

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

JOÃO LOURENÇO CASTAGNARI WILLIMANN PIMENTA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADOR NÃO CONVENCIONAL NA
PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA**

MARINGÁ-PR

2018

JOÃO LOURENÇO CASTAGNARI WILLIMANN PIMENTA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADOR NÃO CONVENCIONAL NA
PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA**

Dissertação de Mestrado submetida à
Fundação Universidade Estadual de
Maringá, como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Luiz Mário de Matos Jorge

Co-Orientadora: Onélia Aparecida Andreo
dos Santos

MARINGÁ – PR

2018

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

P644s Pimenta, João Lourenço Castagnari Willimann
Síntese e avaliação de catalisador não convencional na produção de hidrocarbonetos a partir do óleo de soja / João Lourenço Castagnari Willimann Pimenta. -- Maringá, 2018.
131 f. : figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Onélia Aparecida Andreo dos Santos.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

1. Catálise. 2. Diesel. 3. Desoxigenação. 4. Combustível alternativo. 5. Hidrocarboneto. 6. hidrotratamento. I. Jorge, Luiz Mario de Matos, orient. II. Santos, Onélia Aparecida Andreo dos, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.2995

Gláucia Volponi de Souza - CRB 9/948

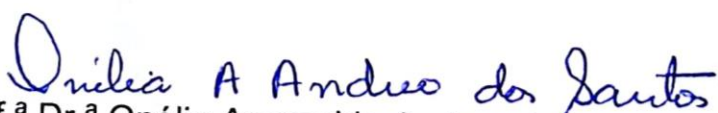
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por João Lourenço Castagnari Willimann Pimenta perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26 de outubro de 2018.

COMISSÃO JULGADORA




Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge
Orientador / Presidente



Prof.ª Dr.ª Onélia Aparecida Andreo dos Santos
Coorientadora



Prof. Dr. Flávio Faria de Moraes
Membro



Dr. Valmir Calsavara
Membro

“Se quer construir um barco, não angarie pessoas para coletar madeira nem a elas atribua tarefas e trabalhos, mas ensine-as a ansiar pela infinita imensidão do mar”

Antoine de Saint-Exupery

AGRADECIMENTOS

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido à pesquisa. Agradeço também aos meus pais, Célio e Clidionora, sem os quais nada disso seria possível, e também aos amigos e todos aqueles que me apoiaram durante este trabalho, tornando minha jornada mais fácil.

Deixo a frase anterior, de Saint-Exupery, para meus orientadores, aqueles que não apenas me ensinaram as práticas e teorias envolvidas na pesquisa, mas despertaram em mim o amor pela ciência e pela engenharia.

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADOR NÃO CONVENCIONAL NA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA

AUTOR: JOÃO LOURENÇO CASTAGNARI WILLIMANN PIMENTA

ORIENTADOR: DSc. LUIZ MÁRIO DE MATOS JORGE

CO-ORIENTADOR: DSc. ONÉLIA APARECIDA ANDREO DOS SANTOS

Exame de Defesa de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL. E46 – 09; CEP 87020-900, Maringá – PR, Brasil.

RESUMO

A incessante busca pelo desenvolvimento leva a humanidade à necessidade de fontes energéticas capazes de não apenas suprir a crescente demanda, mas também satisfazer o critério de não agressão ao meio ambiente. O petróleo atualmente é uma fonte de energia e matéria prima, que se destaca entre as mais utilizadas pela humanidade, porém seu uso desenfreado prejudica o equilíbrio ecológico pela grande emissão de poluentes na forma de óxidos de carbono que contribuem para efeitos de mudança climática. Em conformidade com estas diretrizes, estudou-se o uso de óleos vegetais como uma das alternativas para substituição do petróleo como fonte de combustíveis e matéria prima. Trabalhos anteriores mostram que, a partir de processos como o craqueamento térmico e o hidrotreatamento catalítico, óleos vegetais podem ser utilizados na produção de hidrocarbonetos muito similares àqueles encontrados no petróleo. Sendo assim, avaliou-se o uso de um catalisador à base de carbetos de molibdênio e níquel suportados em alumina na reação de hidrotreatamento de óleo de soja em um reator do tipo batelada, mapeando seu comportamento em diversas condições de temperatura e conversão. O catalisador foi caracterizado por métodos de análise textural a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio (BET, BJH), análise de estabilidade oxidativa por oxidação em temperatura programada (TPO), acidez específica a partir de dessorção de amônia em temperatura programada (TPD NH₃), composição superficial por fluorescência de raio X (FRX) e espectroscopia de raio X por dispersão de energia (EDS), microtopografia por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e cristalinidade por difração de raios X (DRX). As amostras de produto líquido foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas, sendo quantificadas quanto à concentração por tamanho de cadeia. Os resultados sugerem que a seletividade e a atividade dependem da temperatura de reação. O catalisador se mostrou altamente ativo, estável e seletivo para hidrocarbonetos na faixa do diesel, não sendo detectados quaisquer elementos indesejados como o enxofre no produto de reação.

SYNTHESIS AND EVALUATION OF UNCONVENTIONAL CATALYST FOR THE PRODUCTION OF HYDROCARBONS FROM SOYBEAN OIL

AUTHOR: JOÃO LOURENÇO CASTAGNARI WILLIMANN PIMENTA

SUPERVISOR: DSc. LUIZ MÁRIO DE MATOS JORGE

CO-SUPERVISOR: DSc. ONÉLIA APARECIDA ANDREO DOS SANTOS

Master's degree dissertation exam; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL.D-90 ;CEP code: 87020-900; Maringá – PR, Brazil.

ABSTRACT

The ever-growing development of technology leads mankind to the need for energy sources capable not only of meeting increasing demand, but also satisfying the criterion of no harm to the environment. Oil is currently a source of energy and raw material, which stands out among the most used by mankind, but its unrestrained use undermines the ecological balance due to the large emission of pollutants in the form of carbon oxides that contribute to the effects of climate change. In compliance with these guidelines, the use of vegetable oils was studied as one of the alternatives for replacing petroleum as fuel source and raw material. Previous work has shown that, from processes such as thermal cracking and catalytic hydrotreatment, vegetable oils can be used in the production of hydrocarbons, which are very similar to those found in petroleum. Thus, the use of a catalyst based on molybdenum and nickel carbides supported on alumina in the hydrotreating reaction of soybean oil in a batch reactor was studied, mapping its behavior under various temperature and conversion conditions. The catalyst was characterized with methods of textural analysis by nitrogen adsorption isotherms (BET, BJH), oxidative stability analysis by programmed temperature oxidation (TPO), specific acidity from ammonia desorption at programmed temperature (TPD NH₃), X-ray fluorescence surface composition (FRX) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) crystallinity. The liquid product samples were analyzed by gas chromatography coupled to a mass spectrometer, and quantified as concentration by chain size. The results showed that the selectivity and the activity depend on the reaction temperature. The catalyst was shown to be highly active, stable and selective for hydrocarbons in the diesel range and no undesirable elements such as sulfur were detected in the reaction product.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Reações de cisão em ácidos graxos. Adaptado de: Yang et al. [23].....	19
Figura 2.2 - Esquema simplificado de reações envolvidas na pirólise de um triglicerídeo. Adaptado de Adebajo et al. [24].....	20
Figura 2.3 - Descarboxilação, Descarboxilação, Hidrodesoxigenação. Fonte: autor.....	24
Figura 2.4 – Estrutura do carbeto de molibdênio, adaptado de Ma et al.[54]	28
Figura 2.5 - Equilíbrio entre Mo_2C e grafite na presença de metano e hidrogênio [59].....	30
Figura 3.1 - Malha usada para simulação no software ANSYS FLUENT.....	34
Figura 3.2 - Malha usada para simulação no software SolidWorks	35
Figura 3.3 – Reator usinado para carbetação	37
Figura 3.4 – Esquema simplificado do equipamento ChemBet 3000.	41
Figura 3.5 - Foto do reator utilizado	45
Figura 3.6 - Junta de vedação usinada em alumínio.....	47
Figura 4.1- Resultado gráfico da simulação térmica do reator.....	52
Figura 4.2 - Pressão durante ensaio branco sem hidrogênio	54
Figura 4.3 - Pressão do teste branco com adição de hidrogênio	55
Figura 4.4 - Cromatografia com detector FID de amostra retirada aos 120 minutos de reação..	56
Figura 4.5 Sequência de formação de vórtice na simulação	58
Figura 4.6 - Visualização gráfica da velocidade na forma de vetores.....	59
Figura 4.7 - Perfil de temperatura obtido a partir de simulação no software SolidWorks	60
Figura 4.8 - Vetores de velocidade causados pela convecção natural - simulação SolidWorks.	61
Figura 4.9 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	62
Figura 4.10 - Distribuição de área específica por tamanho de poros	62
Figura 4.11 - Difratoograma de raios X do catalisador pronto	63
Figura 4.12 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura	64
Figura 4.13 - Gráfico obtido da análise de espectroscopia de raios X por dispersão.....	64
Figura 4.14 - Análise de dessorção de amônia a temperatura programada	65
Figura 4.15 - Análise de oxidação em temperatura programada.....	66
Figura 4.16 - Cromatograma padrão da análise de produtos líquidos	69
Figura 4.17 - Pressão durante ensaio de craqueamento térmico a 360 °C.	70
Figura 4.18 - Pressão durante ensaio catalítico a 360 °C.	72
Figura 4.19 - Concentração de hidrocarbonetos para ensaio catalítico a 360 °C.	73

Figura 4.20 – Distribuição normalizada de hidrocarbonetos por tamanho de cadeia para ensaio catalítico a 360 °C.	73
Figura 4.21 - Pressão durante ensaio de craqueamento térmico a 380 °C.	75
Figura 4.22 - Pressão durante ensaio catalítico a 380 °C.	77
Figura 4.23 - Concentração de hidrocarbonetos para ensaio catalítico a 380 °C.	78
Figura 4.24 - Distribuição normalizada de hidrocarbonetos por tamanho de cadeia para ensaio catalítico a 380 °C.	79
Figura 4.25 - Pressão durante ensaio de craqueamento térmico a 400 °C.	81
Figura 4.26 - Pressão durante ensaio catalítico a 400 °C.	82
Figura 4.27- Concentração de hidrocarbonetos para ensaio catalítico a 400 °C.	82
Figura 4.28 - Distribuição normalizada de hidrocarbonetos por tamanho de cadeia para ensaio catalítico a 400 °C.	85
Figura 4.29 – À esquerda, seletividade (a) e à direita, concentração de hidrocarbonetos (b) para a amostra final de cada ensaio.....	86
Figura 4.30 - Evolução da seletividade durante os ensaios catalíticos.....	87
Figura 4.31 Concentração de hidrocarbonetos por tempo para ensaios catalíticos.....	89
Figura 4.32 - Análise de oxidação em temperatura programada para catalisador usado à temperatura de 380 °C.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Ácidos graxos comuns	14
Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na produção do catalisador	36
Tabela 3.2 - Quantidade inicial de hidrogênio	51
Tabela 4.1 - Temperaturas medidas durante ensaio térmico	53
Tabela 4.2 – Composição superficial do catalisador normalizada para os componentes de interesse.....	63
Tabela 4.3 – Composição do óleo de soja utilizado	67
Tabela 4.4 - Porcentagem mássica de produtos da reação de craqueamento térmico a 360 °C.....	71
Tabela 4.5 - Concentrações em porcentagem mássica total e normalizada (entre parênteses) para ensaios conduzidos a 360 °C.....	74
Tabela 4.6 - Porcentagem mássica de produtos da reação de craqueamento térmico a 380 °C.....	76
Tabela 4.7 - Concentrações em porcentagem mássica total e normalizada (entre parênteses) para ensaios conduzidos a 380 °C.....	80
Tabela 4.8 - Porcentagem mássica de produtos da reação de craqueamento térmico a 400 °C..	83
Tabela 4.9 - Concentração mássica de funções químicas total e, entre parênteses, normalizada para ensaios a 400 °C	85
Tabela 4.10 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos aromáticos para ensaio a 360 °C.....	92
Tabela 4.11 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos aromáticos para ensaio a 380 °C.....	93
Tabela 4.12 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos aromáticos para ensaio a 400 °C.....	94
Tabela 4.13 – Concentração (%m) de hidrocarbonetos insaturados para ensaio a 360 °C.	96
Tabela 4.14 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos insaturados para ensaio a 380 °C.....	97
Tabela 4.15 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos insaturados para ensaio a 400 °C.....	98
Tabela 4.16 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos saturados para ensaio a 360 °C.	100
Tabela 4.17 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos saturados para ensaio a 380 °C.	102
Tabela 4.18- Concentração (%m) de hidrocarbonetos saturados para ensaio a 400 °C	103
Tabela 4.19 - Composição de ácidos graxos para ensaio a 360 °C.....	105
Tabela 4.20 - Composição de ácidos graxos para ensaio a 380 °C.....	106
Tabela 4.21 - Composição de ácidos graxos para ensaio a 400 °C.....	106
Tabela 4.22 - Razão entre ácidos/radicais insaturados e saturados para ensaios na ausência de catalisador.	107

