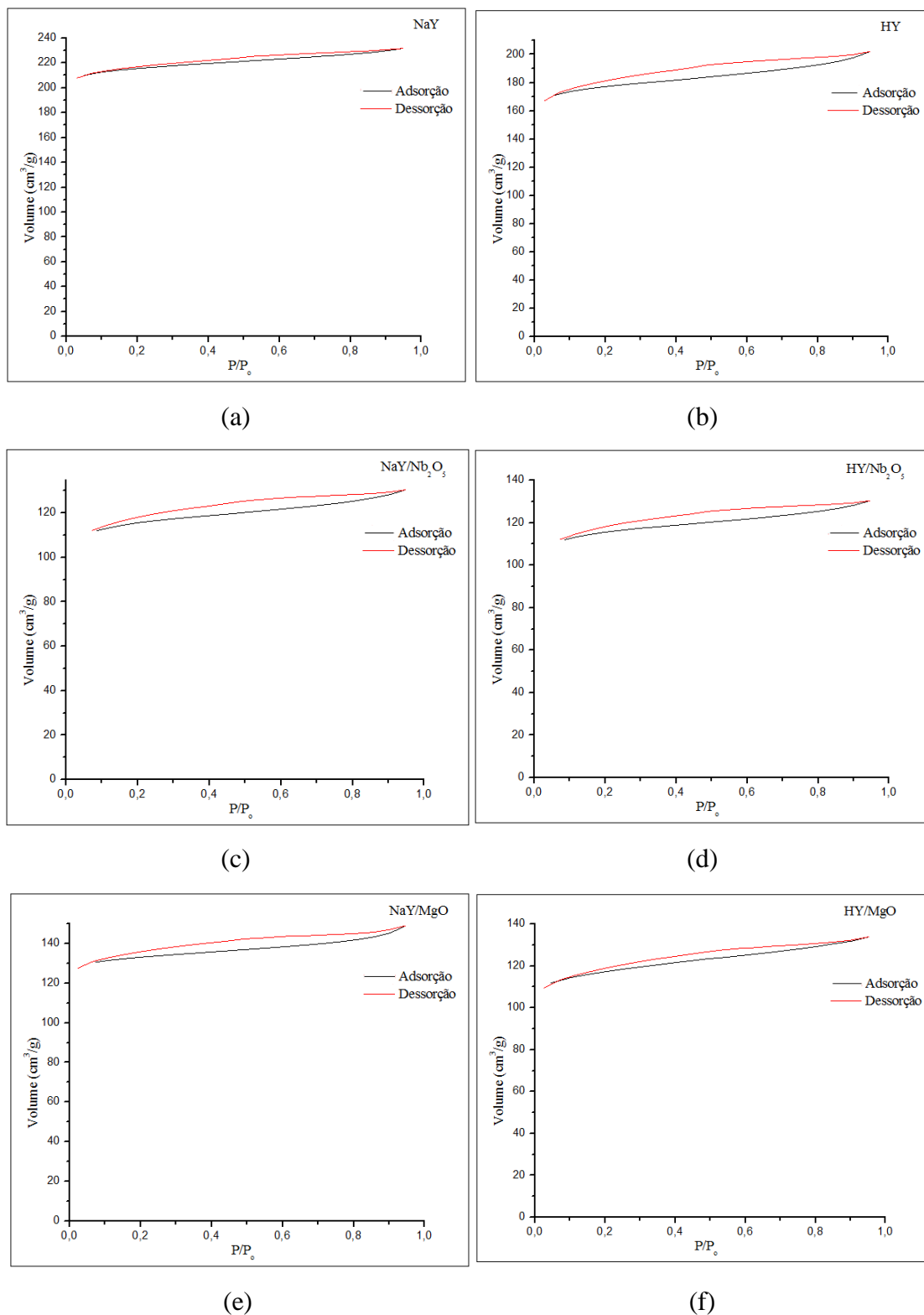
Em estudos similares, Foletto *et al.* (2000) determinaram para a ZSM-5 o valor de área superficial de $307 \text{ m}^2/\text{g}$ e para volume de microporos de $0,103 \text{ cm}^3/\text{g}$, valores próximos ao encontrado neste trabalho. Resultados que corroboram com o presente trabalho também foram apresentados por Botas *et al.* (2012) que obtiveram para a HZSM-5 o valor de área de superficial de $377 \text{ m}^2/\text{g}$, Liu *et al.* (2004) encontraram o valor de $342 \text{ m}^2/\text{g}$ e Calgaroto *et al.* (2011) que publicaram o valor de $364 \text{ m}^2/\text{g}$. Para HZSM-5/Nb (sendo 5g de nióbio adicionado) Calgaroto *et al.* (2011) obtiveram o valor de área BET de $322 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de microporos de $0,110 \text{ m}^2/\text{g}$, que também são valores parecidos com os aqui encontrados.

Para os catalisadores que tiveram como base a zeólita NaY, os valores obtidos para área superficial BET, área de microporos, volume de microporos e tamanho médio de microporos são apresentados na Tabela 20.

A zeólita NaY possui o maior valor de área superficial BET dentre todos os catalisadores utilizados neste trabalho, demonstrando ser um sólido microporoso. A área superficial BET dos catalisadores zeolíticos, após os processos de troca iônica e impregnação, diminuíram consideravelmente, tendo uma redução de 23% para a HY, 13,7% para a NaY/Nb₂O₅ e 43,3% para a NaY/MgO quando comparadas com a zeólita NaY. Esse resultado está de acordo com o encontrado na análise de difração de Raios X,

onde esses materiais apresentaram uma intensidade menor nos picos, indicando perda na cristalinidade durante os processos.

Figura 31 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os catalisadores (a) NaY, (b)HY, (c) NaY/Nb₂O₅, (d) HY/Nb₂O₅, (e) NaY/MgO, (f) HY/MgO.



Mediante a observação dos resultados apresentados na Tabela 20, pode-se dizer que houve o aumento do tamanho médio de microporos quando comparados com a NaY, exceto para NaY/Nb₂O₅ que pode ser resultado de aglomerados de Nb₂O₅ ou MgO na entrada do poro dando a falsa impressão de um tamanho de poro maior.

Tayade *et al.* (2007) apresentaram o valor de 698 m²/g de área BET para a zeólita NaY e 754 m²/g para a zeólita HY. Esses valores estão bem acima dos encontrados neste trabalho podendo ser em razão da diferente razão Si/Al, porém, Calgaroto *et al.* (2011) encontraram o valor para área específica BET de 503 m²/g para HY, 388 m²/g para HY/Nb (sendo 0,5g de nióbio adicionado), e para volume de microporos o valor de 0,234 cm³/g para HY e 0,175 cm³/g para HY/Nb que são valores compatíveis aos resultados deste trabalho.

Tabela 19 - Propriedades texturais da zeólita ZSM-5 e suas formas protonada e impregnada com Nb₂O₅ e MgO.

Catalisadores	Área BET (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Área de mesoporos (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Volume de microporos (cm ³ /g)	Tamanho médio de microporos (Å)	Constante BET
ZSM-5	342,7	217,1	17,57	125,6	0,1071	10,43	-84,880
HZSM-5	358,1	242,2	18,64	115,8	0,1285	10,70	-72,451
ZSM-5/Nb ₂ O ₅	320,8	214,9	18,23	105,9	0,1137	10,72	-75,197
HZSM-5/Nb ₂ O ₅	324,3	200,9	24,23	123,4	0,1128	11,69	-90,422
ZSM-5/MgO	266,6	179,6	25,78	87,00	0,0948	10,50	-75,756
HZSM-5/MgO	185,8	142,3	29,67	43,48	0,1119	13,72	-68,219

Tabela 20 - Propriedades texturais da zeólita NaY e suas formas protonada e impregnada com Nb₂O₅ e MgO.

Catalisadores	Área BET (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Área de mesoporos (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Volume de microporos (cm ³ /g)	Tamanho médio de microporos (Å)	Constante BET
NaY	548,2	491,2	17,60	57,03	0,3078	5,837	-21,547
HY	421,6	359,7	23,68	61,93	0,2460	7,544	-25,509
NaY/Nb ₂ O ₅	473,2	443,8	42,41	29,42	0,2667	4,965	-24,091
HY/Nb ₂ O ₅	289,0	242,8	17,18	46,25	0,1578	8,598	-34,645
NaY/MgO	310,6	277,8	12,70	32,81	0,1912	6,647	-12,683
HY/MgO	303,6	246,5	19,32	57,14	0,1558	7,799	-28,653

4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

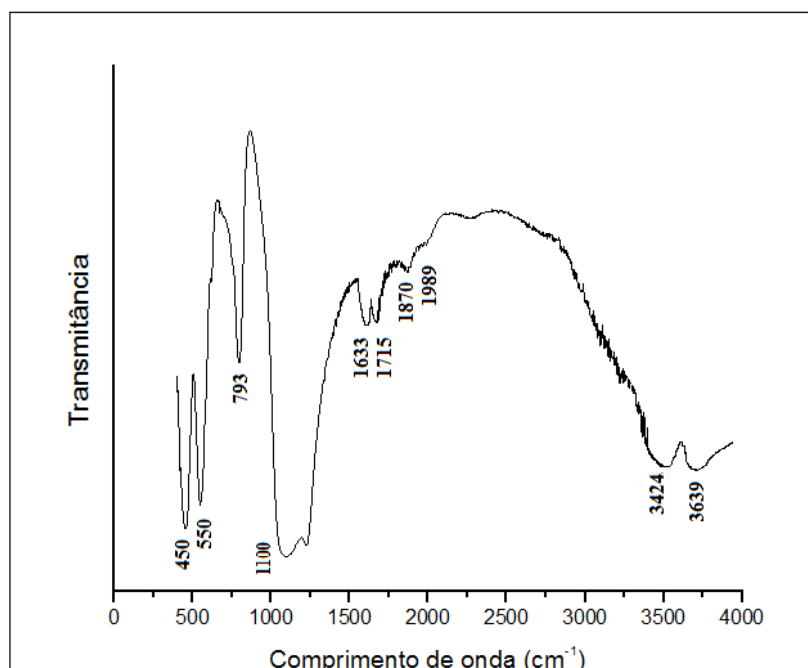
A técnica de espectroscopia no infravermelho permite obter informações da composição das zeólitas e também de grupos funcionais presentes na estrutura. O espectro infravermelho de zeólitas exibe bandas bem definidas devido às vibrações das unidades secundárias de construção características de cada estrutura. No FTIR da zeólita ZSM-5 foi possível observar as bandas de absorção referentes às vibrações internas e externas a tetraedros (Figura 32), e na Tabela 21 identifica-se cada banda com seu respectivo modo de vibração.

As bandas intertetraédricas são as bandas de vibração característica das zeólitas que são sensíveis a estrutura. Bandas em torno de 650-500 cm⁻¹ são atribuídas a anéis duplos, logo as bandas entre 420-300 cm⁻¹ são em virtude das vibrações de abertura de poros, entre 820-750 cm⁻¹ são dadas ao estiramento simétrico e entre 1150-1050 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento assimétrico. As bandas intratetraédricas são as bandas de vibração que são insensíveis à estrutura. As bandas entre 1250-950 cm⁻¹ são dadas ao estiramento assimétrico, já as bandas entre 720-650 cm⁻¹ são remetidas ao estiramento simétrico, entre 500-420 cm⁻¹ são designadas à deformação angular (Cekja *et al.*, 2007).

Os espectros do FTIR dos catalisadores que utilizou a zeólita ZSM-5 são apresentados na Figura 33. Todos os catalisadores apresentaram as bandas características da zeólita ZSM-5. Nota-se que, com a incorporação do óxido de magnésio, houve uma diminuição das bandas na região de 450-1000 cm⁻¹, o que evidencia perda de cristalinidade da zeólita e confirma os resultados obtidos no DRX. As vibrações relacionadas ao

alongamento Nb-O geralmente são observadas entre 600 e 950 cm^{-1} (Barros *et al.*, 2008), que sugere a não incorporação do pentóxido de nióbio na rede cristalina da zeólita, dessa forma o óxido pode ter se dispersado na superfície ou encapsulado parcialmente nas cavidades da zeólita.

Figura 32 - Espectro de IR para zeólita ZSM-5.



A Figura 34 apresenta o FTIR da zeólita NaY, onde consegue-se ver suas bandas de absorção, e na Tabela 22 é possível identificar cada banda com seu respectivo modo de vibração.

Nota-se que todos os catalisadores apresentaram as bandas de absorção que a zeólita precursora NaY apresentou (Figura 35). Entre o comprimento de onda de 400-1000 cm^{-1} , nota-se uma diminuição na intensidade das bandas, o que pode sugerir uma diminuição no material após os processos de troca iônica e impregnação, e esse resultado está de acordo com os dados obtidos na análise do DRX. As vibrações relacionadas ao alongamento Mg-OH geralmente são observadas a 3670 cm^{-1} (Sun *et al.*, 1993) que sugere a não incorporação do óxido de magnésio na zeólita NaY e HY, sendo o óxido dispersado na superfície ou encapsulado parcialmente nas cavidades da zeólita.

Tabela 21 - Bandas de absorção da zeólita ZSM-5.

Frequencia (cm^{-1})	Modo de vibração	Referência
450	Vibração angular das ligações Al(Si)-O	Wang <i>et al.</i> (2014)
500	Vibrações estruturais do tipo Si-O	Phu <i>et al.</i> (2001)
790-800	Vibração da ligação simétrica externa do tipo Al(Si)-O	
1100	Vibração tetraédrica assimétrica interna referente a Al(Si)-O	Wang <i>et al.</i> (2014)
1229	Estiramento assimétrica externa do tipo Al(Si)-O-Al(Si)	Othman <i>et al.</i> (2006)
1500-1700	Água adsorvida na superfície do catalisador proveniente da amostra ou KBr úmido.	Zainudin <i>et al.</i> (2010)
3424	Estiramento -OH	Alalm <i>et al.</i> (2016)
3639	Grupos hidroxila estruturais que liga os átomos Si- Al	

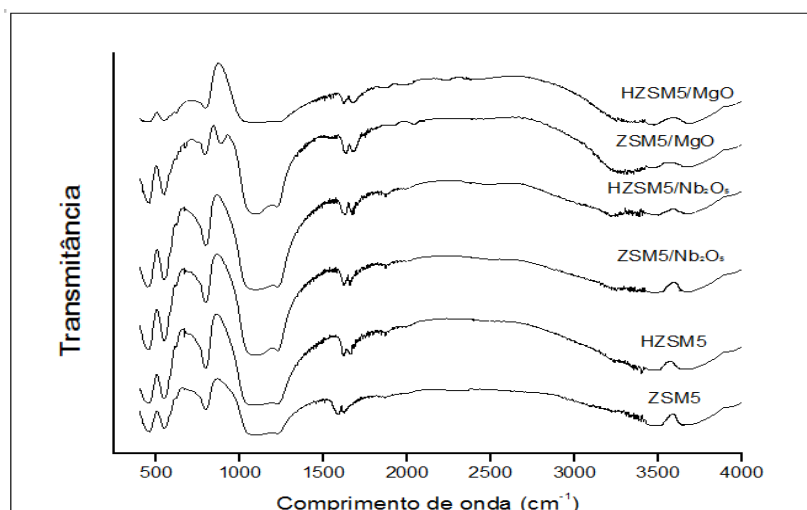
Figura 33 - Espectro de IR para os catalisadores cujo precursor é a zeólita ZSM-5.

Figura 34 - Espectro de IR para zeólita Nay.