Sumário

1	Introdução	12
1.1	Óleos vegetais como fonte de combustíveis alternativos	12
1.2	Objetivos	17
2	Revisão bibliográfica	18
2.1	Craqueamento e desoxigenação	18
2.2	Pirólise de óleos vegetais na produção de combustíveis	21
2.3	Hidrotratamento na produção de combustíveis	23
2.4	Hidrotratamento catalítico para desoxigenação	24
2.5	Preparação de carbetos	29
2.6	CFD	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	CFD	33
3.1.1	Simulação fluidodinâmica	33
3.1.2	Simulação térmica	34
3.2	Preparação do catalisador	35
3.2.1	Impregnação	36
3.2.2	Carbetação	36
3.3	Caracterização do Catalisador	37
3.3.1	Fisiossorção de Nitrogênio	37
3.3.2	Difração de Raios X	39
3.3.3	Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD NH ₃)	40
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
3.3.5	Oxidação a temperatura programada (TPO)	43
3.3.6	Fluorescência de raios X (FRX)	44
3.4	Reator	44
3.5	Avaliação de atividade catalítica	47
3.6	Ensaio reacionais	48
3.7	Análise dos produtos	49
3.7.1	Preparação de amostras líquidas	49
3.7.2	Preparação de amostras sólidas	50
3.8	Seletividade	50
4	Resultados e Discussão	52
4.1	Ensaio preliminares	52
4.2	Análise fluidodinâmica	57

4.3	Caracterização do catalisador	61
4.4	Análise do óleo utilizado	67
4.5	Análise de produtos	67
4.5.1	Considerações e observações iniciais.....	69
4.5.2	Efeito da temperatura na velocidade de desoxigenação.....	88
4.5.3	Evolução na produção de hidrocarbonetos aromáticos	91
4.5.4	Evolução na produção de hidrocarbonetos insaturados	95
4.5.5	Evolução na produção de saturados	99
4.5.6	Hidrogenação do óleo	104
4.5.7	Produção de Coque	108
5	Conclusões.....	110
6	Referências.....	112
7	Anexos.....	121
7.1	Código de interface gráfica	121
7.2	Código operacional do Arduino.....	127

1 Introdução

1.1 Óleos vegetais como fonte de combustíveis alternativos

Atualmente, o petróleo é um dos recursos mais explorados, sendo utilizado como fonte de combustíveis e matérias primas para produção de diversos compostos. Infelizmente, como outros combustíveis fósseis, o petróleo é responsável por grande parte da poluição gerada pela humanidade.

Tal poluição, gerada pelo uso desenfreado de combustíveis fósseis, aliada ao esgotamento de suas reservas gera preocupações quanto ao contínuo uso do petróleo como fonte de energia [1], culminando na necessidade da produção de combustíveis provenientes de fontes alternativas, renováveis e mais limpas. Além disso, a variação no preço do diesel mineral e o aumento na atenção dada ao ambientalmente correto faz com que o uso de combustíveis alternativos seja um assunto amplamente discutido em diversos países [2].

Segundo Lima et al. [3], diversos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de obter-se uma rota alternativa para a produção ecológica de combustíveis que sejam economicamente viáveis. Dentro de tais alternativas, Lima et al. citam fermentação, transesterificação e pirólise de biomassa como métodos para produção de combustível similar àqueles derivados de petróleo, como gasolina e/ou diesel.

Lima et al. [3] ainda citam a importância do desenvolvimento de processos capazes de produzir combustíveis que possam substituir aqueles derivados de petróleo, para uso em comunidades isoladas do Brasil, como as presentes nas regiões de floresta Amazônica. A importância de um processo de produção de combustíveis a partir de óleos vegetais se torna clara ao considerar a dependência de tais comunidades para com o diesel, utilizado no transporte e geração de eletricidade. Tais comunidades têm dificuldade em obter diesel mineral a preços acessíveis, porém possuem a alternativa de produção de cultivares nativos dos quais poderiam ser extraídos óleos vegetais destinados à produção de combustíveis.

Ping et al. [4] citam que a demanda de combustíveis líquidos no mundo poderia chegar a mais de 100 MBDOE (milhões de barris de petróleo diariamente) em 2025. Os autores também comentam que, tomada a estimativa de janeiro de 2009 de reservas

conhecidas de petróleo contendo 1342 bilhões de barris, o crescimento do consumo da época só poderia ser mantido por cerca de 50 anos.

Com a intenção da redução de emissão de gases de efeito estufa, diversas pesquisas têm sido elaboradas para a introdução de um combustível alternativo a ser usado em meios de transporte. Segundo Toba e colaboradores [5], óleos vegetais são uma das escolhas mais populares para produção de combustíveis alternativos, dentre os quais cita-se o biodiesel. Os autores ainda comentam que óleos comestíveis, como o óleo de soja e o azeite de dendê já foram utilizados como matéria prima para produção deste combustível.

O biodiesel é um dos combustíveis alternativos de sucesso, sendo composto de uma mistura de ésteres provenientes da transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais [6]. Vários países, como Brasil, Índia, Japão e EUA, já adotam a estratégia de misturar biodiesel ao diesel mineral para uso em meios de transporte [2].

Infelizmente, o biodiesel possui características que tornam o seu uso insatisfatório quando não misturado a outros combustíveis, como o diesel de origem mineral. Tais características incluem alta viscosidade a baixas temperaturas, menor poder calorífico, menor índice de cetano e baixa estabilidade oxidativa, o que dificulta seu armazenamento [7].

De acordo com Dunn [8], o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, na forma de ésteres monoalquílicos, tem seu uso em motores diesel convencionais restringido devido às suas indesejadas características de alta viscosidade, principalmente em baixas temperaturas. O autor comenta que isto se deve ao fato de que, conforme a temperatura ambiente se aproxima do ponto de nuvem, pequenos cristais de moléculas saturadas grandes começam a crescer, de modo que estes podem atingir um tamanho suficiente para causar o entupimento de passagens estreitas nas quais o combustível deveria fluir.

Testes conduzidos por Dorado e colaboradores [9] mostram que o uso de biodiesel em um motor projetado para uso de diesel mineral acarretou um aumento de até 26% no consumo de combustível, algo esperado visto que o biodiesel possui um valor energético inferior quando comparado ao diesel mineral. O uso de biodiesel também diminuiu a potência do motor em cerca de 8%, algo que deve ser considerado quando se cogita a

possibilidade do uso de biodiesel em motores diesel atuais.

O biodiesel não atende às especificações necessárias para uso em aplicações mais nobres, como para combustível de aviação. Segundo Wilson et al. [10] a Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) não considera o uso de ésteres de ácidos graxos nem de destilados provenientes destes como fonte de combustível para aviação, sendo que combustíveis baseados em ésteres não devem ser usados para tal mesmo quando misturados a outros combustíveis.

Óleos e gorduras, porém, não devem ser descartados como possíveis fontes de combustíveis, já que possuem características interessantes, como longas cadeias carbônicas, baixa concentração de elementos indesejados, como nitrogênio, enxofre e metais pesados, além da facilidade de obtenção. Óleos vegetais possuem radicais de diferentes ácidos graxos, dentre os quais citam-se aqueles encontrados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Ácidos graxos comuns.

Nome comum	Nome	Estrutura (C:D)	Fórmula
Laurico	Dodecanoico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanoico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitico	Hexadecanoico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Esteárico	Octadecanoico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Beénico	Docosanoico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignocérico	Tetracosanoico	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oleico	Cis-9-Octadecenoico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico	Cis-9,cis-12-Octadecadienoico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico	(Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Erúxico	(Z)-docos-13-enoico	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$
Araquidônico	(5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-Eicosatetraenoico	20:4	$C_{20}H_{32}O_2$

Tais características mostram o quão interessante é o desenvolvimento de um processo alternativo para produção de combustíveis renováveis que possam ser utilizados em máquinas já existentes sem a necessidade de modificá-las para tal fim. Várias formas de geração de combustível a partir de óleos vegetais já foram utilizadas. A crise do petróleo na década de 1970 levou à utilização do processo do craqueamento térmico – pirólise - de óleos para produção de combustíveis de frações mais leves [11]. Tal processo também já foi aplicado na produção de combustíveis a partir de óleos vegetais [12–14].

Segundo Ghosh et al. [15] o hidrocraqueamento de frações pesadas de petróleo vem sendo considerado uma alternativa ecologicamente bem vista como reciclagem de óleos pesados. Este método também é considerado para produção de combustíveis mais leves de óleo vegetal de forma experimental. Para isso, Ghosh e colaboradores realizaram testes em laboratório em um reator tubular com leito fixo, onde foram avaliados diferentes catalisadores zeolíticos, típicos de craqueamento de petróleo: as zeólitas NaY, ZSM-5, USY e o catalisador comercial utilizado no craqueamento catalítico em leito fluido (FCC). Os testes foram realizados com a finalidade de se relacionar as propriedades de cada catalisador com suas capacidades de craqueamento de triglicerídeos. Os resultados também permitiram uma análise do mecanismo preferencial do processo de desoxigenação.

O hidrotratamento, como veio a ser conhecido o processo que combina hidrogenações, hidrocraqueamentos e a remoção de heteroátomos a partir da reação com hidrogênio, apresenta ainda a vantagem de ser capaz de tratar óleos vegetais usados, normalmente considerados de difícil processamento para produção de biodiesel devido ao seu alto teor de ácidos graxos livres [5]. O hidrotratamento, no entanto, converte ésteres de ácidos graxos e/ou ácidos graxos livres diretamente a hidrocarbonetos similares aos encontrados no petróleo, caracterizando então uma alternativa promissora para produção de combustíveis alternativos a partir de óleos que seriam descartados.

De um ponto de vista ambiental, o uso de óleos vegetais como fonte de combustíveis apresenta ainda outra vantagem: a redução de emissões de óxidos de enxofre. O diesel mineral é regulamentado para ter menos de 0,3% de sua massa constituída por enxofre, geralmente na forma de mercaptanas, sulfitos, tiofenos e outros compostos de enxofre [16,17]. Tal valor, no entanto, é muito superior àqueles encontrados em óleos vegetais. Kalligeros e colaboradores analisaram uma amostra de diesel mineral,

mostrando que este possuía 0,22% de enxofre, enquanto suas análises de biodiesel proveniente de azeite de oliva acusaram uma concentração de 0,001% de enxofre. O enxofre leva à produção de sulfatos durante a combustão, os quais contribuem para geração de particulados, o que leva a uma menor quantidade de particulados gerados durante a combustão do biodiesel [18].

A quantidade de enxofre em tais combustíveis contribui de maneira significativa para emissões de SO_x. Segundo Blakey e colaboradores [17], em 2011 havia cerca de 15750 aeronaves que utilizavam o mesmo tipo de combustível, proveniente do petróleo e que contribuíam para aproximadamente 2% a 3% das emissões globais de carbono. Tal combustível contém de 70% a 85% de parafinas de cadeia normal, sendo também encontrados alcanos ramificados, cicloalcanos e naftenos.

Os mesmos autores entendem que para que um combustível alternativo possa ser utilizado na aviação, este necessariamente deve ser totalmente intercambiável com o atual, isto é, ser constituído dos mesmos compostos. Esta conclusão vem do fato de que, como aeronaves possuem grande tempo de vida útil, haveria problemas de logística com a necessidade de mais de um tipo de combustível estar disponível em aeroportos, já que, mesmo com o desenvolvimento de aeronaves capazes de utilizar combustíveis diferentes, as antigas ainda necessitariam do combustível atual [17].

O hidrotreamento de óleos vegetais vem então para suprir tal necessidade, sendo capaz de gerar um combustível alternativo, com baixíssimas concentrações de enxofre e, em outros aspectos, muito similar aos hidrocarbonetos provenientes do petróleo. O uso deste processo levaria a uma redução de emissão de carbono proveniente de combustíveis fósseis, além da redução das emissões de óxidos de enxofre na atmosfera.

Neste trabalho, usou-se a definição de faixas de temperatura para ebulição de combustíveis em que a gasolina é constituída por hidrocarbonetos que, à pressão ambiente, entram em ebulição a até 177 °C, o querosene é composto por hidrocarbonetos que têm ponto de ebulição de 177 °C a 246 °C enquanto os hidrocarbonetos que constituem o diesel entram em ebulição de 246 °C até 345 °C [20]. A fim de facilitar a análise, toma-se o diesel como um combustível constituído de hidrocarbonetos contendo de 12 a 20 carbonos por molécula.

Portanto, a intenção deste trabalho foi estudar a produção de hidrocarbonetos a

partir do hidrotreatamento de óleos vegetais como possíveis substitutos para combustíveis provenientes de petróleo, sendo dado destaque especial àqueles na faixa do diesel por apresentarem moléculas similares aos grupos alílicos e alquílicos que constituem os radicais de ácidos graxos de triglicerídeos.

1.2 Objetivos

Para a geração de combustíveis alternativos similares àqueles derivados de petróleo, definiram-se os seguintes objetivos específicos neste trabalho:

- Adaptação de um reator Parr pré-existente para operação em altas temperaturas e retirada de dados de pressão on-line;
- Análise do comportamento do reator Parr a partir de simulações via CFD.
- Preparação de catalisadores baseados em carbetos a fim de se verificar se ocorre alta seletividade para o hidrotreatamento de óleo de soja para produção de hidrocarbonetos com tamanho de cadeia na faixa diesel;
- Caracterização do catalisador quanto à área específica (BET), acidez específica (dessorção de amônia em temperatura programada), cristalografia (DRX) e estabilidade oxidativa (oxidação em temperatura programada) dentre outras caracterizações que venham a ser julgadas importantes ao sistema reacional;
- Avaliação da performance de tais catalisadores no hidrotreatamento do óleo de soja;
- Caracterização do produto do hidrotreatamento quanto à concentração de hidrocarbonetos, distribuição de tamanho de cadeia de hidrocarbonetos produzidos, total de hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos a partir de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas;
- Descrição do comportamento reacional em diversas condições de temperatura e conversão.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Craqueamento e desoxigenação

Assim como diversas moléculas orgânicas, triglicerídeos são suscetíveis ao craqueamento térmico ou pirólise, um processo endotérmico que resulta na fragmentação de moléculas. Várias reações podem ocorrer paralelamente durante o craqueamento térmico, como isomerização, aromatização, decomposição de oligômeros, entre outras.

Destaca-se que ao serem desoxigenados adequadamente, óleos vegetais são candidatos muito interessantes quando se considera a produção de combustíveis para aplicações mais nobres, como para aviação e motores de foguete, já que apresentam concentrações insignificantes de elementos indesejados como metais pesados e enxofre [19].

O processo de desoxigenação, interessante para produção de combustíveis, pode ser realizado por diversas rotas, como o craqueamento térmico [12,13], o craqueamento catalítico [20] ou o hidrotratamento [21]. De modo geral, três reações entram nesta fase: descarbonilação, descarboxilação e hidrodessoxigenação [6], podendo ainda ocorrer reações de hidrogenação [22], craqueamento, além de diversas reações paralelas, como hidrodessulfurização e hidrodessnitrogenação que modificam a estrutura geral do produto [6].

Yang e colaboradores [23] classificam quatro principais formas de produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento do óleo vegetal: a hidrodessoxigenação (HDO), a descarboxilação (DCO₂), a descarbonilação (DCO) e a cisão do ácido graxo nos carbonos α ou β . A hidrodessoxigenação ocorre de uma interação de hidrogênio e do grupo carboxila, levando à formação de água e um hidrocarboneto com o mesmo número de carbonos que o ácido graxo de origem. A descarboxilação envolve a formação de uma molécula de CO₂, enquanto a descarbonilação envolve a formação de uma molécula de CO. Ambas têm como produto um hidrocarboneto contendo um carbono a menos do que o ácido graxo de origem. A cisão α ou β leva ao craqueamento de uma molécula de ácido graxo maior em uma molécula de, respectivamente, ácido acético e um hidrocarboneto contendo 2 carbonos a menos ou ácido propanóico e um hidrocarboneto contendo 3 carbonos a menos (Figura 2.1).

Segundo os resultados dos mesmos autores, os mecanismos possuem diferentes

sensibilidades à temperatura, seguindo a ordem hidroxidação > descarboxilação/descarbonilação > cisão α/β . A hidroxidação é facilmente inibida por um aumento na temperatura, enquanto a cisão é pronunciada. Portanto, em altas temperaturas, ligações alquílicas C-C serão preferencialmente quebradas em relação a ligações C-O.

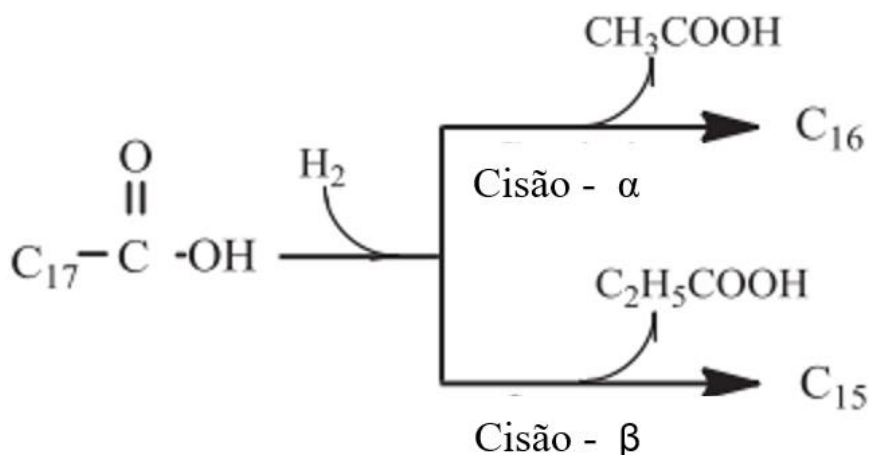


Figura 2.1 - Reações de cisão em ácidos graxos. Adaptado de: Yang et al. [23].

Devido às diversas possíveis rotas e intermediários formados durante a reação, o craqueamento térmico de triglicerídeos possui um mecanismo muito complexo. De maneira geral, o craqueamento dos triglicerídeos se dá por intermédio da formação de radicais ou íons carbônio [12]. Schwab et al. [12] entendem que a formação de alcanos e alcenos de número ímpar de carbonos se dá pela reação de um radical proveniente da descarboxilação de um radical $RCOO$, formado da quebra de um triglicerídeo, o qual, a partir da eliminação de etileno e dismutação, forma os alcanos ou alcenos em questão.

Adebanjo e colaboradores [24] mostram um esquema simplificado das reações que ocorrem durante a pirólise de um triglicerídeo (Figura 2.2). Nota-se que diversos intermediários radicalares são formados durante a reação. Durante a pirólise, as quebras de ligações alílicas (C-C) são preferenciais à quebra de ligações C-O e C=C devido à sua menor energia de ligação [25].

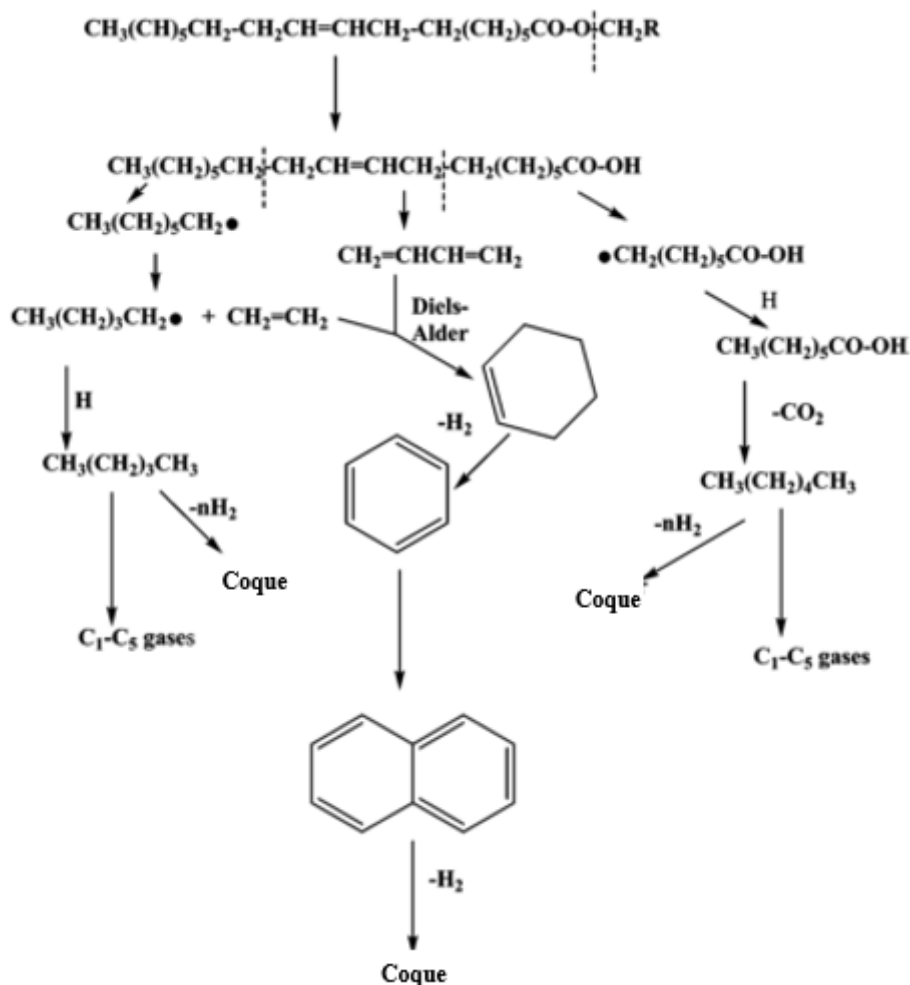


Figura 2.2 - Esquema simplificado de reações envolvidas na pirólise de um triglicerídeo. Adaptado de Adebanjo et al. [24].

O esquema de Adebanjo e colaboradores mostra que a cisão de ligações alílicas forma dois radicais livres, um contendo o grupo ácido graxo e outro contendo apenas uma cadeia carbônica. Os grupos podem reagir entre si por uma reação de Diels-Alder formando compostos cíclicos, os quais, por sua vez, podem sofrer desidrogenações dando origem a aromáticos e finalmente, coque.

Assim como mostrado no esquema de reações de Adebanjo, segundo Williams e Taylor [26], a formação de aromáticos se dá a partir de reações de ciclização de olefinas, mediante reações de Diels-Alder, seguidas pela desidrogenação dos compostos cíclicos formados, dando origem a anéis aromáticos.

Na presença de hidrogênio, os radicais formados durante o craqueamento podem também dar origem a hidrocarbonetos ou ácidos graxos (no caso daqueles contendo o

grupo carboxila). Os hidrocarbonetos podem continuar passando por reações de craqueamento até a formação de gases leves (contendo de 1 a 5 carbonos) e/ou sofrerem a reação de Diels-Alder com radicais para formação de compostos cíclicos. Os ácidos graxos também podem passar por descarboxilações gerando hidrocarbonetos.

Os produtos do craqueamento puramente térmico são muito influenciados pela matéria prima de origem. Como já mencionado, os carbonos α e β sofrem cisão mais facilmente, sendo assim, a presença de um número maior de insaturações, e conseqüentemente um número maior de carbonos mais suscetíveis à cisão, leva a uma produção de compostos menores. Moléculas maiores e com mais insaturações irão gerar uma gama maior de produtos por mecanismos complexos, enquanto moléculas menores podem ter um processo mais simples de craqueamento, levando à formação de uma quantia menor de produtos.

2.2 Pirólise de óleos vegetais na produção de combustíveis

Um estudo envolvendo a análise termogravimétrica de óleos vegetais de diversas fontes mostrou que a decomposição se dá em três passos, sendo que os óleos eram completamente gaseificados em temperaturas próximas a 600 °C [13].

Outro estudo verifica a formação de compostos úteis durante a destilação destrutiva do óleo de soja, analisando o grau de acidez do produto formado, bem como mapeando a distribuição de concentração por tamanho de cadeia e comparando as características do produto de destilação às de outros combustíveis [12].