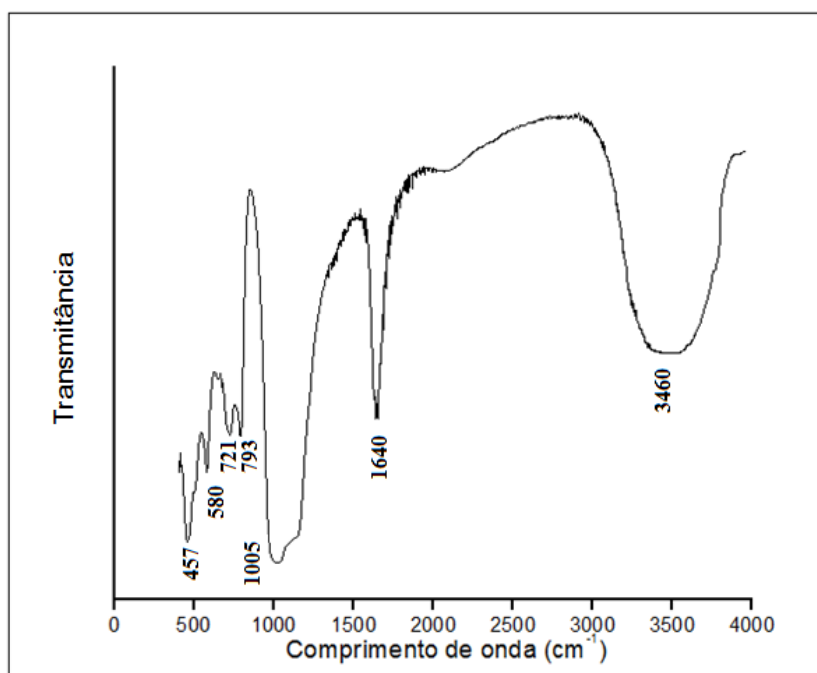
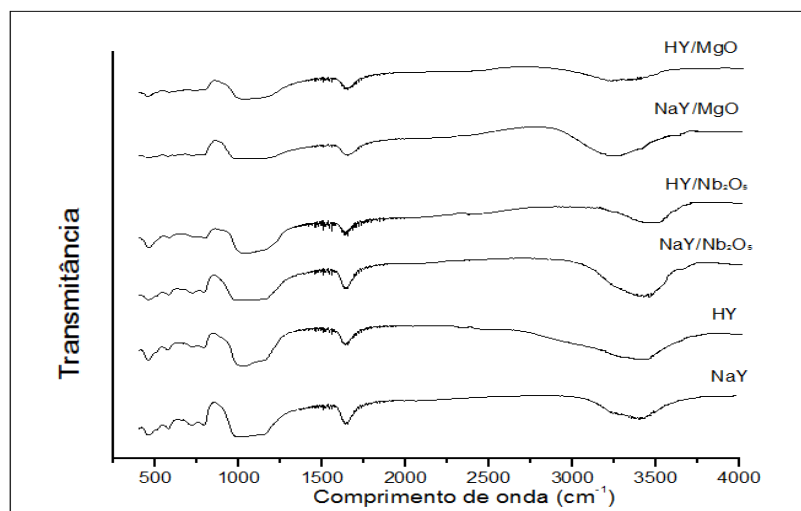


Tabela 22 - Bandas de absorção da zeólita NaY.

Frequencia (cm ⁻¹)	Modo de vibração	Referência
460	Modos de flexão de Si-O-Si ou Al-O-Al	Yang <i>et al.</i> (2006)
800	Estiramentos simétricos	Yang <i>et al.</i> (2006)
1150	Vibrações assimétricas de estiramento Si-O-Si ou Al-O-Al	
1640	Grupos hidroxilas	Wu <i>et al.</i> (2004)
3460	Água adsorvida na superfície	Wu <i>et al.</i> (2004)
3460	Grupo Si-OH na superfície da estrutura da	Lin <i>et al.</i> (2011)

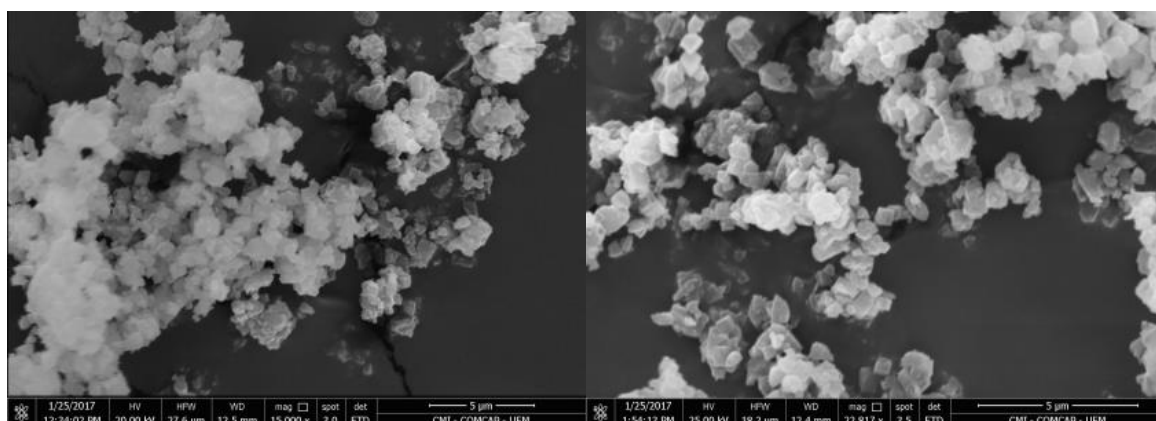
Figura 35 - Espectro de IR para os catalisadores cujo precursor é a zeólita NaY.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de obter imagens de alta resolução da superfície dos catalisadores. As Figuras 36 e 37 ilustram as micrografias das zeólitas ZSM-5 e NaY antes e após as trocas iônicas e as impregnações com pentóxido de nióbio ou óxido de magnésio. Cada amostra está com uma ampliação diferente, a fim de tentar capturar a melhor imagem possível para cada catalisador.

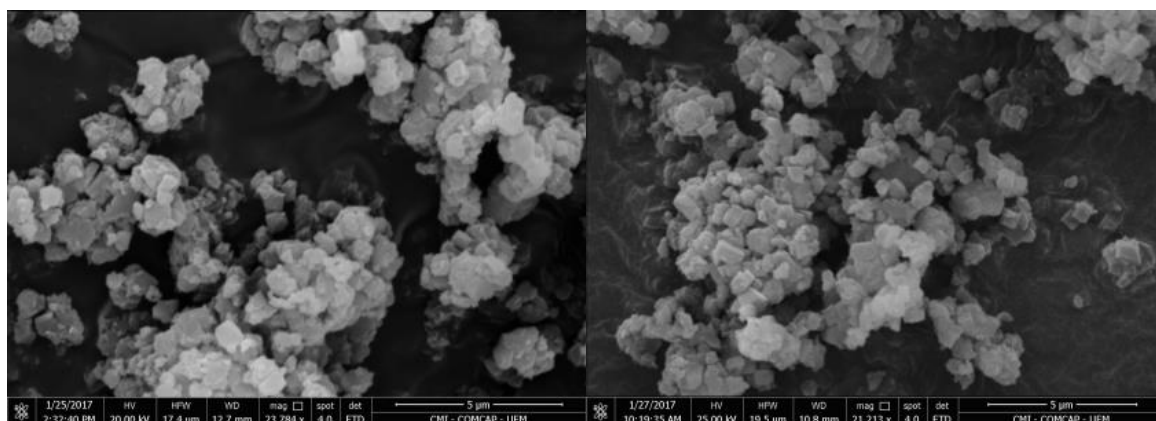
Observa-se que a ZSM-5 e a HZSM-5 apresentaram morfologia ortorrômbica e que seus cristalitos estão dispostos em forma prismática, corroborando com os estudos feito por Feng *et al.* (2009). Comparando a micrografia da ZSM-5 com sua forma protonada, observa-se a ausência de modificações notáveis no tamanho e na morfologia dos materiais estudados, indicando que a superfície da ZSM-5 não foi significativamente alterada após esse processo (Figura 36). Já sua forma impregnada com nióbio ou magnésio apresentou uma pequena quantidade de material amorfo, demonstrando que com os processos houve uma leve diminuição de material cristalino, estando de acordo com os resultados obtidos pela análise de DRX. A existência de aglomerados de partículas encontrados em todos os catalisadores pode estar associada ao tratamento térmico que os mesmos foram submetidos.

Figura 36 - Micrografias das zeólitas (a) ZSM-5, (b) HZSM-5, (c) ZSM-5/Nb₂O₅, (d) HZSM-5/Nb₂O₅, (e) ZSM-5/MgO, (f) HZSM-5/MgO.



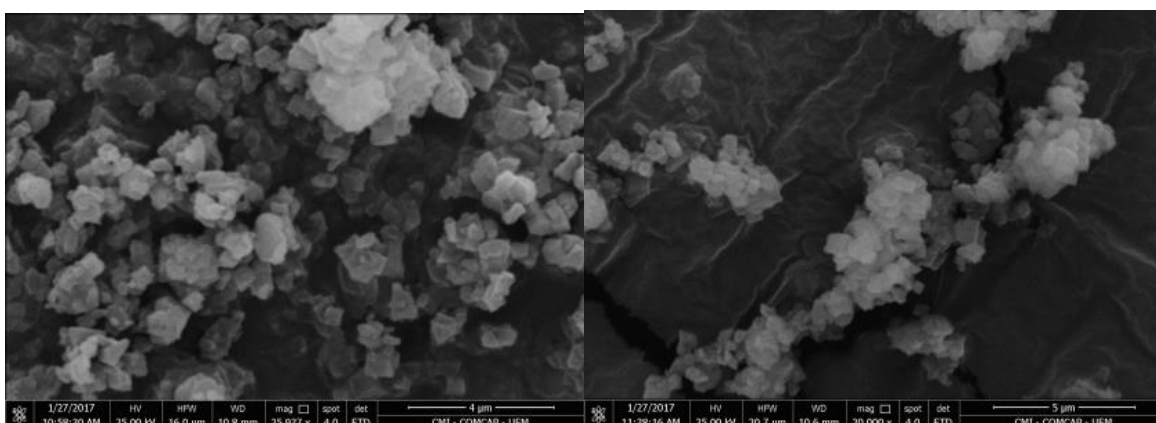
(a) Ampliada 15 000x

(b) Ampliada 22 817x



(c) Ampliada 23 784x

(d) Ampliada 21 213x



(e) Ampliada 25 937x

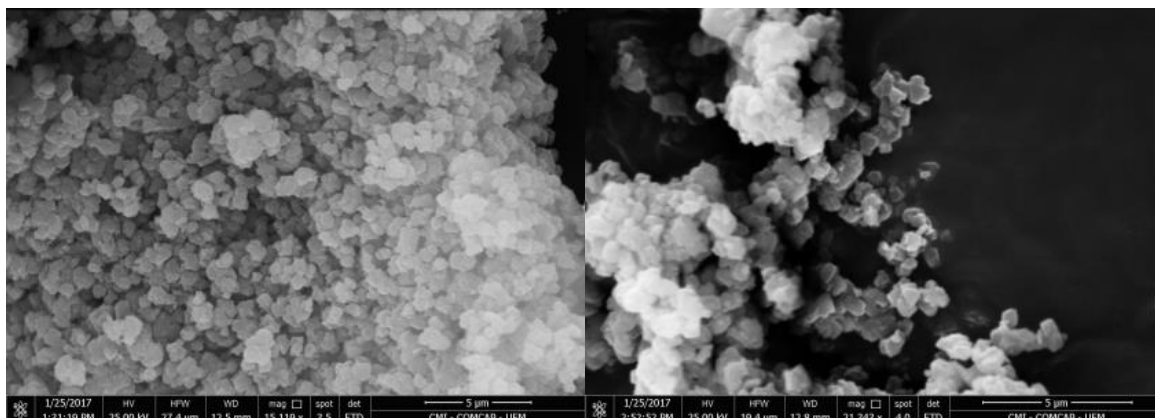
(f) Ampliada 20 000x

A Figura 37 ilustra as micrografias obtidas para as amostras da zeólitas NaY submetidas aos procedimentos de troca iônica e impregnação. Nota-se que sua estrutura na forma pura é de formato cubico, corroborando com os resultados encontrados por Silva *et al.* (2012). Verificou-se que a troca iônica com amônia não modifica a morfologia e nem o

tamanho do cristal quando comparada com a zeólita de partida NaY, resultado também encontrado por Sato *et al.* (2003).

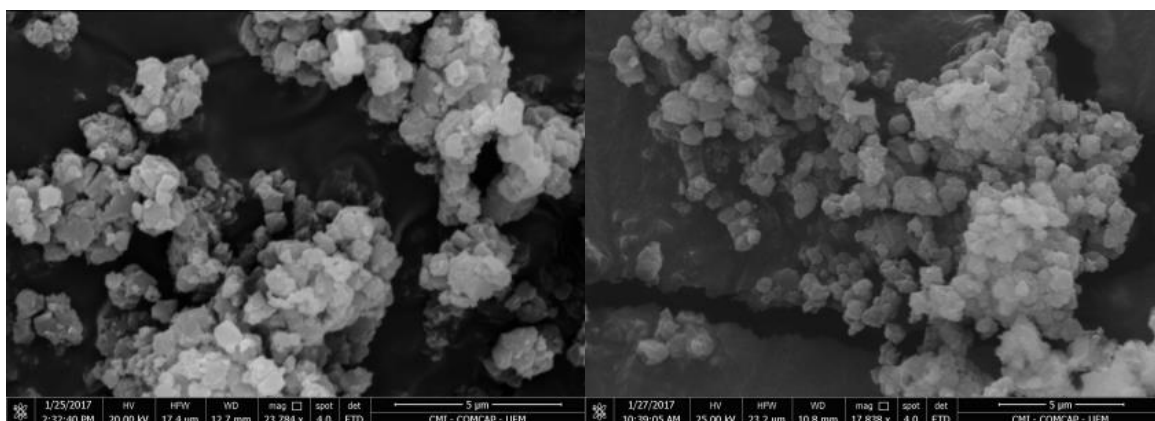
A quantidade adicionada de Nb₂O₅ nesses catalisadores não foi o suficiente para que houvesse uma perda excessiva da cristalinidade do material gerando uma diferença entre a quantidade de material cristalino nas zeólitas ZSM-5 e HZSM-5 quando comparadas com a NaY e HY. Tais resultados são coerentes com a literatura e indicam, conforme observado por Calgaroto *et al.* (2011), que quanto maior a quantidade de nióbio adicionado a zeólita, maior será a quantidade de material amorfo no material e que essa quantidade também depende do tipo de zeólita, por exemplo a zeólita HY é muito mais sensível a perda da cristalinidade que a zeólita ZSM-5.

Figura 37 - Micrografias das zeólitas (a) NaY, (b) HY, (c) NaY/Nb₂O₅, (d) HY/Nb₂O₅, (e) NaY/MgO, (f) HY/MgO.



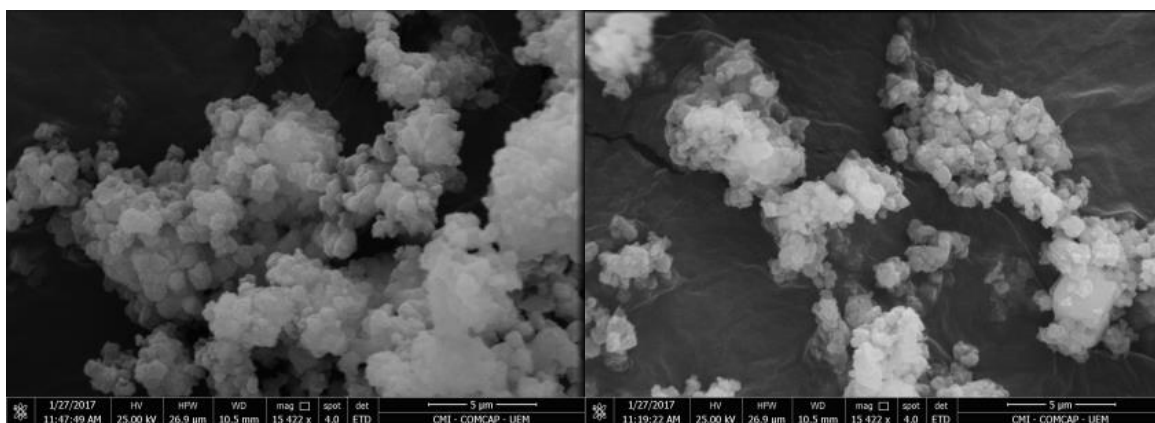
(a) Ampliada 15 119x

(b) Ampliada 21 343x



(c) Ampliada 23 784x

(d) Ampliada 17 838x



(e) Ampliada 15 422x

(f) Ampliada 15 422x

4.7 TESTES CATALÍTICOS

O resultado da análise dos produtos dos testes de hidrocraqueamento do óleo de soja foi discutido pelo meio da exposição da concentração das espécies em porcentagem mássica, separados em hidrocarbonetos, oxigenados, dióxido de carbono e água. Foi discutida também a seletividade dos produtos, a qual foi definida conforme equação a seguir:

$$Seletividade = \frac{Produto\ desejado}{Produto\ indesejado} \quad (2)$$

Os valores referentes à seletividade foram obtidos pela razão mássica dos produtos. O produto desejado é a soma dos hidrocarbonetos gasosos, leves e pesados. Já o produto indesejado é a soma dos ácidos fragmentados, radicais oxigenados e ácidos do óleo.

Os hidrocarbonetos que compõem a fração gasosa possuem até 5 átomos de carbono, os hidrocarbonetos leves possui de 6 a 8 átomos de carbonos, e os hidrocarbonetos pesados possuem de 9 a 18 átomos de carbono.

Os grupos oxigenados são compostos pelos ácidos que compõem os triglicerídeos do óleo de soja (ácidos do óleo), os com cadeia carbônica menor que os do óleo mais que antes do craqueamento não estava presente no óleo são os ácidos fragmentados, e o por último os radicais oxigenados.

A Tabela 23 e 24 apresentam os resultados dos testes catalítico do hidrocraqueamento do óleo de soja após 30 e 60 minutos de reação, onde é possível observar a modificação na distribuição dos produtos durante esse intervalo de tempo, para os catalisadores preparados a partir da zeólita ZSM-5 e da NaY.

4.7.1 Zeólita ZSM-5

A maior parte dos produtos obtidos utilizando a zeólita ZSM-5, foram os hidrocarbonetos gasosos, seguido de uma quantidade moderada de hidrocarbonetos pesados e uma pequena quantidade de hidrocarbonetos leves. Esse resultado aponta que a temperatura de 450°C possui a capacidade de quebra das moléculas orgânicas

A zeólita ZSM-5 teve uma seletividade maior para a faixa de hidrocarbonetos C₁-C₅, esse resultado foi obtido devido suas principais características como zeólita, seus

microporos e sua acidez, sendo sua acidez composta por sítios ácidos fortes, fazendo com que os íons carbônios atuem fortemente nas moléculas, quebrando-as em moléculas menores.

Durante a reação, houve uma diminuição de 25,33% de hidrocarbonetos gasosos e um aumento de 14,80% e 18,84% para hidrocarbonetos leves e pesados, respectivamente, mostrando que o catalisador manteve sua seletividade aos hidrocarbonetos. Após 60 minutos de reação, a seletividade diminuiu aproximadamente 90%, o que pode corresponder à desativação dos sítios ácidos presentes no catalisador.

A concentração de CO₂ com o decorrer da reação teve uma diminuição de aproximadamente 6%, essa redução aponta para uma diminuição na desoxigenação das moléculas. Uma das vias que pode se suceder a desoxigenação é através da descarboxilação, processo feito através da produção de dióxido de carbono, sendo que pela quantidade do mesmo produzido, essa rota não é privilegiada durante a reação.

A concentração da água ao contrario do CO₂ teve um aumento de 17,46%, sugerindo que o hidrogênio utilizado como gás de reação transformou o oxigênio dos compostos em água. Porém, durante os primeiros 30 minutos de reação foi observada uma pequena quantidade de radicais oxigenados, a presença desse grupo indica que o processo de desoxigenação dos ácidos por meio da redução do gás hidrogênio não foi completo.

O aumento na quantidade de ácidos orgânicos foi ocasionado pela desativação do catalisador, fazendo com que a atividade do mesmo diminua, causando uma diminuição na fragmentação das moléculas. Essa desativação ocorre devido ao encobrimento dos sítios ácidos do catalisador pela formação de coque que é característico das reações de craqueamento térmico.

4.7.1.1 Hidrocraqueamento da zeólita ZSM-5 e HZSM-5

O processo de troca iônica com amônia alterou a acidez total da zeólita ZSM-5, aumentando a quantidade de sítios ácidos fortes, o que foi determinante para a alteração no perfil dos produtos obtidos durante a reação.

Durante os primeiros 30 minutos de reação, a seletividade do catalisador ZSM-5 após a troca iônica teve um aumento considerável, passando de 113 para o valor máximo que poderia ser alcançado. Esse aumento na seletividade acontece devido ao produto obtido da reação para o catalisador HZSM-5 não possuir oxigenados na sua composição.

Nos primeiros 30 minutos de reação para a zeólita ZSM-5, nota-se que a maior produção foi de hidrocarbonetos gasosos, seguido dos hidrocarbonetos pesados e leves, e para a zeólita HZSM-5 a ordem se manteve a mesma, mas as concentrações variaram bastante. Houve uma diminuição de 9,21% para os hidrocarbonetos gasosos e 32,72% para os hidrocarbonetos pesados, já para os hidrocarbonetos leves houve um aumento de 140% aproximadamente, expondo que a troca iônica aumentou a seletividade do catalisador para os hidrocarbonetos na faixa da gasolina (C_6-C_8), assim fragmentando mais as cadeias longas.

Para ambos os catalisadores durante esses 30 minutos de hidrocraqueamento, a quantidade de água gerada na reação supera a quantidade de dióxido de carbono produzido, exibindo que tanto para a ZSM-5 quanto para a HZSM-5, houve um maior favoritismo para a rota que junto ao gás hidrogênio reduziu os ácidos. No entanto, o processo de descarboxilação também ocorreu e com a troca iônica, houve uma diminuição dessa rota gerando uma quantidade de água muito superior a de dióxido de carbono para o catalisador HZSM-5.

Com os resultados do segundo período de reação, observa-se que a seletividade do catalisador HZSM-5 é muito superior se comparado com a ZSM-5 durante o mesmo período, evidenciando que o processo de troca iônica foi eficaz para essa zeólita, tornando-a mais seletiva a hidrocarbonetos. Entretanto, quando relacionada à seletividade da HZSM-5 no decorrer dos dois intervalos de tempo foi verificado que com o caminhar da reação houve uma diminuição na seletividade a hidrocarbonetos, devido a uma pequena produção de oxigenados, decorrente de um possível início de desativação do catalisador.

Quando comparadas as zeólitas antes e depois da troca iônica, durante os 30 minutos finais de reação, à quantidade de C_1-C_5 gerada foi praticamente inalterada, a de C_9-C_{18} houve um decréscimo de aproximadamente 18% e a que mostrou uma maior discrepância foi a quantidade de C_6-C_8 que aumentou 120,39%, expondo que durante a segunda parte da reação a protonação desse catalisador continuou a exibir uma maior seletividade para hidrocarbonetos leves.

Quando comparada a zeólita HZSM-5 durante os dois intervalos de tempo, verifica-se que a fração de hidrocarbonetos que mais teve alteração foi a de hidrocarbonetos pesados, havendo uma maior concentração desse produto na segunda parte da reação, exibindo que ocorreu a formação de aromáticos. Essa formação ocorre devido à capacidade que os sítios ácidos têm de desidrogenação.

A zeólita ZSM-5 na sua forma protonada apresentou ser bem mais efetiva no processo craqueamento do óleo de soja, do que sua precursora ZSM-5, devido a sua habilidade de desoxigenação durante toda a reação, tornando esse catalisador mais habilitado para a obtenção de biocombustíveis.

4.7.1.2 Hidrocraqueamento da zeólita ZSM-5/Nb₂O₅ e ZSM-5/MgO

A adição de metais pelo método de impregnação, além de diminuir a cristalinidade da zeólita, também alterou sua acidez. No caso da impregnação com pentóxido de nióbio, a acidez total aumentou 29%, sendo que com esse aumento surgiram sítios ácidos fortes, já o óxido de magnésio o aumento foi apenas de 7% e não aparecendo novos sítios ácidos fortes.

As zeólitas ZSM-5, ZSM-5/Nb₂O₅ e ZSM-5/MgO, seguiram a mesma ordem nas frações de hidrocarbonetos mais produzidos, sendo a fração gasosa a mais gerada, seguida da fração de hidrocarbonetos pesados e por últimos, a fração de hidrocarbonetos leves. A quantidade de C₁-C₅ produzida pelos catalisadores impregnados não teve uma grande diferença entre eles, sendo que ambos tiveram um aumento em relação a ZSM-5 de 16,84% e 18,96% para a ZSM-5/Nb₂O₅ e ZSM-5/MgO respectivamente, mostrando que ambas as impregnações tiveram uma seletividade maior para os hidrocarbonetos gasosos. A quantidade de C₆-C₈ produzida para a zeólita impregnada com óxido de magnésio foi bem parecida com o valor da zeólita de partida, já para a zeólita impregnada com pentóxido de nióbio, o aumento foi de 28,25%, exibindo que o nióbio favoreceu a produção de biocombustível na faixa da gasolina. A fração de C₉-C₁₈ diminuiu para ambos os catalisadores impregnados, expondo que o aumento na acidez gerou uma maior formação de aromáticos, devido à grande capacidade de desidrogenação que esses sítios ácidos possuem.

Devido à quantidade produzida de água durante o hidrocraqueamento, pode-se dizer que o método utilizado para a desoxigenação dos ácidos foi pelo método da hidredesoxigenação para os catalisadores impregnados. Apesar de que em ambos os craqueamentos também ocorreu a descarboxilação, sendo que pela quantidade de dióxido de carbono, esse método de desoxigenação foi muito mais empregado para o catalisador ZSM-5/MgO.

Tabela 233 - Distribuição dos produtos do hidrocraqueamento utilizando os catalisadores a partir da zeólita ZSM-5.

Produtos	30 minutos						60 minutos					
	ZSM-5	ZSM-5/ Nb ₂ O ₅	ZSM-5/ MgO	HZSM-5	HZSM-5/ Nb ₂ O ₅	HZSM-5/ MgO	ZSM-5	ZSM-5/ Nb ₂ O ₅	ZSM-5/ MgO	HZSM-5	HZSM-5/ Nb ₂ O ₅	HZSM-5/ MgO
C ₁ -C ₅ (%)	51,47	60,14	61,23	46,73	51,54	56,34	38,43	29,14	38,58	38,45	36,04	35,14
C ₆ -C ₈ (%)	6,62	8,49	6,57	15,89	13,50	10,00	7,60	11,57	8,20	16,75	11,88	13,06
C ₉ -C ₁₈ (%)	25,00	18,04	13,55	16,82	17,59	15,77	29,71	32,65	30,08	24,28	31,68	30,86
CO ₂ (%)	7,35	3,54	7,56	6,54	5,31	6,49	6,91	13,33	7,60	5,35	6,35	7,32
H ₂ O (%)	8,82	8,25	10,34	14,02	11,69	10,81	10,36	7,64	10,01	15,06	10,69	9,01
Ácidos fragmentados (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,22	0,00	0,00	0,12	0,23
Radicais oxigenados (%)	0,29	0,83	0,13	0,00	0,37	0,27	0,00	0,11	0,51	0,12	0,18	0,34
Ácidos do óleo (%)	0,44	0,71	0,63	0,00	0,00	0,32	6,91	5,35	5,02	0,00	3,06	4,05
Seletividade	113,00	56,54	108,40	Máx.	222,14	138,05	10,83	12,93	13,88	668,33	23,69	17,12

Tabela 244 - Distribuição dos produtos do hidrocraqueamento utilizando os catalisadores a partir da zeólita NaY.

Produtos	30 minutos						60 minutos					
	NaY	NaY/ Nb ₂ O ₅	NaY/ MgO	HY	HY/ Nb ₂ O ₅	HY/ MgO	NaY	NaY/ Nb ₂ O ₅	NaY/ MgO	HY	HY/ Nb ₂ O ₅	HY/ MgO
C ₁ -C ₅ (%)	34,06	41,61	46,95	46,93	43,66	47,24	32,58	22,27	40,25	15,06	20,78	18,22
C ₆ -C ₈ (%)	3,55	13,88	20,44	21,14	17,47	21,90	13,73	17,43	17,52	20,02	21,29	20,88
C ₉ -C ₁₈ (%)	23,96	15,92	10,47	10,26	12,62	14,74	13,11	16,91	9,78	19,56	20,74	22,00
CO ₂ (%)	13,76	8,43	4,14	4,68	6,29	4,10	8,54	4,82	3,55	2,22	3,86	2,05
H ₂ O (%)	16,36	16,13	16,31	15,97	15,75	13,33	12,40	13,96	13,98	15,06	16,46	18,43
Ácidos fragmentados (%)	1,65	0,86	0,80	0,31	1,40	0,67	7,30	10,50	10,22	12,74	10,15	10,24
Radicais oxigenados (%)	4,49	2,03	0,00	0,31	2,16	0,29	0,83	0,85	0,00	0,87	1,06	1,02
Ácidos do óleo (%)	2,17	1,14	0,89	0,41	0,65	1,90	11,52	13,26	4,71	14,48	5,66	7,17
Seletividade	7,41	17,73	46,12	76,95	17,52	29,36	3,03	2,30	4,52	1,95	3,72	3,32

Ao longo da segunda metade de reação, os catalisadores impregnados não obtiveram uma boa seletividade em hidrocarbonetos, mas mesmo assim ambos atingiram uma seletividade maior que a zeólita precursora.

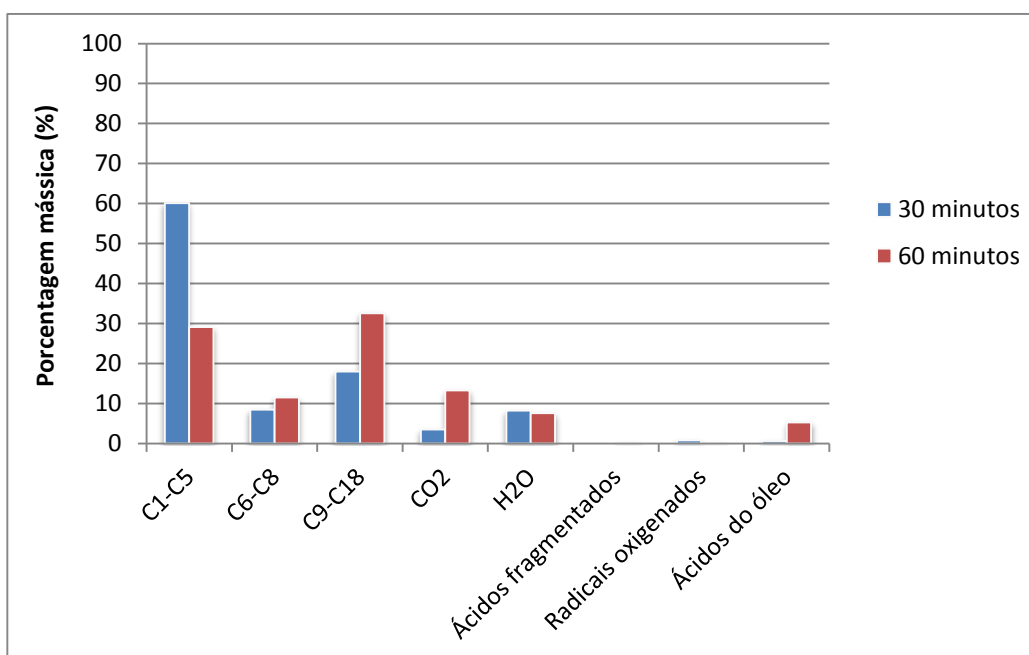
A ordem decrescente da quantidade de hidrocarbonetos produzidos para o catalisador ZSM-5/MgO foi a mesma encontrada na primeira metade da reação ($C_1-C_5 > C_9-C_{18} > C_6-C_8$), alterando apenas na quantidade em cada faixa de produtos. Já para o catalisador ZSM-5/Nb₂O₅, sucedeu-se uma inversão, onde a fração mais produzida foi a de hidrocarbonetos pesados, seguido pela de hidrocarbonetos gasosos e leves, o que indica que com o decorrer da reação ocorre uma excessiva desidrogenação, formando compostos aromáticos.