Higman et al. [27] estudaram a composição dos produtos formados pela decomposição térmica de triglicerídeos a 400 °C, mais especificamente da triestearina, tripalmitina e óleo de soja degomado. Pequenas amostras contendo entre 1 g e 3 g do material a ser pirolisado eram carregadas em um sistema constituído de uma câmara de pirólise ligada a um sistema de condensação de voláteis de 3 estágios, o primeiro usando água e gelo, enquanto os dois últimos eram resfriados por uma mistura de acetona e gelo-seco. Após os condensadores, havia um lavador de gases contendo éter dietílico e uma solução de 5% NaOH em água. A pirólise da triestearina levou à geração de, principalmente, ácidos graxos de 9 ou 10 carbonos e hidrocarbonetos de 17 carbonos, enquanto a pirólise da tripalmitina produziu majoritariamente ácidos de 9 a 11 carbonos

e hidrocarbonetos contendo 16 átomos de carbono. O óleo de soja foi pirolisado levando principalmente à produção de ácidos contendo 7, 12 e 18 carbonos e hidrocarbonetos contendo 14 carbonos.

Asomaning e colaboradores [25] submeteram ácido oleico a elevadas temperaturas a fim de estudar o craqueamento térmico de um ácido graxo modelo. A composição do produto foi mapeada em temperaturas entre 350 °C e 450 °C e com 0,5 h a 8 h de tempo reacional. Os ensaios foram efetuados em um microrreator construído em inox, no qual 1 g de ácido oleico era processado por ensaio. Analisando a razão entre CO e CO₂ no produto gasoso, os autores mostraram que altas temperaturas (>410 °C) favoreceram a descarboxilação enquanto temperaturas amenas favoreceram a rota de descarbonilação.

Os mesmos autores ainda mostraram que em altas temperaturas, reações de aromatização e desidrogenação foram mais favorecidas. Quando em temperaturas mais baixas (390 °C), os produtos principais foram ácidos de cadeias menores, principalmente ácido nonanóico e ácido decanóico. Com o aumento da temperatura, a geração de alcanos entre 6 e 10 carbonos de cadeia aumentou significativamente, enquanto a concentração de ácidos graxos livres diminuiu.

Maher et al. [28], de maneira similar a Asomaning e colaboradores [25], estudaram a decomposição térmica do ácido esteárico. Em seus ensaios, Maher et al. variaram a temperatura de 350 °C a 500 °C e o tempo de reação de 0,5 h a 8 h. Seus estudos mostram que na temperatura de 350 °C o produto principal era n-heptadecano, apresentando, porém, uma conversão muito baixa. A distribuição relativamente igual dos tamanhos de cadeia dos n-alcanos produzidos foi observada nos ensaios de 390 °C e 8h, 410 °C acima de 1h e 430 °C abaixo de 4h. Após 4h no ensaio a 430 °C e 1h no ensaio a 450 °C, a distribuição mudou para apresentar uma quantidade significativamente maior de n-alcanos e α -olefinas entre 7 e 11 carbonos.

Os ensaios de Maher e colaboradores ainda mostraram que em temperaturas inferiores a 450 °C, uma quantidade pequena de aromáticos é produzida, porém quando a temperatura é elevada até 500 °C, os produtos de reação são majoritariamente aromáticos e sólidos insolúveis.

Asomaning e colaboradores [25] sugerem que a presença de oxigênio ou outros átomos eletronegativos na cadeia enfraquece a ligação C-C adjacente ao carbono ligado

ao oxigênio, levando a quebras nesta ligação, algo evidenciado pela formação do n-heptadecano e 8-heptadeceno nos resultados de ambos os trabalhos [25,28].

Idem et al. [29] utilizaram um reator de leito fixo entre 300 °C e 500 °C no craqueamento térmico de óleo de canola, na presença e na ausência de vapor d'água. Seus resultados mostram que a gaseificação dos triglicerídeos aumenta com a elevação da temperatura, passando de 15% de sua massa gaseificada quando a 300 °C para 75% de gaseificação a 500 °C. Os produtos gasosos são majoritariamente constituídos de metano e olefinas de 2 ou 3 carbonos, sendo que a concentração destes também aumenta em conjunto com a temperatura. O estudo também mostra que a conversão e gaseificação do óleo diminuem com a adição de vapor.

2.3 Hidrotratamento na produção de combustíveis

Dentre os métodos cujo objetivo principal é a desoxigenação do óleo vegetal para produção de compostos similares àqueles encontrados no petróleo, destacam-se a pirólise e o hidrotratamento catalítico. O hidrotratamento catalítico combina reações de hidrogenação, desoxigenação e craqueamento, trazendo a possibilidade do uso de triglicerídeos como fonte de matéria prima similar ao petróleo. O hidrotratamento já é utilizado na indústria para retirada de, principalmente, enxofre, nitrogênio e oxigênio do petróleo, já tendo sido extensivamente estudado para tal fim [15,30–35].

Durante o hidrotratamento, moléculas insaturadas podem ser hidrogenadas, produzindo compostos saturados, tornando o produto final mais estável contra reações de aromatização, gerando uma quantidade menor de aromáticos e coque e, de modo geral, um produto mais estável.

No caso do hidrotratamento de triglicerídeos, as principais reações serão as de hidredesoxigenação, descarbonilação e descarboxilação. Como já citado anteriormente, tais reações geram produtos diferentes. Para a descarboxilação e descarbonilação, será produzido um hidrocarboneto com um carbono a menos em sua cadeia do que o ácido graxo que lhe deu origem. Para a hidredesoxigenação, o hidrocarboneto produzido apresenta o mesmo número de átomos de carbono que o ácido graxo que lhe deu origem (Figura 2.3).

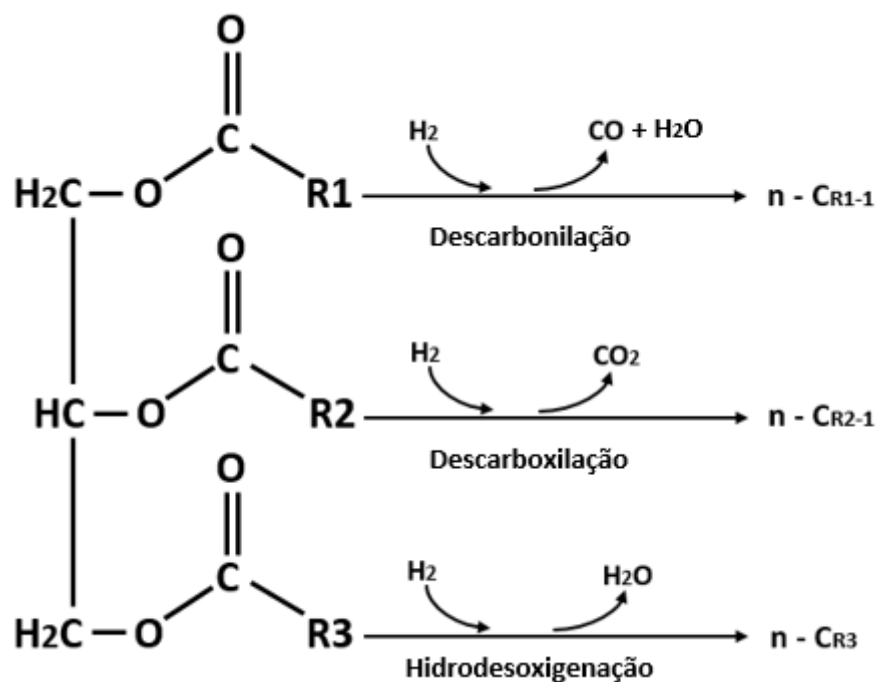


Figura 2.3 - Descarbonilação, Descarboxilação, Hidrodesoxigenação. Fonte: autor.

2.4 Hidrotratamento catalítico para desoxigenação

Diversos estudos relatam a utilização de catalisadores a fim de promover a conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos. Dentre os catalisadores utilizados, destacam-se aqueles baseados em zeólitas [15,20,21,36,37], metais como níquel [38–40] e platina [40–42] e sulfetos [31,43,44]. Por sua vez, os catalisadores baseados em sulfetos de níquel e molibdênio são reconhecidos por sua capacidade nas reações de hidrodesulfurização e hidrodesoxigenação [19].

Idem e colaboradores [45] mostram que o produto obtido do craqueamento catalítico de óleo é muito influenciado pela estrutura do catalisador. Catalisadores de porosidade uniforme e com formato de poros que os torna seletivos (como HZSM-5) fazem com que o rendimento de produtos líquidos seja superior àqueles obtidos com catalisadores com poros não uniformes. Os autores também mostram que catalisadores contendo sítios básicos, como a magnésia, têm propriedades inibidoras ao craqueamento secundário, levando a uma alta produção de óleo residual e baixa produção de gases.

Estes resultados concordam com os de Twaiq e colaboradores [46], que em seus estudos prepararam um catalisador híbrido constituído de cristais de ZSM-5 cobertos por

uma camada de material mesoporoso. O catalisador híbrido foi então testado no craqueamento de óleo de palma, atingindo conversões de 80% a 100%. Twaiq e colaboradores mostraram que o aumento na fração de material mesoporoso resulta em uma diminuição da seletividade do catalisador com relação a hidrocarbonetos na faixa da gasolina e a aromáticos, porém com aumento da seletividade a hidrocarbonetos na fase de querosene, confirmando que a seletividade para formato típico da ZSM-5 tem grande influência sobre o produto formado.

Segundo Perót [47], a possibilidade do uso de zeólitas como suporte para catalisadores para o hidrotratamento já é considerada há vários anos, porém o molibdênio, metal geralmente usado em catalisadores para hidrotratamento, mostrou-se de difícil uso em suportes zeolíticos. O sal precursor geralmente utilizado, heptamolidbato de amônio, apresenta o molibdênio em um ânion, impossibilitando sua adição por troca catiônica com zeólitas. Além disso o metal apresenta uma tendência a sair da estrutura do suporte quando sulfetado para formar a fase ativa tradicionalmente utilizada, sulfeto de molibdênio.

Vários estudos [3,20,36,37,47–49] apontam que zeólitas apresentam grande atividade no craqueamento e desoxigenação de óleos vegetais, produzindo, porém, baixa quantidade de hidrocarbonetos de cadeia longa, já que, além da desoxigenação, estas também catalisam o craqueamento de óleos em moléculas menores, apresentando grande produção de gás combustível (C1 a C4) e seletividade mediana para outras faixas de tamanho de cadeia. Segundo o trabalho de Zandonai e colaboradores [20], o uso de zeólitas acarreta uma alta produção de benzeno, tolueno e xilenos.

Portanto, devido à sua alta seletividade e atividade, zeólitas são muito interessantes como fase ativa de reações de craqueamento. Seu uso como suporte, no entanto, apresenta desafios. Como mostrado por Zandonai et al. [20], o uso de zeólitas como fase ativa, apesar de poder promover uma completa desoxigenação de triglicerídeos, gera um produto de distribuição de tamanho de cadeia abrangente, não apresentando uma alta seletividade a produtos em determinada faixa (gasolina, querosene ou diesel).

Catalisadores baseados em óxidos ou sulfetos de níquel, molibdênio e cobalto, utilizados na indústria na hidrodessulfurização de derivados de petróleo, foram utilizados para hidrodessulfurização de triglicerídeos. Senol et al. [50] relataram que a forma

sulfetada possui atividade catalítica muito superior àquela de óxidos, obtendo uma conversão superior para catalisadores à base de NiMo quando comparados com aqueles baseados em CoMo. Segundo Srifa et al. [39] e Ameen et al. [36], porém, tais catalisadores necessitam da adição de enxofre na forma de H₂S, CS₂ ou outro composto sulfurado para manutenção de sua atividade, o que acarreta a contaminação do combustível produzido com o elemento indesejado. Além disso, a presença de água proveniente da matéria prima escolhida ou da reação de hidrodessoxigenação acelera a lixiviação de enxofre, tornando este catalisador sensível à matéria prima escolhida [20].

Apesar dos catalisadores baseados em sulfetos apresentarem boa conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos, o fato do combustível ser contaminado com enxofre, torna tais catalisadores indesejáveis para uso na produção de combustíveis para aplicações nobres. A presença de enxofre também encarece o processo, visto que pode causar problemas como a corrosão de equipamentos e faz necessária uma etapa adicional para a remoção do contaminante.