No caso da zeólita impregnada com nióbio, a rota de desoxigenação foi preferencialmente por descarboxilação, gerando uma quantidade de dióxido de carbono bem maior que a quantidade de água na amostra. Comparando com a zeólita ZSM-5 houve um aumento de aproximadamente 93% na produção de CO₂.

Em ambas as zeólitas impregnadas a quantidade de ácidos orgânicos presentes no óleo diminuiu em relação à ZSM-5, demonstrando que o bloqueio dos sítios ácidos ocorreu de uma forma mais lenta em relação à zeólita precursora.

A Figura 38 é um gráfico que compara o produto obtido durante a reação de craqueamento, exibindo a porcentagem mássica durante o primeiro intervalo de reação (30 min) e o último (60 min) para a zeólita ZSM-5/Nb₂O₅.

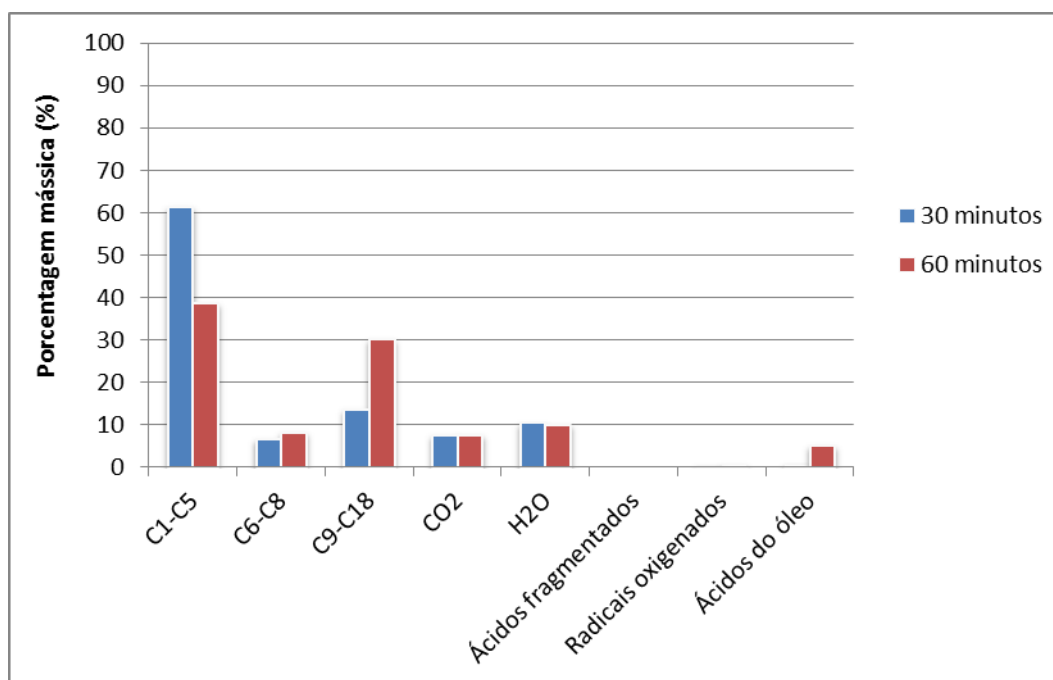
Quando comparados os produtos da zeólita impregnada ZSM-5/Nb₂O₅ durante os dois intervalos de tempo, observa-se que a quantidade de produto líquido leve e pesado produzido nos primeiros 30 minutos foi superior à quantidade produzida nos últimos 30 minutos de reação. Isso indica que com o passar do tempo houve uma maior fragmentação dos componentes de cadeia maior, gerando uma quantidade maior de produto líquido leve e uma excessiva desidrogenação fazendo com que o produto líquido pesado aumentasse.

Figura 38 - Distribuição dos produtos das zeólitas ZSM-5/Nb₂O₅.

Durante a reação, nota-se que houve uma inversão da quantidade de água e dióxido de carbono produzido, exibindo que a primeira etapa da reação, ocorreu desoxigenação via redução do gás hidrogênio, e na segunda etapa, via descarboxilação.

Para a zeólita ZSM-5/MgO, a quantidade de água e dióxido de carbono produzido durante toda a reação praticamente não se alterou, sendo a quantidade de água superior a de CO₂, mostrando que a rota de desoxigenação foi via hidrodessoxigenação (Figura 39).

Para ambos os catalisadores impregnados durante a segunda parte de reação, ocorreu a aparição de compostos oxigenados, sendo os ácidos do óleo em maior quantidade, o que pode ter sido ocasionado por uma desativação parcial do catalisador, fazendo com que a atividade do mesmo diminua, causando uma menor fragmentação e desoxigenação das moléculas.

Figura 39 - Distribuição dos produtos das zeólitas ZSM-5/MgO.

4.7.1.3 Hidrocraqueamento da zeólita HZSM-5/Nb₂O₅ e HZSM-5/MgO

As zeólitas HZSM-5/Nb₂O₅ e HZSM-5/MgO foram submetidas à troca iônica com amônia e posteriormente, foram impregnadas com nióbio e magnésio em formula de óxidos. Com esses procedimentos a acidez total de ambas aumentou se comparada com a zeólita ZSM-5, mas em comparação com a zeólita também protonada HZSM-5 a acidez total teve uma leve diminuição.

A seletividade, nos primeiros 30 minutos de reação, diminuiu para ambos os catalisadores (HZSM-5/Nb₂O₅ e HZSM-5/MgO) em relação ao catalisador HZSM-5, ocasionado pela formação de oxigenados, principalmente os não ácidos que surgiram devido a um processo incompleto de desoxigenação dos ácidos através da redução pelo gás hidrogênio. A quantidade de água e dióxido de carbono produzidos também decresceu, evidenciando que a desoxigenação nessa etapa para esses catalisadores também diminuiu. Para os dois catalisadores, a rota de desoxigenação mais empregada foi a hidredesoxigenação.

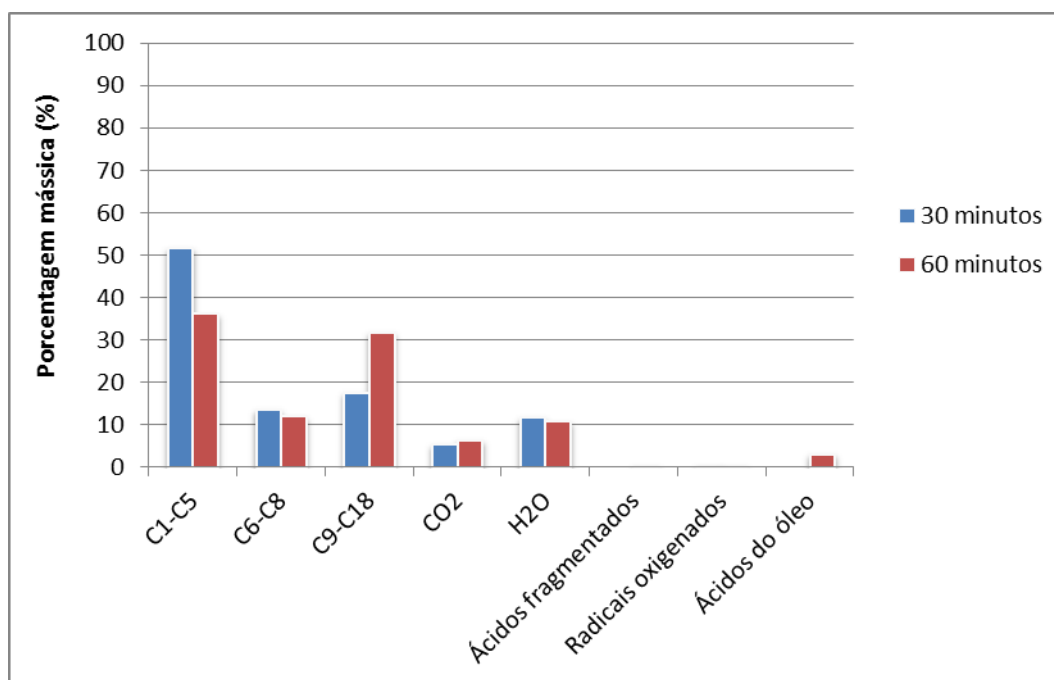
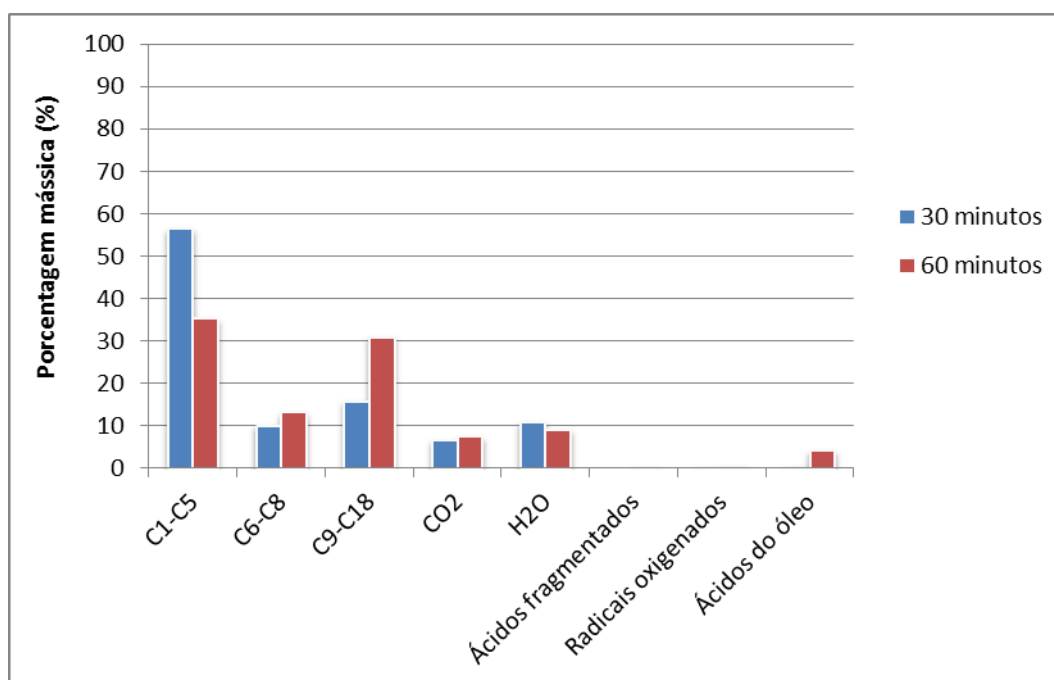
Quando comparada com a HZSM-5, ambas as zeólitas se comportaram de maneira similar quando se trata de produto gasoso e líquido leve. Para o produto gasoso, ambas tiveram sua porcentagem mássica aumentada, já para o produto líquido leve, essa porcentagem diminuiu. A quantidade de produto líquido pesado para a zeólita HZSM-

5/Nb₂O₅ teve um aumento de 4,58% e a HZSM-5/MgO uma diminuição de 6,24%, indicando que a zeólita HZSM-5/Nb₂O₅ foi capaz de aromatizar mais moléculas, aumentando o ponto de ebulição dos hidrocarbonetos e a HZSM-5/MgO, mesmo possuindo uma acidez menor, deu continuidade ao processo de craqueamento, diminuindo suas quantidades de produtos líquidos e aumentando a de produto gasoso.

A distribuição dos produtos no tempo de 60 minutos seguiu o mesmo padrão para ambas as zeólitas, tendo uma leve diminuição na quantidade de produto gasoso e líquido leve gerado, quando comparado com a HZSM-5. Enquanto isso, o produto líquido pesado teve um aumento de 30,47% e 27,10% para os catalisadores HZSM-5/Nb₂O₅ e HZSM-5/MgO respectivamente, causado pela desidrogenação excessiva.

Durante essa segunda parte de reação, os catalisadores protonados e impregnados com nióbio e magnésio, tiveram um aumento considerável de ácidos do óleo, ocasionado pela desativação do catalisador, causando uma diminuição na fragmentação das moléculas. E considerando a quantidade de água formada, compreende que o processo de desoxigenação foi via hidredesoxigenação.

A Figura 40 e 41 exibe a comparação do produto obtido para a zeólita HZSM-5/Nb₂O₅ e HZSM-5/MgO durante os dois intervalos de tempo. Com o variação do tempo ocorreu uma mudança na distribuição dos produtos, porém, não houve uma alteração na ordem dos hidrocarbonetos produzidos em maior quantidade para ambos os catalisadores. A seletividade aos hidrocarbonetos pesados aumentou com o aumento do tempo de reação, resultado de uma maior aromatização dos produtos somado com um início de desativação dos sítios ácidos, minimizando a fragmentação das moléculas de cadeias longas. Essa desativação dos sítios ácidos por um bloqueio parcial dos poros pela formação de coque, também explica a diminuição do processo de desoxigenação, que gera uma quantidade de dióxido de carbono com uma pequena variância e uma diminuição na quantidade de água, além de um aumento considerável de ácidos do óleo.

Figura 40 - Distribuição dos produtos das zeólitas HZSM-5/Nb₂O₅.**Figura 41** - Distribuição dos produtos das zeólitas HZSM-5/MgO.

4.7.2 Zeólita NaY

A zeólita NaY é uma zeólita que possui uma baixa acidez total além de não possui sítios ácidos fortes. Esse fator influencia na fragmentação das moléculas de cadeia longa,

como no caso dos hidrocarbonetos líquidos pesados no tempo de 30 minutos, que foram desoxigenados, porém, não foram craqueados em moléculas menores, devido aos sítios ácidos do catalisador ser do tipo fraco, assim como observado na análise de dessorção de NH_3 a temperatura programada. Outra alteração que essa baixa acidez provoca foi a porcentagem de produto gasoso produzido, sendo menor que da zeólita MFI, que possuía uma acidez superior.

Na segunda etapa do hidrocraqueamento, a quantidade de hidrocarbonetos líquidos leves teve um aumento de mais de 200%, podendo ser devido a uma maior quebra das cadeias carbônicas longas, assim produzindo mais componentes na faixa da gasolina.

A quantidade de água e dióxido de carbono produzido mostraram que ocorreu desoxigenação, e a quantidade da água sendo superior ao do dióxido de carbono, propõe que o processo é via hidredesoxigenação. Se reparar, durante toda a reação, nota-se que a quantidade de H_2O e CO_2 diminui da primeira etapa para a segunda, exibindo uma menor taxa de desoxigenação das moléculas.

A presença de grande quantidade de ácidos do óleo indica que a capacidade de fragmentação dos sítios foi baixa. Já a incompleta desoxigenação gerou a produção de ácidos fragmentados e radicais oxigenados.

4.7.2.1 Hidrocraqueamento da zeólita NaY e HY

Um dos modos de modificar os sítios ácidos presentes na zeólita NaY foi através da troca iônica com a amônia. Com o processo, a zeólita teve um aumento da sua acidez total, indo de 0,41 para 1,40 mmol NH_3/g , assim criando sítios ácidos fortes e alterando a distribuição dos produtos durante o craqueamento.

Na primeira parte do craqueamento, a seletividade após a troca iônica teve um aumento considerável, passando de 7,41 para 76,95. Esse aumento na seletividade aconteceu devido ao produto obtido para o catalisador HY possuir uma quantidade inferior de oxigenados se comparado com o produto da zeólita NaY. Porém na segunda parte do craqueamento, a zeólita HY produziu mais oxigenados que a zeólita NaY, obtendo uma seletividade menor.