O uso de catalisadores baseados em níquel ou cobalto metálicos mostrou-se promissor para a hidrodessoxigenação de óleos vegetais [39] e gorduras animais [38]. Srifa et al. [39] ainda mencionam que metais como Ni, Pt, Ru, e Pd na sua forma reduzida favorecem as reações de hidrodesscarbonilação e hidrodesscarboxilação, reações estas que consomem menos hidrogênio, tornando o processo mais economicamente atrativo, enquanto cobalto metálico favorece a reação de hidrodessoxigenação [42].

Os catalisadores baseados em platina e outros metais nobres, apesar de apresentarem boa atividade catalítica, possuem um preço proibitivo, além de serem facilmente contaminados por elementos como enxofre, o que restringe seu uso a casos muito específicos.

Liu et al. [51] estudaram o uso de um catalisador à base de Ni- HPW (ácido fosfotungstíco), reportando seletividades próximas de 85% para a faixa C15 a C18 em um ensaio efetuado a 360 °C, promovendo a produção de combustíveis com concentrações mais baixas de contaminantes ao evitar a adição de enxofre necessária para manter a atividade nos catalisadores tradicionais.

Alguns estudos [20,31,51] mostram que a acidez do catalisador, em muitos casos proveniente do suporte escolhido, influencia o processo de desoxigenação dos

triglicerídeos. Chen e colaboradores [31] utilizaram adições de B na forma de H_3BO_3 para promover a acidez do suporte de escolha, no caso alumina, mostrando que o aumento na acidez do suporte está diretamente relacionado com um aumento na atividade catalítica frente a reações de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação.

Por sua vez, Zandonai et al. [20] mostraram que o aumento da acidez de zeólitas por troca iônica modifica a composição do produto gerado. Os mesmos autores ainda mostraram que o aumento na acidez produziu um catalisador que exibe atividade elevada por períodos de tempo mais longos, característica proveniente da menor formação de coque na superfície de tal catalisador.

Monnier et al. [52] estudaram o uso de nitretos de Mo, W, e V suportados em alumina, mostrando que tais nitretos exibem alta atividade para hidroxidação de triglicerídeos. O nitreto de Mo exibiu a maior atividade, obtendo 100% de remoção de oxigênio quando a reação era efetuada a 300 °C. A alta preferência do processo pela hidroxidação, porém, leva a um grande consumo de hidrogênio para produção de hidrocarbonetos, acarretando um processo mais custoso.

De acordo com Furimsky [34], carbetos e nitretos de molibdênio possuem, respectivamente, estrutura hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado. Colling e Thompson [33] prepararam nitreto de molibdênio suportado em alumina. Análises de quimissorção de oxigênio mostraram que a afinidade por oxigênio aumenta juntamente com a razão nitrogênio:molibdênio.

Furimsky [34] credita a afinidade por oxigênio ao fato de que cristais de nitreto de molibdênio possuem deficiência de nitrogênio. De maneira similar, carbetos possuem deficiência de carbono em seus cristais, a qual pode ser suprida pela adição de oxigênio, levando à produção de oxicarbeto ou, no caso dos nitretos, oxinitretos, os quais são possíveis intermediários de reações de desoxidação. Os cristalitos de carbetos de metais de transição possuem um parâmetro de rede a elevado (Figura 2.4). Segundo Heine [53], supondo que o mesmo número de níveis eletrônicos é mantido, isso leva a um aumento da densidade de elétrons no nível d, o que sugere que carbetos de metais de transição podem exibir comportamento de metais nobres em reações de catálise.

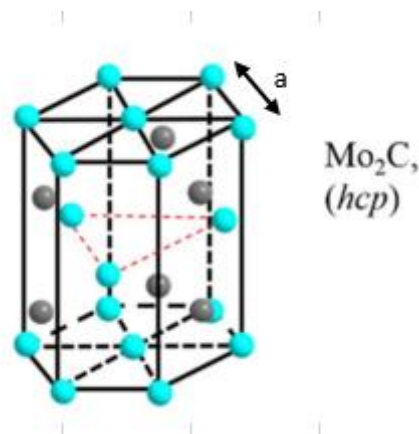


Figura 2.4 – Estrutura do carbeto de molibdênio, adaptado de Ma *et al.*[54].

Ameen et al. [36] entendem que há poucos estudos sobre o uso de nitretos para hidrotratamento de triglicerídeos. Dentre os estudos existentes, Wang [37] mostra que carbetos e nitretos bimetálicos de Ni e Mo suportados em zeólitas exibem alta atividade para desoxigenação de óleos vegetais. Outros estudos [30,34,55] mostram que carbetos exibem alta atividade em diversas reações contempladas pelo hidrotratamento, como a hidrodessulfurização, hidrodessnitrogenação e hidrodessoxigenação.

Wang [37], no entanto, mostrou que nitretos favorecem a produção de metano, composto indesejado de um ponto de vista econômico, já que sua produção consome grandes quantias de hidrogênio, levando a um combustível de baixo poder calorífico por unidade de hidrogênio consumida. Isto, aliado aos estudos de Monnier et al. [52], sugere que carbetos bimetálicos de níquel e molibdênio podem ser usados como fase ativa de um catalisador otimizado para produção de hidrocarbonetos a partir do hidrotratamento de triglicerídeos, gerando combustíveis de alta performance e com baixos níveis de contaminantes, catalisadores estes que utilizariam menos hidrogênio por unidade calorífica do combustível produzido do que aqueles baseados em nitretos.

Devido aos fatos apresentados acima, foi decidido para este trabalho o uso de carbeto de Ni e Mo como fase ativa. A preparação dos carbetos, a partir da carbetação de óxidos precursores, merece atenção especial, tendo sido estudada por vários autores.

2.5 Preparação de carbetos

Os estudos de Oyama et al. [56] mostram uma possível rota para a síntese de carbetos de metais de transição, incluindo o molibdênio, a partir da redução e subsequente carbetação de um óxido precursor em um reator de leito fixo. Em um de seus experimentos, Oyama et al. carregaram um reator contendo 150g de óxido de molibdênio e fixaram uma vazão de 2500 $\mu\text{mols/s}$ de uma mistura contendo metano (20%) em hidrogênio. O reator foi então aquecido até cerca de 930 °C com uma rampa de 0,01 °C/s. Um detector de condutividade térmica foi usado para análise dos gases efluentes do reator, mostrando que a redução do MoO_3 a MoO_2 atinge um máximo em cerca de 540 °C, enquanto a carbetação do MoO_2 , detectada pela geração de H_2 no leito, começa a ocorrer em temperaturas próximas de 630 °C e atinge um máximo em 820 °C.

Araujo et al. [57] estudaram a influência da adição de um segundo metal às reações de carbetação. Em seus ensaios, um reator contendo uma amostra de óxidos precursores contendo 2.5% ou 5% de Co em massa foram reduzidos e carbetados em um reator de leito fixo utilizando como fonte de carbono uma mistura gasosa de 5% de metano em hidrogênio. Seus resultados mostram que a 750 °C, todo óxido de molibdênio havia sido convertido em carbetado, sugerindo que a presença de outro metal não afetou a temperatura de carbetação do óxido de molibdênio.

Wang et al. [58] mostraram em seus estudos que o carbetado bimetálico de cobalto-molibdênio pode ser preparado a partir da decomposição térmica de uma mistura de precursores contendo heptamolibdato de amônio e acetato de cobalto, evitando a necessidade da reação por redução-carbatação em temperatura programada.

Os resultados de Lee e colaboradores [59] concordam com os de Oyama et al. [56], obtendo sucesso em preparar carbetos a partir de óxidos e uma mistura de metano em hidrogênio usando a técnica de reação em temperatura programada. Lee et al. mostram ainda que o equilíbrio da reação de carbatação de molibdênio é dependente da temperatura e concentração de metano na corrente gasosa, como verifica-se na Figura 2.5.

Segundo Lee et al. [59], concentrações mais altas de metano levam à produção de carbetos com área específica maior, porém contaminados com carbono livre em sua superfície. Um tratamento posterior com hidrogênio em temperaturas superiores a 330 °C mostrou-se suficiente para remoção deste carbono livre, desde que em baixa quantidade,

gerando assim um produto de alta área e atividade.

Ao comparar a área específica de uma amostra de carbeto de molibdênio preparado pela técnica de reação em temperatura programada com a de uma amostra preparada em um leito isotérmico, os mesmos autores mostraram que a preparação por reação em temperatura programada atinge valores muito superiores de área específica que aquela em condições isotérmicas (60 m²/g contra 5 m²/g).

Outros autores também sugeriram condições próximas para preparação de carbetos de molibdênio e outros metais de transição [56,57,60–62].

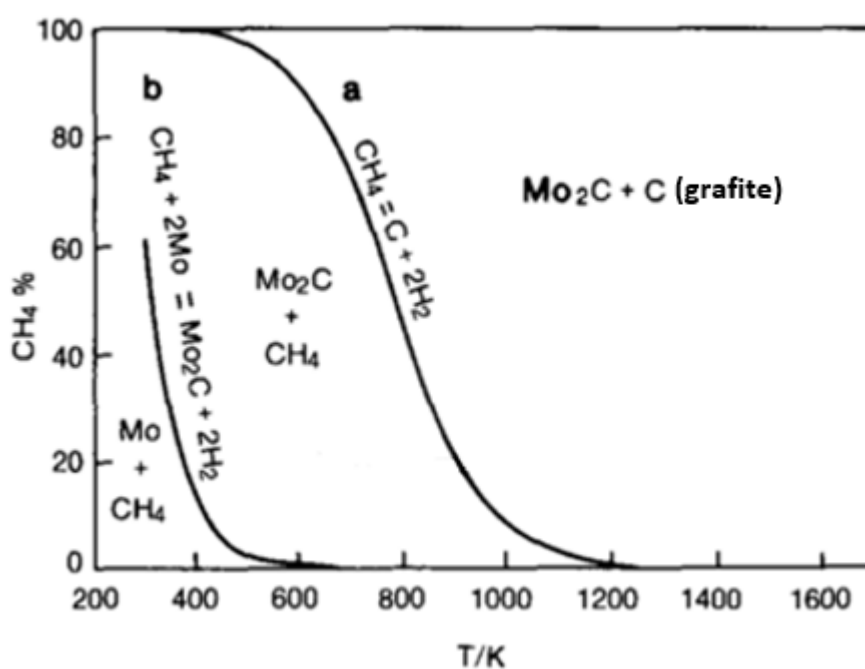


Figura 2.5 - Equilíbrio entre Mo₂C e grafite na presença de metano e hidrogênio [59].

Sendo assim, escolheu-se para síntese dos carbetos a técnica de reação em temperatura programada com proporção de metano em hidrogênio de 20:80 e temperatura final de reação de 730 °C, condições estas que favorecem a conversão total do óxido em carbeto e a formação de pequena quantidade de carbono. Julgou-se que não seria necessário o tratamento posterior com hidrogênio já que as reações de hidrotreamento no qual o catalisador seria utilizado ocorreriam em temperaturas superiores às encontradas por Lee et al. [59] para remoção do carbono superficial do catalisador.

2.6 CFD

A fluidodinâmica computacional, ou CFD (do inglês, *Computational fluid dynamics*) é uma poderosa ferramenta para prever comportamentos de fluidos. Seu uso é muito importante para melhor avaliar situações nas quais os modelos empíricos falham ou não atingem a precisão necessária, ou para prever comportamento nos casos em que a retirada de dados é dificultada pela natureza do sistema em questão.

Modelos de CFD atuais são capazes de simular a interação fluidodinâmica entre várias fases, bem como a transferência de massa e calor em um sistema. Ainda é possível a simulação de reações químicas e processos como evaporação, condensação, cristalizações, entre outros. De acordo com Milewska e Molga [63], a ferramenta de CFD permite a análise do comportamento de equipamentos de diferentes geometrias, escalas e condições experimentais, trazendo importantes informações sobre a performance, produtividade e segurança durante a operação de tais equipamentos.

Santos-Moreau et al. [64] entendem que os efeitos decorrentes de fenômenos de transporte envolvidos na operação de equipamentos como reatores agitados poderiam ser simulados a partir da fluidodinâmica computacional de modo a obter dados os quais seriam extremamente difíceis de se medir na prática.

Considerando a simulação de reatores agitados do tipo batelada, Magnico e Fongarland [65] entendem que o modelo LES (*Large Eddy Simulation*) apresentaria resultados satisfatórios para simulação da turbulência anisotrópica próxima a agitadores, sendo interessante para a simulação de movimentos anisotrópicos em escala grande, porém o modelo k- ϵ padrão e RSM (*Reynolds Stress Model*) são mais simples e levam o anisotropismo da turbulência em consideração, apesar de apresentarem desvios em cálculos de enérgica cinética turbulenta, mas não modelam sistemas com mistura de maneira aceitável.

Segundo o guia teórico do software FLUENT, o modelo k- ϵ realizável apresenta melhorias significativas quando comparado ao modelo k- ϵ padrão, principalmente em sistema que incluem curvas, vórtices e rotação (seção 4.3.3 do guia teórico FLUENT, versão 18.1).

Os modelos k- ϵ realizável ou k- ϵ padrão foram utilizados com sucesso em diversos trabalhos para simulação de reatores agitados [64–68]. Em suas simulações,

Santos-Moreau e colaboradores [64] efetuaram várias simplificações para diminuir o poder computacional requerido para os cálculos. Dentre os modelos escolhidos, os autores citam o uso do modelo k- ϵ realizável para descrever a turbulência próxima ao impelidor e equações de Brinkman-Forchheimer na simulação da cesta contendo o catalisador. Os parâmetros usados no modelo k- ϵ realizável foram aqueles fornecidos como padrão pelo software FLUENT: C2- $\epsilon = 1,9$; Prandtl TKE = 1; Prandtl TDE = 1,2.

Para simulação do agitador, Santos-Moreau et al. [64] consideraram o uso de dois métodos: o método de *sliding mesh* ou malha deslizante, e o método de *multiple frame reference*, no qual as equações de balanço são expressadas em um plano de referência que gira com a velocidade do impelidor, sendo que foi escolhido o último método devido à menor carga computacional necessária.

Santos-Moreau e colaboradores [64] utilizaram o algoritmo SIMPLE (*Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations*) e esquema PRESTO! para cálculos de efeitos de pressão, afirmando que tal esquema é adaptado para movimentos giratórios, grandes variações de pressão ou domínios curvos. Foi escolhida uma malha tetraédrica devido à simplicidade em sua geração, sendo que a simulação contava com 500000 células. A simulação apresentou dados em concordância com a literatura, confirmando sua integridade para simulação do sistema em questão.

Em um sistema parecido (reator batelada agitado), Milewska e Molga [63] usaram uma malha contendo aproximadamente 340000 células, número que foi confirmado suficiente para simulação com modelo k- ϵ a partir de simulações preliminares.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas todas as técnicas de caracterização do catalisador e dos produtos, a metodologia de preparo do catalisador e de sua aplicação no processo de craqueamento, bem como os modelos e parâmetros escolhidos para a simulação em CFD.

3.1 CFD

3.1.1 Simulação fluidodinâmica

Devido à similaridade dos sistemas simulados, decidiu-se usar os mesmos modelos e parâmetros utilizados no trabalho desenvolvido por Santos-Moreau e colaboradores [64], isto é, modelo $k-\varepsilon$ realizável, algoritmo SIMPLE (*Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations*) e esquema PRESTO!, além dos parâmetros fornecidos como padrão pelo software FLUENT (versão 18.1) : $C2-\varepsilon = 1,9$; Prandtl TKE = 1; Prandtl TDE = 1,2, com modelagem e cálculos realizados no software ANSYS FLUENT, versão 18.1. Como propriedades termodinâmicas dos fluídos, considerou-se a fase gasosa como sendo hidrogênio puro a 4,5 MPa e 400 °C, sendo tal gás simulado como um gás ideal em tais condições. A fase líquida foi simulada com as mesmas propriedades do diesel mineral nas condições estabelecidas, sendo que os dados necessários foram retirados da biblioteca do software.

Vale notar que, apesar do formato cilíndrico e do agitador estar posicionado ao centro do reator, o tubo de retirada de amostras (forma mostrada à direita na Figura 3.1) e o termopar (forma mostrada à esquerda na Figura 3.1) fazem com que o sistema possua apenas um plano de simetria, aquele contendo os eixos centrais do agitador, do tubo de retirada de amostras e do termopar. Decidiu-se, no entanto, simular o reator inteiro para obter-se uma melhor visualização gráfica dos resultados.

No total, a malha possuía cerca de 180 000 células, um número dentro de uma faixa determinada como satisfatória em um sistema similar usado por Ng et al. [67], sendo construída de modo a ser mais densa quando próxima a regiões de geometria mais discrepante, como o agitador. O modelo de malha deslizante foi utilizado para simulação da rotação do agitador, tendo sido escolhido por descrever de maneira fiel o

comportamento de sistemas similares [67].

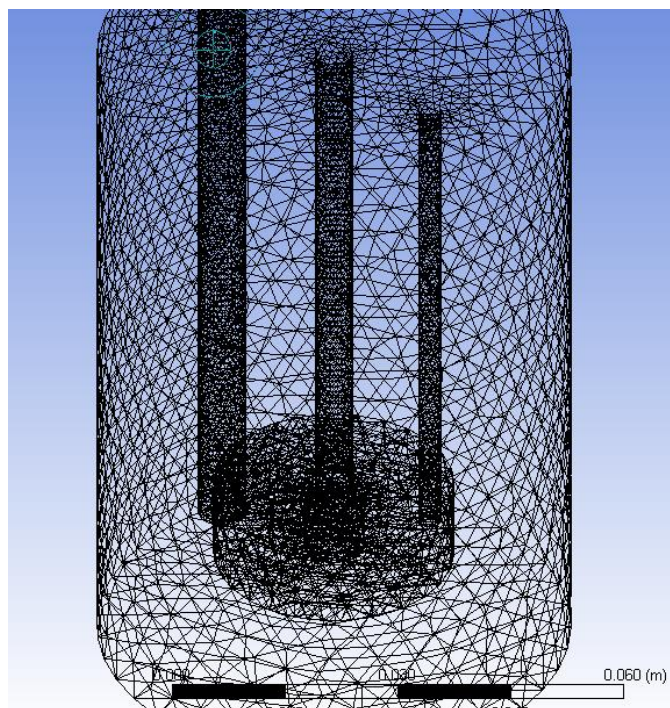


Figura 3.1 - Malha usada para simulação no software ANSYS FLUENT.

3.1.2 Simulação térmica

Uma preocupação quanto à integridade da junta do reator, originalmente construída em teflon, surgiu devido às intenções de operação do reator em temperaturas de até 400 °C. Segundo o fabricante, a junta não é recomendada para tal temperatura, sendo necessária sua troca por uma construída em material que suporte temperaturas mais altas. Uma simulação foi desenvolvida com o intuito de avaliar-se a temperatura à qual a junta seria submetida.

A fim de se avaliar a temperatura de maneira mais precisa, decidiu-se levar em consideração efeitos de convecção natural e radiação de calor externos ao reator. Para isto, utilizou-se o software SolidWorks, configurado para uso do modelo de turbulência k-ε padrão e modelo de radiação térmica de transferência discreta, com parâmetros padrões fornecidos pelo software. O software não é capaz de efetuar simulações de fluxo bifásico, sendo utilizado apenas para simulação dos efeitos de troca térmica com o ar externo ao reator.

Como condições de contorno, definiu-se a pressão dentro do reator como 4,5 MPa e temperatura de 400 °C em um volume de 100 mL interno na parte inferior do reator, representando a fase líquida. Desta maneira, efeitos de convecção natural internos ao reator poderiam ser avaliados.

Utilizou-se uma malha mais densa nas proximidades das estruturas do reator, contendo cerca de 160 000 células (Figura 3.2), número próximo do usado na simulação fluidodinâmica. A simulação foi calculada até que atingisse todos os parâmetros de convergência desejados, isto é, temperatura no sólido e fluido, velocidade média do fluido e fluxo térmico no sistema inteiro.

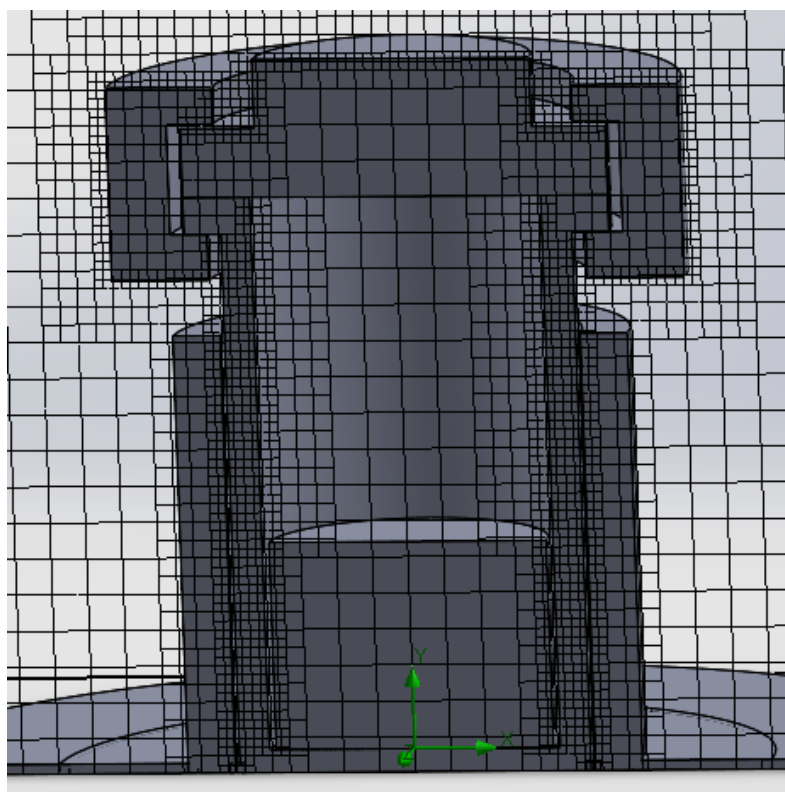


Figura 3.2 - Malha usada para simulação no software SolidWorks.

Os resultados da simulação foram verificados medindo-se a temperatura com auxílio de um termômetro de infravermelho em pontos de fácil acesso, como a “coleira” do flange do reator e os parafusos que a prendem.

3.2 Preparação do catalisador

Os reagentes utilizados na produção do catalisador estão listados na Tabela 3.1

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na produção do catalisador.

Reagente	Fornecedor
γ -alumina	US Research Nanomaterials
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Reatec
Água desionizada	Purificada no DEQ
Óleo de soja	COCAMAR
Hidrogênio	Linde

3.2.1 Impregnação

O catalisador foi preparado pelo método da impregnação a úmido. Inicialmente, preparou-se uma solução contendo 15,9 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 7,3 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água desionizada. Tal solução foi então adicionada a um erlenmeyer juntamente com 40g de γ -alumina. A mistura foi agitada por 24h à temperatura ambiente, utilizando-se um agitador de 4,5 cm de diâmetro a cerca de 200 rpm. A maior parte da água foi retirada em um rotaevaporador a 80°C e 60 rpm, procedendo-se com uma completa secagem da mistura em uma estufa a 120 °C por 12 h. Posteriormente, esta foi calcinada a 400 °C por 6 h.

3.2.2 Carbetação

O processo de carbetação foi adaptado da literatura [30,56,57,61,62,74]. Primeiramente, um reator de aço inox (Figura 3.3) era carregado com cerca de 10g do precursor previamente calcinado. Utilizando-se de um módulo equipado de um forno com controle de temperatura, medida com um termopar do tipo K, e válvulas para controle da vazão de gases, estabeleceu-se a vazão em 250 mL/min de uma mistura de hidrogênio e metano (20%). A seguir, o forno foi programado de modo a aquecer o reator até 250 °C em uma rampa de 10 °C/min, seguida de um aquecimento até a temperatura de 730 °C com uma rampa de 2 °C/min. A temperatura foi mantida em 730 °C por 30 minutos e posteriormente resfriou-se o reator até a temperatura ambiente.



Figura 3.3 – Reator usinado para carbetação.

Após alcançada a temperatura ambiente, o reator foi aberto e seu conteúdo rapidamente vertido em um frasco contendo hexano com a finalidade de mitigar a sua oxidação. Antes de cada ensaio, uma amostra do catalisador era retirada e seca em atmosfera de nitrogênio antes de ser carregada no reator para hidrotratamento.

3.3 Caracterização do Catalisador

Os catalisadores utilizados neste trabalho serão caracterizados segundo as técnicas descritas a seguir a fim de melhor compreensão das rotas de preparação e de como as características estudadas influenciam o processo de hidrotratamento.