A zeólita HY foi mais seletiva a hidrocarbonetos líquidos leves que a zeólita NaY, em ambos os tempos de reação. Já a produção de produto gasoso e produto líquido pesado se inverteram com o correr da reação. A zeólita NaY produziu mais hidrocarbonetos pesados e menos hidrocarbonetos gasoso nos primeiros 30 minutos que a zeólita HY. Na

segunda metade da reação, a zeólita NaY produziu mais hidrocarbonetos gasoso e menos hidrocarboneto pesado que a zeólita HY. Evidenciando que, na segunda metade da reação, os sítios ácidos da zeólita já estavam parcialmente desativados, fazendo com que as moléculas de cadeias longas que foram desoxigenadas não fossem quebradas em moléculas menores.

A quantidade de água gerada na reação supera a quantidade de dióxido de carbono produzido, exibindo que tanto para a NaY quanto para a HY houve um maior favoritismo para a rota que junto ao gás hidrogênio reduziu os ácidos.

4.7.2.2 Hidrocraqueamento da zeólita NaY/Nb₂O₅ e NaY/MgO

Com a impregnação com pentóxido de nióbio e óxido de magnésio na zeólita NaY, houve uma alteração tanto na cristalinidade dos catalisadores quanto na acidez total. Com a impregnação do nióbio e magnésio houve um aumento de aproximadamente 83% e 317% na acidez total respectivamente, mais não houve a criação de sítios ácidos fortes nesses catalisadores.

Ambos os catalisadores impregnados tiveram um comportamento similar. Para a fração gasosa e a fração de líquido leve, os dois apresentaram um aumento na quantidade do produto, enquanto para a fração de líquido pesado, ambos tiveram uma menor quantidade produzida. Mostrando que esses catalisadores foram mais seletivos aos produtos gasosos.

A maior seletividade foi calculada para o catalisador NaY/MgO de 46,12, seguida do NaY/Nb₂O₅ de 17,73. Com a variação do tempo de reação, essa seletividade também foi alterada, ficando em ordem decrescente de seletividade, a zeólita NaY/MgO com 4,52 e NaY com 3,03. Esses valores mostraram uma diminuição de 90,2% na seletividade a hidrocarbonetos, evidenciando que com o caminhar da reação, o aparecimento de oxigenados aumentou, devido há uma menor fragmentação (ácidos do óleo), uma desoxigenação menor (ácidos fragmentados) e a uma oxigenação parcial (radicais oxigenados).

A zeólita NaY/MgO por ser mais ácida apresentou uma maior quantidade de produto gasoso e uma menor quantidade de produto líquido pesado. Seu processo de remoção do oxigênio foi preferencialmente por redução do hidrogênio. Esse resultado se deu tanto para o tempo de 30 minutos como para o de 60 minutos.

A Figura 42 compara o produto obtido durante o hidrocraqueamento do óleo de soja utilizando o catalisador NaY/Nb₂O₅. Com o tempo, a seletividade aos hidrocarbonetos gasosos diminui, enquanto aos outros hidrocarbonetos aumenta. Esse fato ocorre devido a um início de desativação do catalisador, minimizando a fragmentação das moléculas de cadeias longas em moléculas menores. Essa também explica a diminuição do processo de desoxigenação, que gera uma quantidade de dióxido de carbono com uma pequena variância e uma diminuição na quantidade de água, além de um aumento considerável de ácidos do óleo.

Na Figura 43 é apresentado o produto da zeólita NaY/MgO, sendo este catalisador o que possui a maior acidez total quando comparados com os demais catalisadores preparados, nota-se que o processo de formação de coque e bloqueio parcial dos sítios ácidos foi maior do que todos os outros catalisadores, devido a uma diminuição em todos hidrocarbonetos gerados, além de diminuir o processo de desoxigenação reduzindo a quantidade de água e dióxido de carbono.

Figura 42 - Distribuição dos produtos das zeólitas NaY/Nb₂O₅.

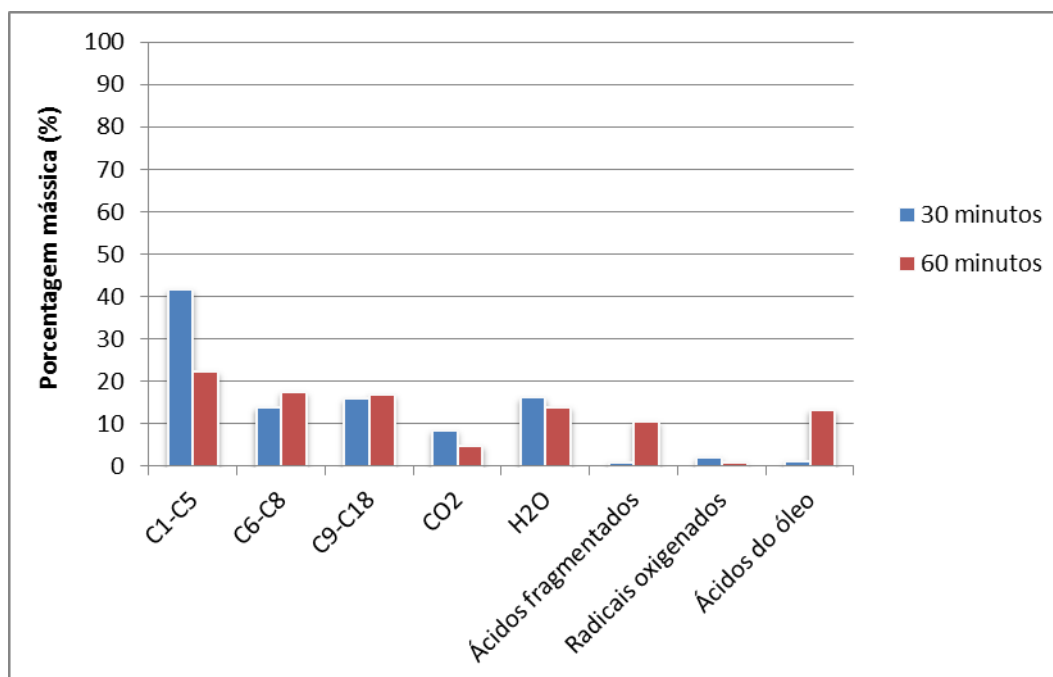
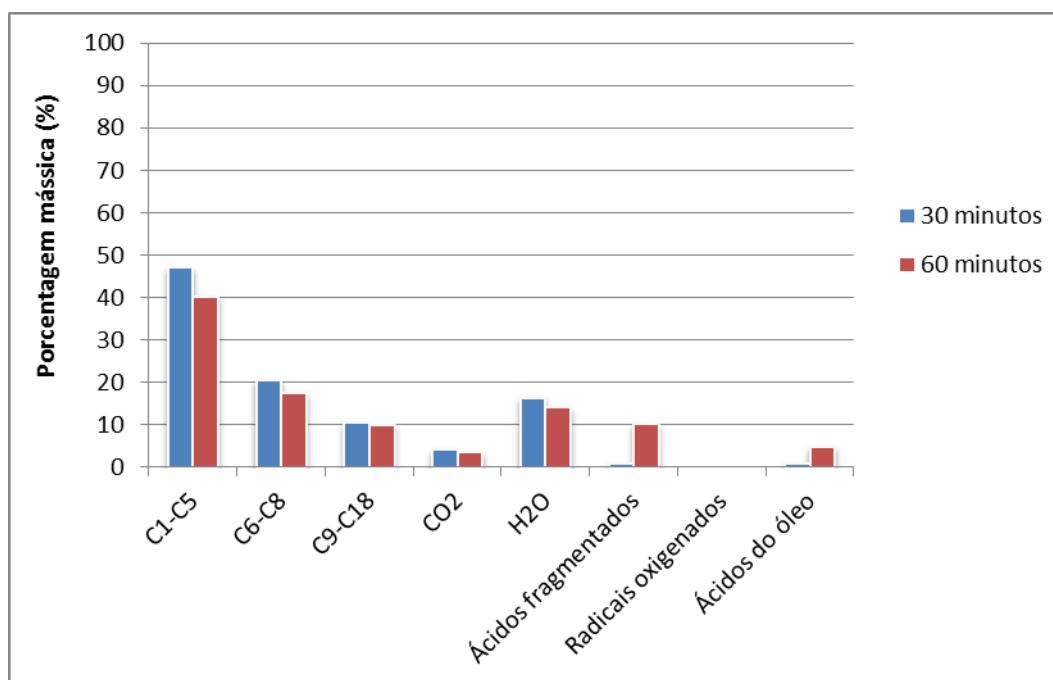


Figura 43 - Distribuição dos produtos das zeólitas NaY/MgO.

4.7.2.3 Hidrocraqueamento da zeólita HY/Nb₂O₅ e HY/MgO

As zeólitas HY/Nb₂O₅ e HY/MgO passaram pelo processo de troca iônica e em seguida ao processo de impregnação. A seletividade nos primeiros 30 minutos de reação teve uma redução para ambos os catalisadores, gerado pelo aumento nos oxigenados. A quantidade de água produzida também decresceu, mas demonstrou que o processo de descarboxilação ainda é o menos eficiente.

O catalisador HY/MgO obteve resultados bem parecido com a zeólita HY, sendo as maiores diferenças encontrada na quantidade de C₉-C₁₈, onde essa diferença foi de aproximadamente de 43%, e na quantidade de ácidos do óleo. Essas diferenças pode ser devido há uma maior desativação dos sítios ácidos, provocando um menor craqueamento das moléculas maiores e uma menor desoxigenação. Já na segunda parte da reação essa semelhança não ocorre, sendo que há um aumento de aproximadamente 21% para a fração de C₁-C₅, 4% para C₆-C₈ e 44% para C₉-C₁₈ e um aumento de 22% na quantidade de água. Já nos oxigenados (ácidos do óleo e ácidos fragmentados), houve uma significativa diminuição, evidenciando que além de uma maior fragmentação, o catalisador proporcionou também uma maior desoxigenação dos produtos no tempo de 60 minutos.

Os produtos nos tempos de 30 e 60 minutos para o catalisador HY/Nb₂O₅ e HY/MgO, são exemplificados nas Figuras 44 e 45 respectivamente, onde nota-se que ambos no tempo de 60 minutos tiveram uma grande quantidade de ácidos fragmentados, essa quantidade excessiva foi gerada devido a uma desoxigenação insuficiente, fazendo com que as moléculas continuem se fragmentando mas sem serem desoxigenadas.

Para os dois catalisadores, a quantidade de dióxido de carbono produzidos diminui com o decorrer da reação e a quantidade de água aumentou, mostrando que o processo utilizou o método de redução de hidrogênio para retirada dos oxigênios nas moléculas.

Com a variação do tempo, ambos também mostraram uma queda na quantidade de produto gasoso e um aumento nos produtos líquidos pesados, podendo ser devido a um bloqueio parcial nos sítios ácidos do catalisador, fazendo com que sua atividade diminuísse, craqueando menos as cadeias longas e diminuindo a quantidade de produto gasoso. Outro fator que pode ter aumentado a quantidade de produto líquido pesado foi a aromatização das moléculas.

Figura 44 - Distribuição dos produtos das zeólitas HY/Nb₂O₅.

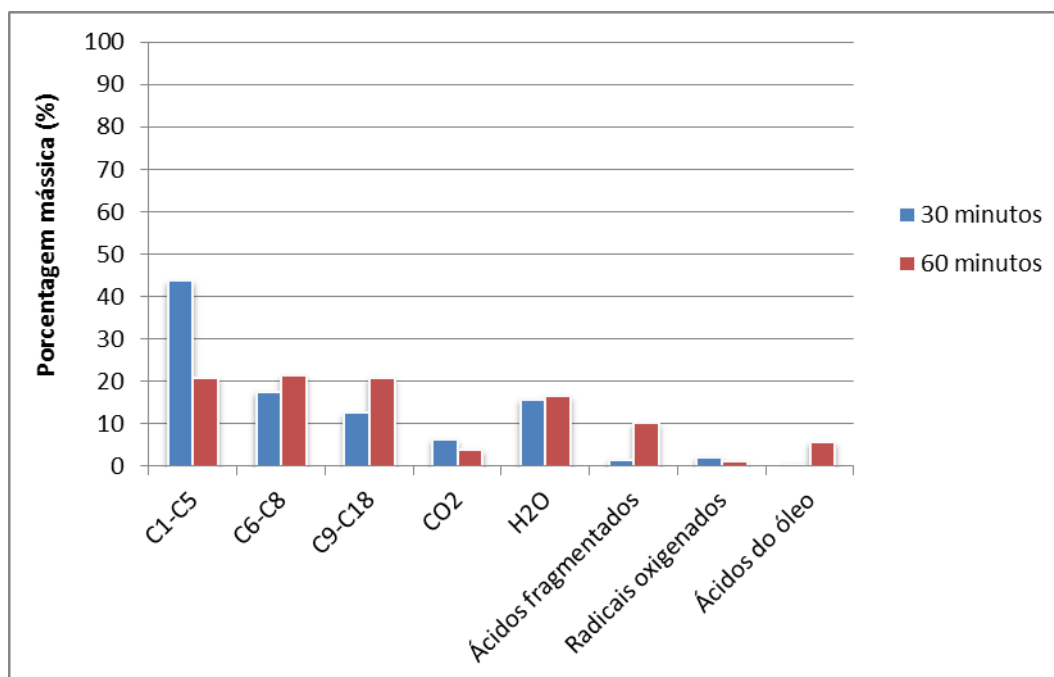
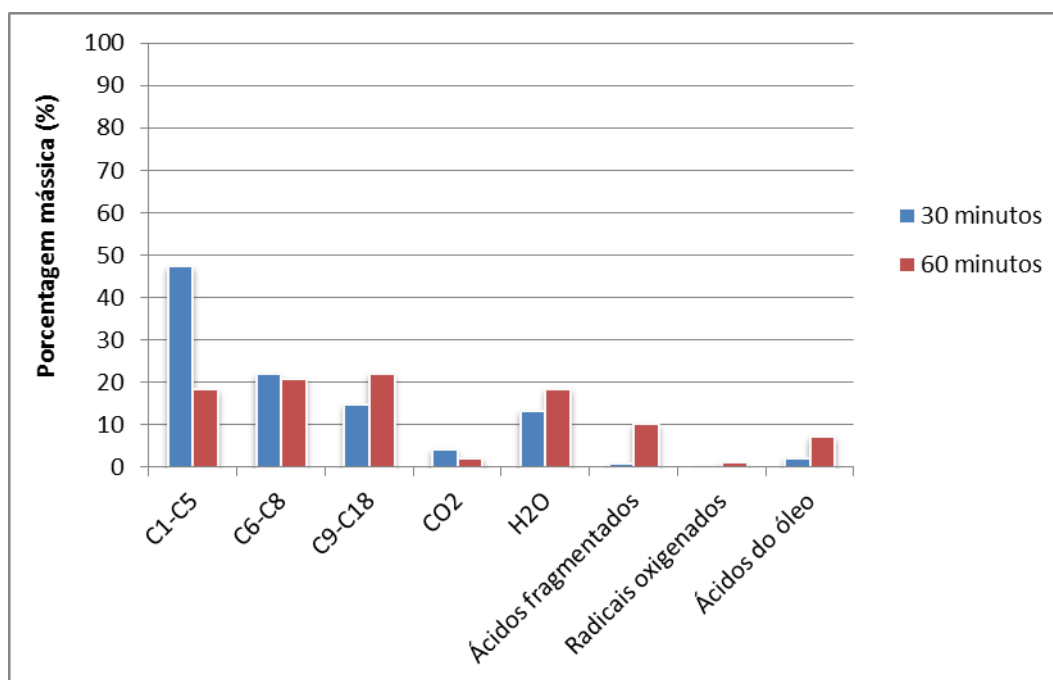


Figura 45 - Distribuição dos produtos das zeólitas HY/MgO.

4.7.3 Comparação entre todos os catalisadores

Observando a quantidade de hidrocarbonetos gasosos produzidos nos primeiros 30 minutos de reação (Figura 46 e Figura 47), os catalisadores que possuía a zeólita ZSM-5 gerou mais produto gasoso em comparação com os catalisadores que possuía a zeólita NaY, isso pode ser explicado devido ao tamanho de poros da zeólita ZSM-5 que é menor em comparação com a zeólita NaY, logo apresentando uma maior seletividade nesta faixa. O catalisador NaY/MgO aparece como exceção na produção de hidrocarbonetos C1-C5, sendo o catalisador que mais produziu produto gasoso neste período de tempo. Isso se deve a sua elevada acidez total, sendo a maior entre todos os catalisadores utilizados.