3.3.1 Fisiissorção de Nitrogênio

A análise de fisiissorção de nitrogênio fornece dados de área específica utilizando-se de dados fornecidos pela caracterização por isotermas de adsorção de um gás, neste caso o N_2 . O adsorvato gasoso é fisiissorvido na superfície do material a ser analisado, sendo possível a determinação de um parâmetro para área específica a partir da área ocupada por cada molécula do gás.

A análise é geralmente conduzida na temperatura de ebulição a pressão atmosférica do gás em questão, no caso do nitrogênio, $-196\text{ }^\circ\text{C}$. A interação das moléculas com a superfície é fraca, gerada por forças de van der Waals, não havendo assim mudança nos orbitais eletrônicos das espécies envolvidas (fisiissorção). Com uma equação, método

desenvolvido por Brunauer-Emmet-Teller (conhecido por método BET), é possível calcular-se a área específica do analito.

A equação envolve uma relação linear entre os termos $p/V\alpha(p_0 - p)$ e p/p_0 (Equação 1), na qual p é a pressão (qualquer unidade), $V\alpha$ é a quantidade de gás adsorvida (m^3/kg), p/p_0 é a pressão relativa a uma pressão p_0 pré-determinada, Vm é a quantidade de gás contida em uma camada monomolecular adsorvida na superfície da amostra (m^3/kg) e C é uma constante utilizada na análise.

$$\frac{p}{V\alpha(p_0-p)} = \frac{1}{Vm.C} + \frac{C-1}{Vm.C} \times \frac{p}{p_0} \quad 1$$

Construindo-se um gráfico de $p/V\alpha(p_0 - p)$ contra p/p_0 , determina-se o valor dos coeficientes angular e linear, chamados aqui de “a” e “b” (equação 2).

$$a = \frac{C-1}{Vm.C} \quad b = \frac{1}{Vm.C} \quad 2$$

Com tais valores, é possível calcular-se o valor da constante “C” pela equação 3:

$$C = a/b + 1 \quad 3$$

Reorganizando as equações para os coeficientes da reta obtida da equação 1, é possível obter-se o valor de Vm , o qual é utilizado na determinação da área específica da amostra em questão segundo a equação 4, sendo nesta: A_{BET} a área do sólido segundo o método de BET, N_a o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas/mol), a_m a área de seção transversal da molécula adsorvida ($m^2/molécula$), sendo que para o nitrogênio a $-196^\circ C$, o valor de a_m é $1,62 \times 10^{-19} m^2/molécula$ e V_{cntp} é o volume de um mol de gás ideal nas condições normais de temperatura e pressão, $V_{cntp} = 2,24 \times 10^{-2} m^3$.

$$A_{BET} = \frac{Vm.N_a.a_m}{V_{cntp}} \quad 4$$

A análise foi conduzida utilizando-se um equipamento NOVA1000 da QUANTACHROME, localizado no laboratório de catálise- DEQ/UEM. O equipamento foi operado para retirada de dados de volume adsorvido em diferentes pressões, utilizando nitrogênio gasoso como adsorvato enquanto a amostra era mantida a temperatura

de -196 °C com nitrogênio líquido de modo a gerar uma curva de isoterma de adsorção. Previamente às análises, as amostras foram submetidas a um tratamento a fim de promover a dessorção de quaisquer substâncias. O pré-tratamento consiste no aquecimento da amostra a 200 °C sob vácuo durante um mínimo de 4h.

Com os dados obtidos pelo programa, foi possível quantificar as características texturais da amostra, aplicando-se o método BET. Na obtenção do volume de microporos e da superfície externa fez-se uso da curva “t”, que também permite a obtenção do volume de mesoporos. Fazendo uso do método de BJH foi possível calcular o volume de poros e o volume de mesoporos.

3.3.2 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X se baseia na difração de ondas eletromagnéticas na faixa de raios X quando passam por cristais. Devido à proximidade das dimensões do comprimento de onda da radiação e da distância entre átomos dos cristalitos, quando um feixe de raios X passa por um material cristalino, este é difratado, gerando padrões de interferência [69].

Tal fenômeno é previsto pela lei de Bragg, equação 5, na qual: **n** é o número de ondas construtivas (inteiro), **λ** é o comprimento de onda da radiação usada, **d** é a distância entre planos atômicos e **θ** é o ângulo de incidência do feixe de radiação no plano cristalino.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad 5$$

O resultado da análise, chamado de difratograma, é então comparado a difratogramas de substâncias, geralmente com o uso de um software com acesso a banco de dados de padrões. A análise é muito útil na caracterização de catalisadores, identificando as fases cristalinas que o compõem.

As análises de DRX foram conduzidas em um equipamento modelo D8 Advance, da Bruker, encontrado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá. Utilizou-se uma fonte de radiação CuK α com varredura de 0,24 °/min, 40 kV e 35 mA. A Varredura foi de 5° < 2θ < 80°. A interpretação dos difratogramas foi feita comparando os resultados àqueles encontrados

na literatura.

3.3.3 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD NH₃)

A caracterização de um sólido quanto à sua acidez específica pode ser efetuada pela quantificação da capacidade deste sólido de quimissorção de amônia em diferentes temperaturas. Para tanto, inicialmente é necessário adsorver um composto de natureza básica, como a amônia, de modo a saturar os sítios ácidos da amostra a ser analisada.

Posteriormente, a amostra é submetida a uma rampa de temperatura para promover a dessorção da amônia. A quantidade de amônia dessorvida é proporcional àquela dos sítios ácidos na amostra, sendo a força do sítio relacionada à temperatura na qual a dessorção ocorre. De maneira geral, a amônia adsorvida em sítios fracamente ácidos será liberada em temperaturas em torno de 250 °C enquanto sítios fortemente ácidos irão liberar amônia em torno de 550 °C.

Devido a isto, faz-se necessário o uso de uma rampa de aquecimento lenta, da ordem de 10°C/ min e temperaturas finais na ordem de 700°C de modo a garantir precisão na medida da temperatura de dessorção e promover a total dessorção da amônia.

O aparato utilizado neste trabalho consiste em um equipamento ChemBet 3000 (Figura 3.4), da Quantachrome, o qual faz uso de um detector de condutividade térmica para quantificação da amônia dessorvida. Um gás inerte tem a função de gás de arraste, neste caso o nitrogênio, sendo a vazão de tal gás mantida com uso de um controlador de vazão mássica (*mass flow controller*).

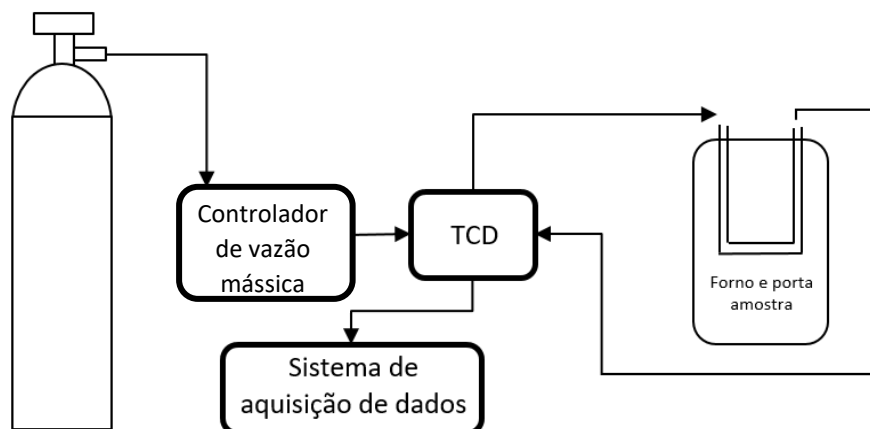


Figura 3.4 – Esquema simplificado do equipamento ChemBet 3000.

Inicialmente, as amostras são submetidas a uma ativação sob vazão de nitrogênio na temperatura de 300°C por 2h a fim de desorver quaisquer voláteis que possam interferir com o sinal do detector durante a análise.

Após a ativação, a amostra é saturada com uma mistura contendo 5% de amônia em argônio a uma temperatura de 100°C por 1h. Uma vez saturada, estabelece-se uma vazão de 20 mL/min do gás de arraste sobre a amostra, sendo mantida a temperatura de 100°C até que o detector apresente um sinal constante, indicando a ausência de amônia além daquela adsorvida pelo catalisador.

A rampa de temperatura é então iniciada e o sinal gerado pelo detector é analisado por um sistema de aquisição de dados, gerando um conjunto de pontos de tempo, temperatura e sinal proporcional à concentração de amônia no gás analisado (Equação 6), na qual: $S(t)$ é o sinal do TCD em função do tempo e $[NH_3]$ é a concentração de amônia.

$$S(t) \propto [NH_3] \quad 6$$

Como o sinal é proporcional à concentração e a quantidade total de gás desorvido é igual à integral de sua concentração por tempo, a quantidade total de amônia é proporcional à área abaixo da curva Sinal x Tempo (Equação 7), sendo que nesta: $S(t)$ é o sinal do TCD em função do tempo, N_{NH_3} é a quantidade de amônia liberada pela amostra e t é o tempo da análise.

$$N_{NH_3} \propto \int_0^t S(t) dt \quad 7$$

Empiricamente, determina-se um fator de resposta (f) que correlaciona a concentração de um gás específico com o sinal gerado pelo mesmo. Este fator de resposta é uma constante e não depende da concentração ou vazão do gás [70], sendo então possível a determinação da quantidade total do gás a ser analisado pela multiplicação deste fator e a área abaixo da curva Sinal x Tempo (Equação 8). Esta área pode ser obtida com auxílio de um software para integração numérica.

$$N_{NH_3} = \int_0^t f \cdot S(t) dt = f \cdot \int_0^t S(t) dt \quad 8$$

Na equação 8, f é o fator de resposta.

O fator de resposta de um gás pode ser encontrado a partir de calibração por meio da injeção de uma quantidade conhecida de uma mistura de gás padrão e isolando-se “ f ” na Equação 8. De posse do fator de resposta de um gás, outros podem ser calculados por meio da normalização da área de tal gás, como descrito no trabalho de Dietz [70].

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de imagens com ampliação na ordem de vários milhares de vezes. Seu funcionamento é similar àquele de microscópios ópticos, porém difere por fazer o uso de um feixe de elétrons e “lentes” eletromagnéticas. O feixe de elétrons varre a superfície da amostra enquanto um sensor mede a energia dos elétrons que retornam. É possível então a decodificação de tais dados para produção de uma imagem virtual, muitas vezes chamada de micrografia, da superfície da amostra analisada [71].

A análise só pode detectar partículas que venham a interagir com o feixe de elétrons disparado pelo aparato. A profundidade máxima de detecção é limitada pela profundidade máxima atingida pelos elétrons disparados, a qual por sua vez depende da energia com a qual os elétrons são atirados à amostra [71]. A MEV traz informações visuais sobre a topografia da espécie sólida, proporcionando um estudo sobre a homogeneidade de formato de partículas e possível distribuição de cristalitos pela superfície.

Para impedir o acúmulo de cargas elétricas (eletricidade estática) na amostra, é comum o uso da técnica de *sputtering*, onde por meio da deposição física de íons, a

amostra é recoberta com um material condutor, geralmente ouro, já que este emite mais elétrons do que a maioria das amostras, melhorando assim a qualidade da análise [71].

A micrografia mostrada neste trabalho foi obtida no COMCAP-UEM, em um microscópio modelo SHIMADZU SS-550 Super-scan.

3.3.5 Oxidação a temperatura programada (TPO)

A análise de oxidação em temperatura programada (TPO – do inglês *temperature programmed oxidation*) pode ser utilizada como análise qualitativa ou quantitativa para compostos oxidáveis. Aqui, esta análise foi utilizada para verificação da estabilidade oxidativa do catalisador preparado, bem como para qualificar e quantificar o coque que possivelmente venha a se formar durante os ensaios reacionais. A análise foi realizada na mesma unidade multipropósito descrita para a análise de dessorção de amônia a temperatura programada (Figura 3.4).

De maneira similar à análise de dessorção em temperatura programada, a TPO é iniciada ativando-se a amostra a ser estudada. Para isto, fixa-se uma vazão de cerca de 20 mL/min de nitrogênio em um reator de quartzo aquecido a 300 °C, o qual foi previamente carregado com a amostra. O reator é mantido sob tais condições por 2 h para remoção de voláteis. Posteriormente, afere-se a massa do reator com amostra a fim de determinar-se a massa da amostra ativada.