Os catalisadores que continham ZSM-5 também produziram uma maior quantidade de produto líquido pesado, isso se deve ao fator dessas zeólitas possuírem uma maior capacidade de aromatizar as moléculas, fazendo com que seu peso molecular aumente.

O produto líquido leve teve uma maior produção com os catalisadores que possuíam a zeólita NaY, sendo que na maioria dos casos foi a que possui uma menor quantidade de sítios ácidos do tipo forte, fazendo com que ocorra uma menor taxa de fragmentação das moléculas.

Na segunda parte da reação de hidrocrackeamento (Figura 48 e Figura 49), todos os catalisadores geraram mais produto gasoso quando comparados com a primeira parte da

reação, sendo que os catalisadores com ZSM-5 continuaram a produzir mais nesta faixa. Já o produto líquido leve continuou sendo produzido em maior quantidade pelos catalisadores que possuía NaY (com exceção da zeólita pura NaY), e o produto líquido pesado com os catalisadores com ZSM-5.

O processo de troca iônica fez com que as zeólitas HZSM-5 e HY produzissem maior quantidade de produto líquido leve nas duas etapas da reação e uma menor quantidade de produto líquido pesado na segunda metade de reação. Já a impregnação com pentóxido de nióbio gerou menor quantidade de produto gasoso, maior quantidade de produto líquido leve e líquido pesado quando comparados com os catalisadores que foram impregnados com óxido de magnésio (com exceção do NaY/Nb₂O₅ que na segunda parte da reação produziu mais produtos líquidos leves). Verificou-se que os catalisadores protonados e impregnados com pentóxido de nióbio produziram maior quantidade de produto gasoso do que os protonados e impregnados com óxido de magnésio, sendo que ocorre a inversão na segunda parte da reação.

Figura 46 - Comparação entre as zeólitas que continham ZSM-5 nos primeiros 30 min.

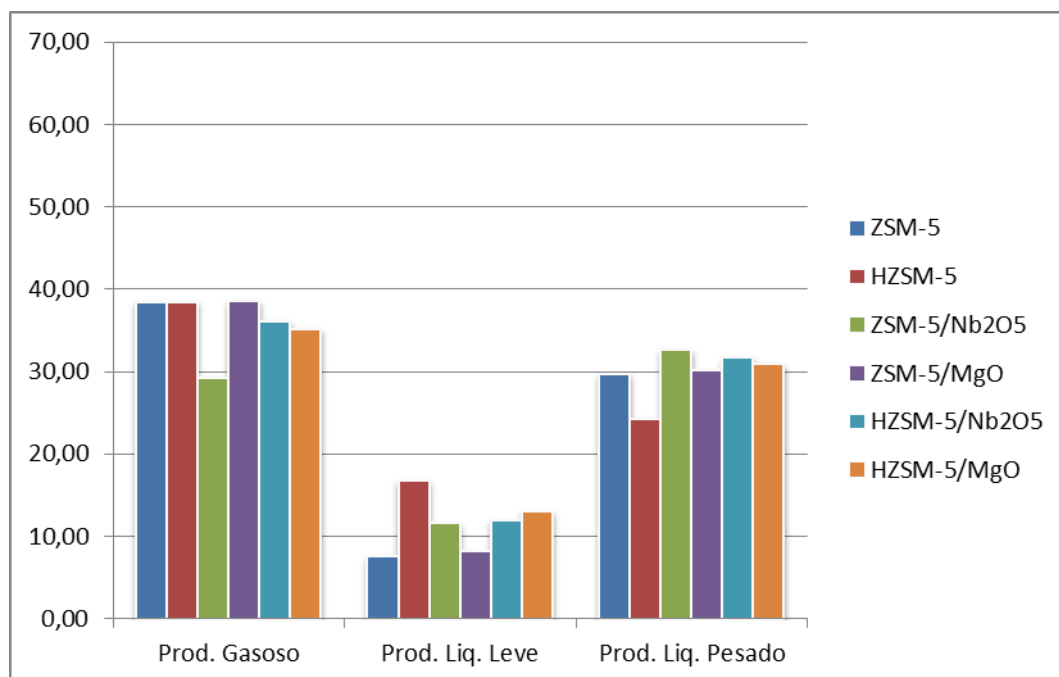


Figura 47 - Comparação entre as zeólitas que continham NaY nos primeiros 30 min.

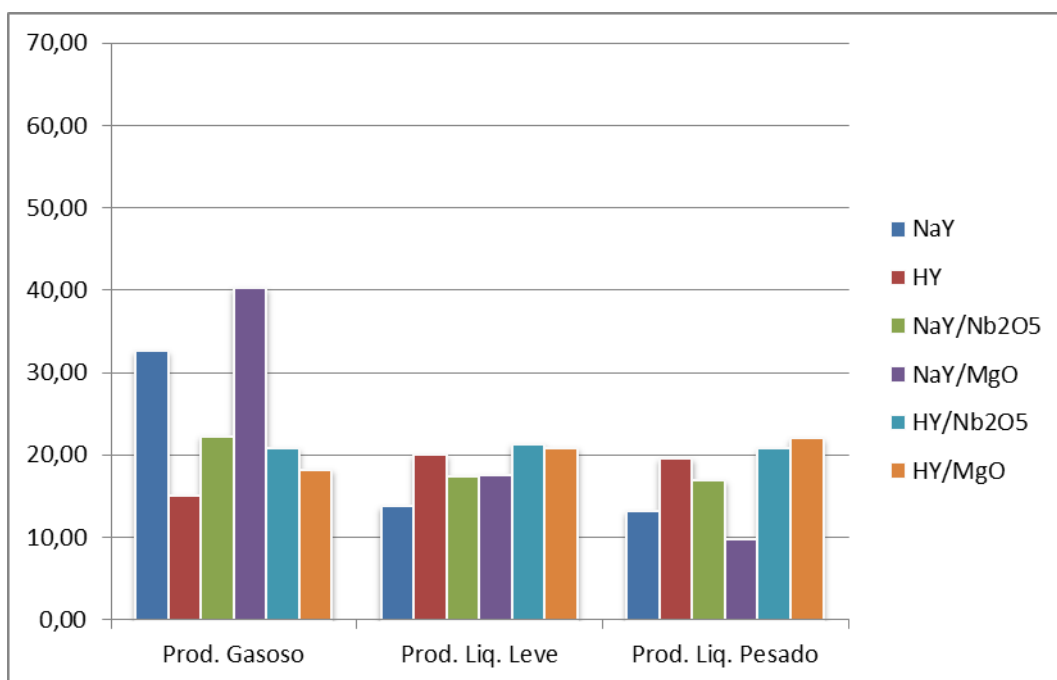


Figura 48 - Comparação entre as zeólitas que continham ZSM-5 nos últimos 30 min.

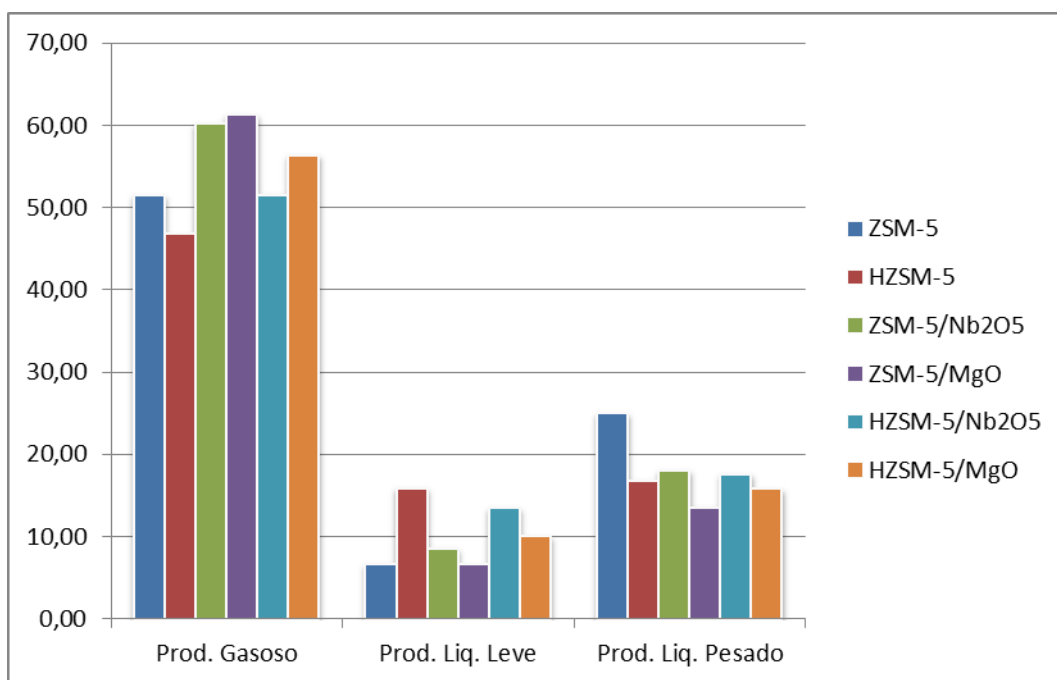
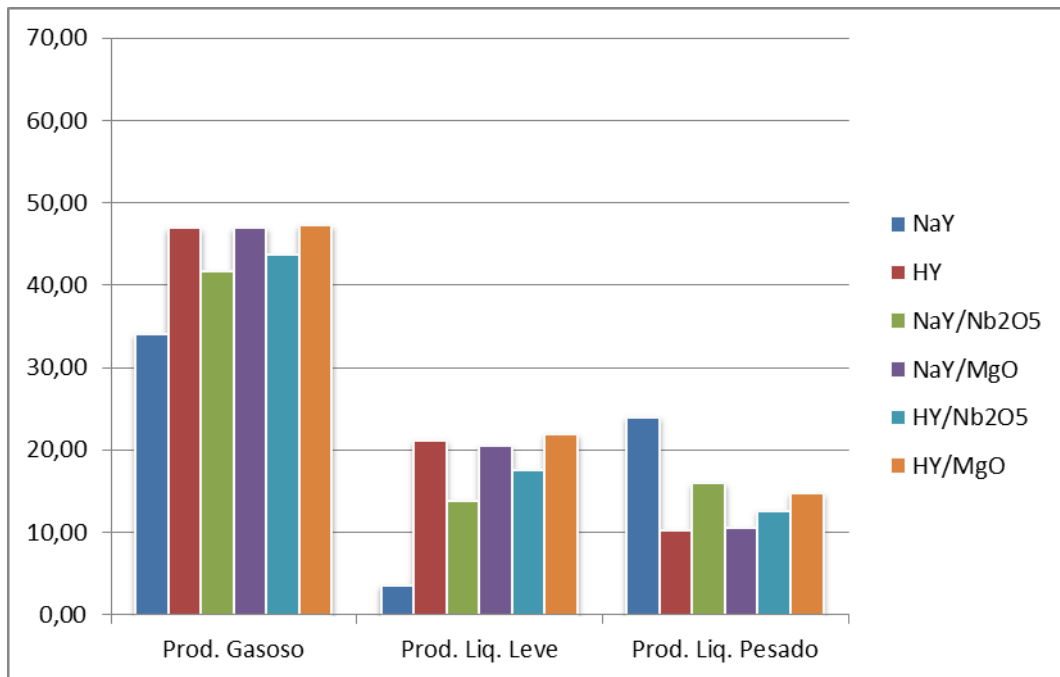


Figura 49 - Comparação entre as zeólitas que continham NaY nos últimos 30 min.

CAPITULO V

5 CONCLUSÃO

As principais conclusões obtidas nesse trabalho são apresentadas nos tópicos que se seguem:

- A partir da técnica de absorção atômica, verificou-se que os catalisadores impregnados com o óxido de magnésio apresentaram valor menor que o valor teórico esperado devido a impurezas contidas no material precursor do MgO e da incompleta desidratação do sal antes da utilização do mesmo. O processo de troca iônica com amônia apresentou-se eficaz, aumentando a acidez total dos catalisadores que passaram por esse tratamento. Tanto para a zeólita ZSM-5 como para a zeólita NaY, houve não apenas um aumento da acidez total, mais também a criação de novos sítios ácidos fortes. A impregnação com óxido de Magnésio e pentóxido de nióbio também foram eficiente no aumento da acidez total das zeólitas, mais no caso da zeólita NaY não houve a criação de sítios ácidos fortes. Os catalisadores provenientes da zeólita NaY que sofreram troca iônica e impregnação perderam a banda de sítio ácido forte, podendo ter sofrido um bloqueio dos sítios ácidos fortes pelos óxidos. A partir da análise de difração de Raios X constatou que, para ambas às zeólitas ZSM-5 e NaY após o processo de troca iônica e impregnação houve uma redução na sua estrutura cristalina e não apresentaram picos característicos dos óxidos, evidenciando uma boa distribuição. Pelas isotermas de adsorção e dessorção de N₂, foi possível analisar que as zeólitas são essencialmente microporosas. Na Espectroscopia no Infravermelho as bandas características atribuídas as zeólitas foram identificadas após sofrerem o processo de troca iônica ou impregnação.

- O hidrocraqueamento do óleo de soja bruto apresentou ser um método viável para a obtenção de biocombustíveis do tipo gasoso, líquidos leve e líquidos pesados. A composição do produto final foi isenta de enxofre e nitrogênio, tendo como único heteroátomo o oxigênio.

- Nos primeiros 30 minutos, os catalisadores que possuía a zeólita ZSM-5 geraram mais produto gasoso em comparação com os catalisadores que possuía a zeólita NaY, devido aos poros da ZSM-5 serem menores. Também produziram uma maior quantidade de produto líquido pesado, devido a sua capacidade de aromatização das moléculas. O

produto líquido leve, neste intervalo de tempo, teve uma maior produção com os catalisadores que possuíam a zeólita NaY, pois ela possui uma menor quantidade de sítios ácidos do tipo forte, fazendo com que ocorra uma menor taxa de fragmentação das moléculas.

- O catalisador NaY/MgO foi o que mais produziu produto gasoso nos primeiros 30 minutos de reação devido a sua elevada acidez total.

- O processo de desoxigenação ocorreu em todas as reações. Ele se procedeu tanto na forma de descarboxilação como na forma de hidrodessoxigenação, sendo este último o método mais utilizado.

- A geração de oxigenados ocorreu praticamente em todas as reações (exceção da reação com HZSM-5). Esse fato aconteceu por causa de uma desativação parcial dos sítios ácidos do catalisador, onde ocorria o processo de craqueamento e o processo de desoxigenação das moléculas, fazendo com que esse processo não fosse muitas vezes concluído. Esse bloqueio dos sítios ácidos ocorreu por causa da formação do coque gerado com as altas temperaturas utilizadas no processo.

6 REFERÊNCIAS

Ahmed, A.H. (2010). Recent studies on the catalytic action of transition metal oxides and complexes. *J Appl Sci Res*, 6:1142–57.

Alalm, M. G., Tawfik, A., & Ookawara, S. (2016). Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1929-1937.

Alencar, J. W., Alves, P. B., & Craveiro, A. A. (1983). Pyrolysis of tropical vegetable oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 31(6), 1268-1270.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. (2008). 3.ed. Brasília. 7, 108.

Anis, S. F., & Hashaikeh, R. (2016). Electrospun zeolite-Y fibers: Fabrication and morphology analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 233, 78-86.

Aranda, D. A., Gonçalves, J. D. A., Peres, J. S., Ramos, A. L. D., de Melo, C. A. R., Antunes, O. A. C., Furtado, N. C. & Taft, C. A. (2009). The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 22(7), 709-716.

Argauer, R. J., & Landolt, G. R. (1972). Crystalline zeolite zsm-5 and method of preparing the same. U.S. Patent No. 3,702,886. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). Handbook of zeolite science and technology. CRC press. 1006-1061.

Avedesian, M. M., & Baker, H. (Eds.). (1999). ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloys. ASM international. 1, 3.

Bajpai, S., Sahoo, P. K., & Das, L. M. (2009). Feasibility of blending karanja vegetable oil in petro-diesel and utilization in a direct injection diesel engine. *Fuel*, 88(4), 705-711.

Balat, M., & Balat, H. (2008). A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy conversion and management*, 49(10), 2727-2741.

- Barnwal., B.K. E Sharma., M.P. (2005) Optimization of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification. *Bioresource Technology*; 9: 363-378.
- Barros, I. C., Braga, V. S., Pinto, D. S., de Macedo, J. L., Geraldo Filho, N. R., Dias, J. A., & Dias, S. C. (2008). Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, 109(1), 485-493.
- Bellussi, G., & Pollesel, P. (2005). Industrial applications of zeolite catalysis: production and uses of light olefins. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158, 1201-1212.
- Beltrão, N. D. M.; Oliveira, M. I. P. (2008). Oleaginosas e seus óleos: vantagens e desvantagens para produção de biodiesel. Embrapa Algodão-Documentos (INFOTECA-E).
- Birchal, V. S. S., Rocha, S. D. F., & Ciminelli, V. S. T. (2000). The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration. *Minerals Engineering*, 13(14-15), 1629-1633.
- Botas, J. A., Serrano, D. P., García, A., De Vicente, J., & Ramos, R. (2012). Catalytic conversion of rapeseed oil into raw chemicals and fuels over Ni-and Mo-modified nanocrystalline ZSM-5 zeolite. *Catalysis today*, 195(1), 59-70.
- Brandão, R. F., Quirino, R. L., Mello, V. M., Tavares, A. P., Peres, A. C., Guinhos, F., Joel, C. R., & Suarez, P. A. (2009). Synthesis, characterization and use of Nb₂O₅ based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(5), 954-966.
- Breck, D. W. (1964). Crystalline molecular sieves. *Journal of Chemical Education* 41, p, 678.
- Broussard, L., & Shoemaker, D. (1960). The structures of synthetic molecular sieves. *Journal of the American Chemical Society*, 82(5), 1041-1051.
- Buzetki, E., Sidorová, K., Cvengrošová, Z., Kaszonyi, A., & Cvengroš, J. (2011). The influence of zeolite catalysts on the products of rapeseed oil cracking. *Fuel processing technology*, 92(8), 1623-1631.
- Cabral, R. P., Azevedo Júnior, A. F., Carvalho, M., Santos, A., & Silva, M. (2005). Síntese dos suportes zeólita beta e SAPO-5 destinados a reação de HCC. In 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.

- Calgaroto, S., Calgaroto, C., Penha, F. G., Pergher, S. B., & Oliveira, L. C. A. (2011). Incorporação De Nb Em Zeólitas: Uso Como Catalisadores Na Decomposição Do Peróxido De Oxigênio. *Eclética Química*, 36(3), 47-53.
- Campanati, M., Fornasari, G., & Vaccari, A. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 77(4), 299-314.
- CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/pt/Paginas/Element-41-Properties.aspx>. Acessado em: 01/06/2017 as 12:30.
- Cejka, J; Bekkum, H, V; Corma, A; Scüth, F. (2007). Introduction to zeolite science and practice .3RD revised edition. Elsevier.
- Chang, C. C., & Wan, S. W. (1947). China's motor fuels from tung oil. *Industrial & Engineering Chemistry*, 39(12), 1543-1548.
- Chang, W. R., Hwang, J. J., & Wu, W. (2017). Environmental impact and sustainability study on biofuels for transportation applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 277-288.
- Chanthawong, A., Dhakal, S., & Jongwanich, J. (2016). Supply and demand of biofuels in the fuel market of Thailand: Two stage least square and three least square approaches. *Energy*, 114, 431-443.
- Chen, C., Zhang, Q., Meng, Z., Li, C., & Shan, H. (2015). Effect of magnesium modification over H-ZSM-5 in methanol to propylene reaction. *Applied Petrochemical Research*, 5(4), 277-284.
- Chen, Z. H., Iizuka, T., & Tanabe, K. (1984). Niobic acid as an efficient catalyst for vapor phase esterification of ethyl alcohol with acetic acid. *Chemistry Letters*, 13(7), 1085-1088.
- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances*, 25(3), 294-306.
- Clifton, R. A. (1987). Natural and zynthetic zeolites, Washington: Bureau of Mines, 21p, (Information Circular; 9140).
- Corrêa, O. L. S. (2003). Petróleo: noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia. *Interciência*. 1, 1-15. Rio de Janeiro.

- Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. *Chemical Reviews*, 103(3), 663-702.
- Czernik, S., & Bridgwater, A. V. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & fuels*, 18(2), 590-598.
- Dandik, L., Aksoy, H. A., & Erdem-Senatarlar, A. (1998). Catalytic conversion of used oil to hydrocarbon fuels in a fractionating pyrolysis reactor. *Energy & Fuels*, 12(6), 1148-1152.
- Den Hollander, M. A., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (1999). Fluid catalytic cracking (FCC): activity in the (milli) seconds range in an entrained flow reactor. *Applied Catalysis A: General*, 187(1), 3-12.
- Doll, K. M., Sharma, B. K., Suarez, P. A., & Erhan, S. Z. (2008). Comparing biofuels obtained from pyrolysis, of soybean oil or soapstock, with traditional soybean biodiesel: density, kinematic viscosity, and surface tensions. *Energy & Fuels*, 22(3), 2061-2066.
- Doronin, V. P., Potapenko, O. V., Lipin, P. V., Sorokina, T. P., & Buluchevskaya, L. A. (2012). Catalytic cracking of vegetable oils for production of high-octane gasoline and petrochemical feedstock. *Petroleum Chemistry*, 52(6), 392-400.
- Emori, E. Y., Hirashima, F. H., Zandonai, C. H., Ortiz-Bravo, C. A., Fernandes-Machado, N. R. C., & Olsen-Scaliente, M. H. N. (2017). Catalytic cracking of soybean oil using ZSM5 zeolite. *Catalysis Today*, 279, 168-176.
- Erthal, R. H.; Negrão, C. O. R.; Rossi, L. F. S. (2003). Modelagem matemática de reatores do tipo "riser". 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro.
- Escobar, J. C., Lora, E. S., Venturini, O. J., Yáñez, E. E., Castillo, E. F., & Almazan, O. (2009). Biofuels: environment, technology and food security. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(6), 1275-1287.
- Faria, E. A. D., Leles, M. I. G., Ionashiro, M., Zuppa, T. D. O., & Antoniosi Filho, N. R. (2002). Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. *Eclética Química*. São Paulo, v. 27, pp. 111-119.

- Feng, H., Li, C., & Shan, H. (2009). In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. *Applied clay science*, 42(3), 439-445.
- Ferrari, R. A., Oliveira, V. D. S., & Scabio, A. (2005). Biodiesel de soja—taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, 28(1), 19-23.
- Ferreira, G.A.L.; Mól, G.S. E Silva, R.R. (1996). Criogenia e supercondutividade. *Química Nova na Escola*, v. 3, p. 8-10.
- Figueiredo, J. L., & Ribeiro, F. R. (1989). *Catálise Heterogênea* Fundação Calouste Gulbenkian Lisboa.
- Foletto, E. L., Kuhnen, N. C., & José, H. J. (2000). Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre (Synthesis of the ZSM-5 zeolite and its structural properties after copper ion-exchange). *Cerâmica*, 46, 210.
- Fortes, I. C. P., & Baugh, P. J. (1999). Study of analytical on-line pyrolysis of oils from Macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 10(6), 469-477.
- Fortes, I. C. P., & Baugh, P. J. (2004). Pyrolysis–GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 72(1), 103-111.
- Freedman, B., & Bagby, M. O. (1989). Heats of combustion of fatty esters and triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66(11), 1601-1605.
- Freund, M.; Csikós, R.; Keszthelyi, S.; Mózes, G.(1983) *Paraffin products Properties, technologies, applications*. Elsevier Scientific Publishing Company.
- Froes, F. H., Eliezer, D., & Aghion, E. (1998). The science, technology, and applications of magnesium. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 50(9), 30-34.
- Gatehouse, B. M., & Wadsley, A. D. (1964). The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide. *Acta Crystallographica*, 17(12), 1545-1554.
- Genovese, A. L., Udaeta, M. E. M., & Galvao, L. C. R. (2006). Aspectos energéticos da biomassa como recurso no Brasil e no mundo. *Proceedings of the 6º. Encontro de Energia no Meio Rural*. Campinas.

- Giannetto Pace, G.; Rendón, A. M.; Fuentes, G. R. (2000). Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales, 2a Ed, Venezuela, Edditorial Innovación Tecnológica – Facultad de Ingeniería, UCV.
- Gonzalez, W. A., Nunes, P. P., & Ferreira, M. S. (2000). Biodiesel a partir de óleos vegetais. In Proceedings of the 3. Encontro de Energia no Meio Rural.
- Greenwood, N. N. (2003). Vanadium to dubnium: from confusion through clarity to complexity. *Catalysis Today*, 78(1), 5-11.
- Griffith, W. P., & Morris, P. J. (2003). Charles Hatchett FRS (1765-1847), chemist and discoverer of niobium. *Notes and Records of the Royal Society*, 57(3), 299-316.
- 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., Djéga-Mariadassou, G., & Frety, R. (1989). 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*, 5(4), 533-544.
- Hargreaves, J. S. J., Hutchings, G. J., Joyner, R. W., & Kiely, C. J. (1992). Relationship between morphology and catalytic performance of lithium and gold doped magnesium oxide catalysts for the oxidative coupling of methane. *Catalysis today*, 13(2-3), 401-407.
- Hartman, L., & Lago, R. C. (1973). Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory practice*, 22(6), 475-6.
- Hartman, L., E Esteves, W. (1982). *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. São Paulo: Comércio, Ciência e Tecnologia. Secretaria de Estado da Indústria, 13.
- Hattori, H. (1995). Heterogeneous basic catalysis. *Chemical Reviews*, 95(3), 537-558.
- Hattori, H., Tanaka, Y., & Tanabe, K. (1976). A novel catalytic property of magnesium oxide for hydrogenation of 1, 3-butadiene. *Journal of the American Chemical Society*, 98(15), 4652-4653.

Henshaw, J. L. (1998) OSHA (Occupational Safety and Health Administration) Technical Manual, Washington. Disponível em https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=DIRECTIVES&p_id=2276. Acessado em: 02/06/2017 as 13:00

Heo, H. S., Kim, S. G., Jeong, K. E., Jeon, J. K., Park, S. H., Kim, J. M., & Park, Y. K. (2011). Catalytic upgrading of oil fractions separated from food waste leachate. *Bioresource technology*, 102(4), 3952-3957.

Hombach, L. E., Cambero, C., Sowlati, T., & Walther, G. (2016). Optimal design of supply chains for second generation biofuels incorporating European biofuel regulations. *Journal of Cleaner Production*, 133, 565-575.

Hornsby, P. R. (1994). The application of magnesium hydroxide as a fire retardant and smoke-suppressing additive for polymers. *Fire and Materials*, 18(5), 269-276.2)

Idem, R. O., Katikaneni, S. P., & Bakhshi, N. N. (1996). Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam. *Energy & Fuels*, 10(6), 1150-1162.

Idem, R. O., Katikaneni, S. P., & Bakhshi, N. N. (1997). Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. *Fuel Processing Technology*, 51(1-2), 101-125.

Inglezakis, V. J., Hadjiandreou, K. J., Loizidou, M. D., & Grigoropoulou, H. P. (2001). Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed. *Water Research*, 35(9), 2161-2166.

IPCC, 2013: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 6, 470-475.

Johnson, T. J., Jahandideh, A., Johnson, M. D., Fields, K. H., Richardson, J. W., Muthukumarappan, K., Cao, Y., Gu, Z., Halfmann, C., Zhou, R., & Gibbons, W. R. (2016). Producing next-generation biofuels from filamentous cyanobacteria: An economic feasibility analysis. *Algal Research*, 20, 218-228.

Junzo, O. (2001). In Search of Practical Esterification. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 40(11), 2044-2045.

Kamyranov, V. F., Sivirilov, P. P., Lebedev, A. K., & Shabotkin, I. G. (1996). Initiated low-temperature cracking of natural bitumen. *Petroleum Chemistry*, 36(2), 124-128.

Kim, Y. C., Jeong, J. Y., Hwang, J. Y., Kim, S. D., & Kim, W. J. (2009). Influencing factors on rapid crystallization of high silica nano-sized zeolite Y without organic template under atmospheric pressure. *Journal of Porous Materials*, 16(3), 299-306.

Kirumakki, S. R., Nagaraju, N., & Chary, K. V. (2006). Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. *Applied Catalysis A: General*, 299, 185-192.

Kissin, Y. V. (1996). Chemical mechanism of hydrocarbon cracking over solid acidic catalysts. *Journal of Catalysis*, 163(1), 50-62.

Kitamura, A., Onizuka, K., & Tanaka, K. (1996). Hydration characteristics of magnesium. *Taikabutsu Overseas*, 16(3), 3-11.

Kladnig, W. (1976). Surface acidity of cation exchanged Y-zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, 80(3), 262-269.

Kulprathipanja, S. (Ed.). (2010). *Zeolites in industrial separation and catalysis*. John Wiley & Sons.

Layden, G. K., & Brindley, G. W. (1963). Kinetics of Vapor-Phase Hydration of Magnesium Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 46(11), 518-522.

Li, H., Shen, B., Kabalu, J. C., & Nchare, M. (2009). Enhancing the production of biofuels from cottonseed oil by fixed-fluidized bed catalytic cracking. *Renewable Energy*, 34(4), 1033-1039.

Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang, X., & Yang, H. (2007). Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor. *Energy & fuels*, 21(4), 2398-2407.

Lima, D. G., Soares, V. C., Ribeiro, E. B., Carvalho, D. A., Cardoso, É. C., Rassi, F. C., Mundima, K. C., Rubima J. C., & Suarez, P. A. (2004). Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 987-996.

- Lin, L., Zhang, Y., Zhang, H., & Lu, F. (2011). Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications. *Journal of colloid and interface science*, 360(2), 753-759.
- Liu, H., Li, Y., Shen, W., Bao, X., & Xu, Y. (2004). Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts in the absence of oxygen: effects of silanation in HZSM-5 zeolite. *Catalysis today*, 93, 65-73.
- Macedo, C., Abreu, F. R., Tavares, A. P., Alves, M. B., Zara, L. F., Rubim, J. C., & Suarez, P. A. (2006). New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(7), 1291-1296.
- Magee, J. S.; Maurice, M. M. J. (1994) *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 76, p. 1 – 384.
- Martins, L., & Cardoso, D. (2006). Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, 29(2), 358.
- Meier, D., e Faix, O. (1999). State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials—a review. *Bioresource technology*, 68(1), 71-77.
- Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. (1996). *Atlas of Zeolite Structure Types*, New York, Elsevier.
- Meneghetti, S. P., Meneghetti, M. R., & Brito, Y. C. (2013). A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. *Revista Virtual de Química*, 5(1), 63-73.
- Monteiro, J. L. F. (1995). Introdução a peneiras moleculares, In: *Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares*, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, p, 1 – 18.
- Moretto, R.B. (1998). Matérias primas: óleos. In. *Seminário de Emulsões Alimentícias de Baixa Calorias: Inovações e Tendências Mercadológicas*. São Paulo, Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, 1-49.
- Murphy, D. J. (2008). Future prospects for biofuels. *Chimica Oggi*, 26(1), 14.

- Nass, L. L., Pereira, P. A. A., & Ellis, D. (2007). Biofuels in Brazil: an overview. *Crop science*, 47(6), 2228-2237.
- Neto, P. R. C., Rossi, L. F., Zagonel, G. F., & Ramos, L. P. (2000). Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química nova*, 23(4), 531-537.
- Nishikawa, A. (1984). Technology of monolithic refractories. *Plibrico Japan company limited*, (33-7).
- Nogueira, L., Schmal, M., Lam, Y., & Schuchardt, U. (1984). *Manual de Catálise*. Rio de Janeiro: IBP.
- Nowak, I., & Ziolk, M. (1999). Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 99(12), 3603-3624.
- Ogasawara, K., Iizuka, T., & Tanabe, K. (1984). Ethylene hydration over niobic acid catalysts. *Chemistry Letters*, 13(4), 645-648.
- Oliveira, E. C., de Campos, M. C. V., Lopes, A. S. A., Vale, M. G. R., & Caramão, E. B. (2004). Ion-exchange resins in the isolation of nitrogen compounds from petroleum residues. *Journal of Chromatography A*, 1027(1), 171-177.
- Oliveira, E., Quirino, R. L., Suarez, P. A., & Prado, A. G. (2006). Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/diesel blends. *Thermochimica Acta*, 450(1), 87-90.
- Ong, Y. K., & Bhatia, S. (2010). The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. *Energy*, 35(1), 111-119.
- Ooi, Y. S., Zakaria, R., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2004). Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel. *Biomass and Bioenergy*, 27(5), 477-484.
- Ortiz, C. A. B.; Zandonai, C. H.; Braniz, T. de S.; Scaliante M. H. N. O.; Fernandes-Machado, N. R. C. (2016). Craqueamento catalítico de óleo de soja bruto empregando zeólita ZSM5 com diferentes razões SiO₂/Al₂O₃ na produção de biocombustíveis. XXV Congresso Iberoamericano de catálisis. Montevideo, Uruguay.

- Othman, I., Mohamed, R. M., Ibrahim, I. A., & Mohamed, M. M. (2006). Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye. *Applied Catalysis A: General*, 299, 95-102.
- Otto, R. B. (1945). Gasolina derivada dos óleos vegetais. *Boletim de Divulgação do Instituto de Óleos, Rio de Janeiro*, v. 3, p.91-99.
- Parente, E. D. S. (2003). Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: tecbio. Unigráfica, 66p.
- Phu, N. H., Hoa, T. T. K., Van Tan, N., Thang, H. V., & Le Ha, P. (2001). Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34(4), 267-275.
- Pompelli, M. F., de Oliviera, M. T., Rodrigues, B. R. M., Barbosa, M. O., Santos, M. G., de Oliveira, A. F. M., & de Almeida Cortez, J. S. (2011). Crise energética mundial e o papel do Brasil na problemática de biocombustíveis. *Agronomía Colombiana*, 29(2), 231-240.
- Ramesh, S., Prakash, B. J., & Bhat, Y. S. (2010). Enhancing Brønsted acid site activity of ion exchanged montmorillonite by microwave irradiation for ester synthesis. *Applied Clay Science*, 48(1), 159-163.
- Rao, B. (2003) *Modern Petroleum Refining Processes*. Oxford & Ibh Publishing Co. Pvt Ltd. 5, 313 – 416.
- Raseev, S. (2003). *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. CRC Press.
- Refaat, A. A. (2011). Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8(1), 203-221.
- Reguera, F. M., Araujo, L. R. R. D., Picardo, M. C., Bello, F. D. O., Scofield, C. F., Pastura, N. M. R., & Gonzalez, W. D. A. (2004). The use of niobium based catalysts for liquid fuel production. *Materials Research*, 7(2), 343-348.
- Ribeiro, S. K. (2003). Consumo de energia e meio ambiente: futuros possíveis. *Revista dos Transportes Públicos-ANTP-Ano*, 25, 3°.

- Rosa, A. J., de Souza Carvalho, R., & Xavier, J. A. D. (2006). Engenharia de reservatórios de petróleo. *Interciência*, 1, 1-2.
- Sadeghbeigi, R. (2000). *Fluid Catalytic Cracking Handbook Design, Operation and Troubleshooting of FCC facilities*, 2Ed, Gulf.
- Sadrameli, S. M., & Green, A. E. (2007). Systematics of renewable olefins from thermal cracking of canola oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(2), 445-451.
- Santos, F. R., Ferreira, J. C. N., & Costa, S. R. R. (1998). Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas. *Quim Nova*, 21(5), 560-3.
- Sato, K., Nishimura, Y., Matsubayashi, N., Imamura, M., & Shimada, H. (2003). Structural changes of Y zeolites during ion exchange treatment: effects of Si/Al ratio of the starting NaY. *Microporous and mesoporous materials*, 59(2), 133-146.
- Schmal, M. *Catálise Heterogênea*. Ed. Synergia, Rio de Janeiro, 2011.
- Segovia, F. M. (1993). Tamices moleculares, In: *Curso Iberoamericano Tamices Moleculares (1:1993:Caracas)*, Caracas: Ediciones Tecnicas Inteprev, 1-24.
- Sen, S. E., Smith, S. M., & Sullivan, K. A. (1999). Organic transformations using zeolites and zeotype materials. *Tetrahedron*, 55(44), 12657-12698.
- Seo, G., Jeong, H. S., Hong, S. B., & Uh, Y. S. (1996). Skeletal isomerization of 1-butene over ferrierite and ZSM-5 zeolites: influence of zeolite acidity. *Catalysis letters*, 36(3-4), 249-253.
- Sertić-Bionda, K., Kuzmić, V., & Jednačak, M. (2000). The influence of process parameters on catalytic cracking LPG fraction yield and composition. *Fuel processing technology*, 64(1), 107-115.
- Silva, B., Figueiredo, H., Soares, O. S. G. P., Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L., Lewandowska, A. E., & Tavares, T. (2012). Evaluation of ion exchange-modified Y and ZSM5 zeolites in Cr (VI) biosorption and catalytic oxidation of ethyl acetate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117, 406-413.
- Silva, C., Zotin, J. L., Camorim, V. L., Júnior, R. A. & Rocco, M. L. M. (1998). Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase vapor:

- caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. *Química Nova*, 21(2), 157.
- Silva, E. D. P., & Sakatsume, F. (2011). A política brasileira de biocombustíveis. *Public Policies: The Brazilian Agriculture and Agro-Energy Policies*. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial.
- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- Smits, R. H., Seshan, K., & Ross, J. R. (1991). The selective oxidative dehydrogenation of propane over niobium pentoxide. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (8), 558-559.
- Song, W., Li, G., Grassian, V. H., & Larsen, S. C. (2005). Development of improved materials for environmental applications: Nanocrystalline NaY zeolites. *Environmental science & technology*, 39(5), 1214-1220.
- Songolzadeh, M., Soleimani, M., Takht Ravanchi, M., & Songolzadeh, R. (2014). Carbon dioxide separation from flue gases: a technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions. *The Scientific World Journal*, vol. 2014.
- Sousa, R. M. F., Fernandes, L. E., & Guerra, W. (2013) Nióbio. *Química nova na escola*. Vol. 35, N° 1, p. 68-69.
- Speight, J. (2006) *The chemistry and technology of petroleum*. Marcel Dekker. 4 ed. CRC Press. 14, 440 - 443.
- Srivastava, A., & Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(2), 111-133.
- Stamires, D. N., & Turkevich, J. (1964). Electron spin resonance of molecules adsorbed on synthetic zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 86(5), 749-757.
- Suarez, P. A., & Meneghetti, S. M. P. (2007). Assuntos Gerais. *Quim. Nova*, 30(8), 2068-2071.

- Suarez, P. A., Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., & Wolf, C. R. (2007). Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química nova*, 30(3), 667-676.
- Suarez, P. A., Santos, A. L., Rodrigues, J. P., & Alves, M. B. (2009). Oils and fats based biofuels: technological challenges. *Química nova*, 32(3), 768-775.
- Sugun, M. M., Kolesnikov, I. M., Vinogradov, V. M., & Kolesnikov, S. I. (1998). Kinetic modeling of FCC process. *Catalysis today*, 43(3), 315-325.
- Sun, Y., Campbell, S. M., Lunsford, J. H., Lewis, G. E., Palke, D., & Tau, L. M. (1993). The catalytic conversion of methyl chloride to ethylene and propylene over phosphorus-modified Mg-ZSM-5 zeolites. *Journal of catalysis*, 143(1), 32-44.
- Swaan, H. M., Li, Y., Seshan, K., Van Ommen, J. G., & Ross, J. R. H. (1993). The oxidative coupling of methane and the oxidative dehydrogenation of ethane over a niobium promoted lithium doped magnesium oxide catalyst. *Catalysis today*, 16(3-4), 537-546.
- Tanabe, K. (2003). Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today*, 78(1), 65-77.
- Tanabe, K., & Hölderich, W. F. (1999). Industrial application of solid acid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 181(2), 399-434.
- Taufiqurrahmi, N., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2011). Nanocrystalline zeolite Y: synthesis and characterization. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 17, No. 1, p. 012030). IOP Publishing.
- Tayade, R. J., Kulkarni, R. G., & Jasra, R. V. (2007). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-coated NaY and HY zeolites for the degradation of methylene blue in water. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(2), 369-376.
- Thomas, B.; Murphy, D. J.; Murray, B. G. (2003). *Encyclopedia of Applied Plant Sciences, Three-Volume Set*. Academic Press. Pages 263-266.
- Thomas, J. E. (organizador) (2001). *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Interciência. Rio de Janeiro. 1.1 – 1.4, 1-13.

Trajano, R. P.; Guinho, B. A.; Oliveira, G. W. C., Maciel, F. R.; & Wolf, M. M. R. (2007). Desenvolvimento e avaliação de controladores preditivos não lineares para unidades de fcc. IV PDPETRO - ABPG, Campinas, SP.

Treacy, M. M., & Higgins, J. B. (2001). Collection of simulated XRD powder patterns for zeolite. Amsterdam. Elsevier.

Tsuji, H., Yagi, F., Hattori, H., & Kita, H. (1993). Characterization of basic sites on fine particles of alkali and alkaline earth metal oxides in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 75, 1171-1183.

Turkevich, J., & Ono, Y. (1969). Catalytic research on zeolites. *Advances in Catalysis*, 20, 135-152.

Twaiq, F. A., Zabidi, N. A., & Bhatia, S. (1999). Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: performance of various zeolite catalysts. *Industrial & engineering chemistry research*, 38(9), 3230-3237.

Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel processing technology*, 86(10), 1097-1107.

Vermilyea, D. A. (1969). The dissolution of MgO and Mg (OH) 2 in aqueous solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 116(9), 1179-1183.

Vichi, F. M., Mansor, M. T. C. (2009). Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. *Química Nova*, 32(3), 757-767.

Vieira, S. S., Magriotis, Z. M., Santos, N. A., Saczk, A. A., Hori, C. E., & Arroyo, P. A. (2013). Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La 3⁺) and HZSM-5 based catalysts. *Bioresource technology*, 133, 248-255.

Viera, P. S.; Moreira, A. C. S. D. O complexo soja e o mercado de energia no Brasil. FAEMG – Federação da Agricultura e Pecuária do estado de Minas Gerais. Disponível em: < <http://www.faemg.org.br> > Acessado em: 09/05/2017

Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. (2004). *Química Orgânica: Estrutura e Função*, Bookman: Porto Alegre, 19, 993-994.

- Vonghia, E., Boocock, D. G., Konar, S. K., & Leung, A. (1995). Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. *Energy & Fuels*, 9(6), 1090-1096.
- Wang, H., Yu, D., Sun, P., Yan, J., Wang, Y., & Huang, H. (2008). Rare earth metal modified NaY: Structure and catalytic performance for lactic acid dehydration to acrylic acid. *Catalysis Communications*, 9(9), 1799-1803.
- Wang, Q., Hui, J., Yang, L., Huang, H., Cai, Y., Yin, S., & Ding, Y. (2014). Enhanced photocatalytic performance of Bi₂O₃/H-ZSM-5 composite for rhodamine B degradation under UV light irradiation. *Applied Surface Science*, 289, 224-229.
- Wang, X., Tian, W., Zhai, T., Zhi, C., Bando, Y., & Golberg, D. (2012). Cobalt (II, III) oxide hollow structures: fabrication, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 22(44), 23310-23326.
- Ward, J. W. (1968). Spectroscopic study of the surface of zeolite Y. II. Infrared spectra of structural hydroxyl groups and adsorbed water on alkali, alkaline earth, and rare earth ion-exchanged zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(12), 4211-4223.
- Weisz, P. B., Haag, W. O., & Rodewald, P. G. (1979). Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis. *Science*, 206(4414), 57-58.
- Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131(1), 175-188.
- Wiggers, V. R., Meier, H. F., Wisniewski, A., Barros, A. C., & Maciel, M. W. (2009). Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: a pilot plant study. *Bioresource technology*, 100(24), 6570-6577.
- Williams, P. T., & Horne, P. A. (1995). The influence of catalyst type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 31, 39-61.
- Wittcoff, H.; Reuben, B.; Plotkin, J.; (2004) *Industrial organic chemicals*. Wiley, J. New Jersey.
- Wu, L., Jimmy, C. Y., Zhang, L., Wang, X., & Ho, W. (2004). Preparation of a highly active nanocrystalline TiO₂ photocatalyst from titanium oxo cluster precursor. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(7), 2584-2590.

- Wuithier, P., & González, M. A. (1971). El petróleo: refino y tratamiento químico. Ediciones Cepsa S.A., Tomo 1, Madrid - España Cepsa. 3, 715-718.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., Liang, D. T., & Zheng, C. (2006). Mechanism of palm oil waste pyrolysis in a packed bed. *Energy & Fuels*, 20(3), 1321-1328.
- Yang, J., Zhang, J., Zhu, L., Chen, S., Zhang, Y., Tang, Y., & Li, Y. (2006). Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: characterization and photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 952-958.
- Yang, M. G., Nakamura, I., & Fujimoto, K. (1998). Hydro-thermal cracking of heavy oils and its model compound. *Catalysis today*, 43(3), 273-280.
- Yigezu, Z. D., Muthukumar, K. (2014). Catalytic cracking of vegetable oil with metal oxides for biofuel production. *Energy Conversion and Management*, 84, 326-333.
- Young, F. G.; Thorsteinson, E. M. (1981). Low temperature oxydehydrogenation of ethane to ethylene. U.S. Patent n. 4, 250, 346.
- Yu, G. L., Chen, X. R., & Chen, C. L. (2009). Synthesis of propylene carbonate from urea and 1, 2-propylene glycol over ZnO/NaY catalyst. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 97(1), 69-75.
- Zainudin, N. F., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2010). Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS): photocatalytic degradation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1), 299-306.
- Zandonai, C. H., Yassue-Cordeiro, P. H., & Fernandes-Machado, N. R. C. (2014). Alteração do Perfil de Acidez da Zeólita ZSM-5 Através de Troca Iônica com Amônio e Aplicação no Hidrocraqueamento de Óleo de Soja Bruto. X Encontro Brasileiro Sobre Adsorção.
- Zandonai, C. H., Yassue-Cordeiro, P. H., Castellã-Pergher, S. B., Scaliante, M. H. N. O., & Fernandes-Machado, N. R. C. (2016). Production of petroleum-like synthetic fuel by hydrocracking of crude soybean oil over ZSM5 zeolite—Improvement of catalyst lifetime by ion exchange. *Fuel*, 172, 228-237.

Zandonai, C. H., Yassue-Cordeiro, P. H., Pergher, S. B. C., & Fernandes-Machado, N. R. C. (2014i). Produção de hidrocarbonetos combustíveis pelo craqueamento de óleo de soja bruto sobre HY. II Simpósio de Bioenergia e Biocombustível do Mercosul. Foz do Iguaçu.

Zettlemoyer, A. C., & Walker, W. C. (1947). Active magnesia. *Industrial & Engineering Chemistry*, 39(1), 69-74.

Zhao, X., Wei, L., Julson, J., Qiao, Q., Dubey, A., & Anderson, G. (2015). Catalytic cracking of non-edible sunflower oil over ZSM-5 for hydrocarbon bio-jet fuel. *New biotechnology*, 32(2), 300-312.

Zurer, P.S.C. E Washington, P.T. (2003). Nióbio. Disponível em <http://pubs.acs.org/cen/80th/niobium.html#top>. Acessado em: 02/06/2017 as 13:00