O reator é então posicionado no interior de um forno elétrico, o qual é configurado para um aquecimento até temperaturas elevadas, geralmente na faixa de 700 °C a 1000 °C, por meio de uma rampa de 10 °C/min. Mensurando com auxílio de um rotâmetro calibrado, estabelece-se uma vazão de 20 mL/min de uma mistura contendo 3% O₂ em argônio por meio de uma válvula agulha. Após estabilização da vazão da mistura gasosa, liga-se o sistema de coleta de dados e inicia-se a rampa de aquecimento do forno. Um detector de condutividade térmica é responsável pela detecção dos gases de saída.

Assim como na análise de TPD, por meio do gráfico de sinal por temperatura gerado, é possível determinar-se os máximos dos picos de oxidação apresentados pela amostra, enquanto pela integração numérica dos dados de sinal por tempo, é possível a determinação da quantidade total de gás produzido por meio da Equação 8.

3.3.6 Fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X (FRX) é considerada um método qualitativo. Esta se baseia na identificação da intensidade de raios X específicos emitidos pelos elementos presentes na amostra. Os átomos na amostra são excitados por raios X emitidos por fontes, geralmente tubos de raio X ou fonte radioativa, e emitem radiação com energia específica a qual depende do número atômico do elemento que lhe deu origem. A intensidade dos raios X emitidos, por sua vez, depende da concentração do elemento emissor na amostra e da intensidade da fonte de raios X, a qual pode ter uma potência de alguns watts até 18 kW [72,73].

A FRX é considerada uma técnica de análise superficial. O poder penetrativo da análise é da ordem de apenas 100 μm quando considerado para elementos mais pesados, podendo ser da ordem de alguns microns para elementos de baixo número atômico [73].

A técnica pode ser utilizada para detecção e quantificação de um grande número de elementos (geralmente de Na a U), sendo muito útil para a caracterização de catalisadores sólidos, já que necessita apenas da preparação da amostra de modo a permitir que ela seja posicionada no porta amostras do equipamento, não sendo necessária qualquer modificação química da amostra em si.

Para a análise, foi utilizado o equipamento Rigaku modelo ZSX Primus II com fonte de ródio, locado no COMCAP-UEM. As amostras foram preparadas no laboratório de catálise do departamento de engenharia química da UEM com auxílio de um pastilhador de 13 mm. Uma fina camada da amostra era polvilhada sobre uma pastilha de ácido bórico (composto plastificante não detectado na análise) e prensada em uma prensa hidráulica de modo a formar uma pastilha rígida que possuísse uma face formada pela amostra a ser analisada.

3.4 Reator

Foi utilizado um reator do tipo autoclave, fabricado pela empresa Parr, sendo construído em aço inox 316L (Figura 3.5). O modelo utilizado possui um volume de 300 mL, um agitador e válvulas para retirada de produto líquido e gasoso, bem como um

sistema para adição de gases ao reator.



Figura 3.5 - Foto do reator utilizado.

O reator possui um sistema de tomada de pressão e temperatura, sendo a temperatura monitorada com um indicador de temperatura que utiliza uma sonda termopar do tipo K enquanto a pressão pode ser monitorada por um manômetro analógico e por um transdutor. O módulo é dotado de uma manta de aquecimento, a qual recebe apenas a parte inferior do recipiente reacional, deixando o sistema de vedação, fixação e válvulas expostas ao ambiente.

O sistema de adição de gases foi conectado a cilindros de nitrogênio e hidrogênio por meio de válvulas reguladoras e tubulação de alta pressão. O reator possui uma válvula de segurança de alívio de pressão, sendo esta acionada quando a pressão interna do reator excede 13.5 MPa.

O módulo possui também controladores de velocidade de agitação e de temperatura, os quais foram utilizados na operação do reator. Com a finalidade de monitorar a pressão interna do reator, desenvolveu-se um sistema de coleta de dados em tempo real, constituído do transdutor original do equipamento, uma placa de amplificação de sinal e uma placa Arduíno Uno para processamento e conversão de dados analógicos para digitais. O sistema foi calibrado programando-se uma curva de calibração obtida a partir da coleta de dados em diferentes pressões, as quais foram obtidas injetando-se nitrogênio comprimido no reator e medindo-se a pressão em cada instante com o manômetro e o

transdutor do próprio equipamento. O código do sistema de coleta de dados foi desenvolvido para uso tanto no reator como no equipamento ChemBet 3000, utilizado nas caracterizações de TPD e TPO. Tal código está anexo a este trabalho.

Para confirmação da integridade operacional do reator, simulações térmicas foram realizadas com o software SolidWorks com finalidade de prever as temperaturas a que cada peça do reator seria exposta. Foi dada ênfase à análise térmica da junta do reator, a qual era originalmente construída em teflon, material extremamente inerte, não suportando, porém, temperaturas superiores a cerca de 360 °C.

O software foi configurado para calcular a troca de calor em sólidos, considerar a ação da gravidade, permitindo assim a simulação da troca térmica por convecção natural nas superfícies expostas ao ambiente a partir de uma simulação fluidodinâmica. Para tanto foram utilizados os modelos de turbulência k- ϵ padrão e radiação térmica segundo o modelo de transferência discreta, o qual discretiza a radiação em feixes singulares para cada unidade discreta de ângulo e área da superfície. Para os parâmetros utilizados nos modelos foram utilizados os valores padrões do software.

Devido às altas temperaturas, mostrou-se necessário o uso de refrigeração para a vedação do sistema de agitação e de tomada de pressão do reator. O módulo conta com estes sistemas encamisados, tornando simples o uso de água para a função de fluido de arrefecimento.

Como o fabricante não indica que a junta do reator fosse exposta a temperaturas superiores a 360 °C, para que temperaturas mais elevadas pudessem ser atingidas, fez-se necessária a confecção de uma junta em alumínio (Figura 3.6). O alumínio 6061 foi escolhido devido à sua boa resistência frente à oxidação e facilidade de obtenção. Tal liga é maleável, o que a torna boa para fabricação de juntas, proporcionando uma boa vedação mesmo em condições de temperatura elevada.



Figura 3.6 - Junta de vedação usinada em alumínio.

3.5 Avaliação de atividade catalítica

Para determinação da duração do ensaio, primeiramente fixou-se uma quantia de 50 g de óleo de soja a ser tratado e 4,5 MPa de hidrogênio adicionados após a estabilização da temperatura de ensaio. Realizaram-se então dois ensaios reacionais com massa de catalisador correspondente a 2% da massa de óleo e temperatura de 400 °C. O produto gasoso foi coletado a cada 30 minutos de ensaio e analisado por cromatografia gasosa em um cromatógrafo equipado de um detector do tipo FID.

Apenas durante um ensaio preliminar, a evolução da reação foi acompanhada a partir da geração de propano, monóxido e dióxido de carbono, produtos da desoxigenação de triglicerídeos. A concentração de hidrogênio não foi escolhida como parâmetro de avaliação devido à sua participação em reações paralelas, como as de hidrogenação de compostos insaturados. Para ensaios seguintes, a metodologia foi definida pelos seguintes procedimentos:

- O catalisador deve ser seco sob atmosfera de nitrogênio com finalidade da remoção do hexano no qual era armazenado
- Carrega-se o reator com 50 g de óleo de soja e 1 g de catalisador seco
- Testa-se a vedação do reator aumentando-se sua pressão interna com hidrogênio e submergindo-o posteriormente em água, checando-se para desprendimento de bolhas
- Monta-se o reator no módulo e inicia-se o aquecimento e agitação até a temperatura

desejada de ensaio (360 °C, 380 °C ou 400 °C)

- Alcançada a temperatura, liga-se o sistema de aquisição de dados e purga-se quaisquer compostos volatilizados durante o aquecimento
- Adiciona-se 4,5 MPa de hidrogênio, momento considerado o início da reação
- Monitora-se o desenvolvimento da reação, retirando amostras de produto líquido aos 20 min, 50 min, 90 min e 120 min.

Todas amostras retiradas foram devidamente etiquetadas e refrigeradas até a devida preparação para análise por cromatografia gasosa.

3.6 Ensaios reacionais

Para cada ensaio, o reator foi carregado com cerca de 50 g de óleo de soja degomado. Nos ensaios catalíticos, aproximadamente 1 g de catalisador foi seco segundo o método previamente descrito e adicionado ao vaso reacional juntamente com o óleo. O reator era então fechado cuidadosamente e sua vedação era testada injetando-se cerca de 600 kPa de hidrogênio. O vaso reacional era então submerso em água a fim de verificar-se se havia qualquer vazamento de gás.

Após checada a vedação, o reator era purgado e acionava-se o sistema de aquisição de dados para monitoramento da temperatura. Dava-se início então ao aquecimento do reator até a temperatura de reação (360 °C, 380 °C e 400 °C), sob agitação, com adição de H₂ a 4,5 MPa após estabilização da temperatura do reator. Neste momento, era disparado um cronômetro com a finalidade de contar o tempo da reação. No caso dos ensaios de craqueamento térmico, o cronômetro era disparado assim que o reator atingisse a temperatura de reação desejada.

Devido à natureza da mistura e das condições severas, ao se abrir a válvula de retirada de amostra líquida esta escapava do reator na forma de um spray. Para dirimir os efeitos do spray, um pequeno separador de fases consistindo de uma câmara de expansão e um funil de polipropileno foi colocado no ponto de retirada de amostras líquidas, permitindo assim que a fração líquida da amostra retirada fosse coletada em um recipiente para posterior análise.

Amostras do produto líquido foram retiradas próximas dos tempos de 20 min,

50 min, 90 min e 120 min após a adição de hidrogênio. Estas amostras foram devidamente etiquetadas e guardadas em um freezer até o momento de sua preparação para análise por cromatografia.

Infelizmente, a retirada de amostras gasosas influenciava demasiadamente o ensaio reacional devido à limitada quantia inicial de hidrogênio suportada pelo reator. Sendo assim, foram retiradas apenas amostras ao final de cada ensaio, as quais foram analisadas em um cromatógrafo a gas equipado com um *Flame Ionization Detector* (FID) com finalidade da determinação de proporções entre óxidos de carbono e outros voláteis encontrados nas amostras, como metano, etano, propano e butano.

3.7 Análise dos produtos

A análise dos produtos de reação consistiu na determinação da composição do produto líquido e dos produtos sólidos, os últimos primariamente constituídos de coque. Como já mencionado, amostras gasosas foram retiradas apenas ao término de cada ensaio, não sendo possível o acompanhamento da evolução da composição dos gases durante os ensaios.

3.7.1 Preparação de amostras líquidas

A análise das amostras líquidas foi efetuada em um cromatógrafo a gas modelo FOCUS GC (Thermo Electron) acoplado a um espectrômetro de massas modelo DSQ-II (Thermo Electron) no COMCAP, o qual utiliza um analisador do tipo quadrupolo e fonte de ionização por impacto de elétrons de 70 eV. O equipamento possui uma coluna capilar DB-5ms de 60m x 0.25mm x 0.25um com fase estacionária equivalente a (5% fenilmetilpolisiloxano). O método de análise foi o mesmo utilizado por Zandonai et al. (2016) [20] e consiste em uma temperatura inicial de 50 °C, seguida de uma rampa de 10 °C/min até a temperatura final de 533K. O processamento dos cromatogramas foi feito utilizando-se o software Xcalibur versão 1.4, o qual usa a biblioteca NIST para identificação dos compostos.

A detecção por espectrometria de massas consiste na medição da razão entre massa e carga de partículas ionizadas (razão essa representada como m/z). A partir de tal análise

mede-se também a quantidade das partículas detectadas. Pela razão massa/carga e quantidade de partículas de cada razão detectada, é possível reconhecer a molécula original e desta forma detectar ao mesmo tempo qual o composto presente na amostra e qual o teor do mesmo.

Para não danificar a coluna cromatográfica, as amostras líquidas precisam passar por um processo de metilação adaptado da literatura [75] com a finalidade de remover ácidos graxos livres. O processo consiste na adição de 2 mL de uma solução 0,5 mol/L de NaOH em metanol a uma amostra de 100 mg, a qual foi deixada para reagir a 100 °C por 5 minutos. Adicionou-se então 3 mL de uma solução contendo 33g/L de NH₄Cl e 50g/L de H₂SO₄ em metanol. Foi mantida a temperatura de 100 °C por mais 5 minutos. A mistura foi então resfriada e 3 mL de hexano seguidos de 2 mL de uma solução saturada de NaCl foram adicionados. A mistura foi então agitada e centrifugada. Coletou-se a fase orgânica para cromatografia.

3.7.2 Preparação de amostras sólidas

A fim de avaliar a quantidade de coque gerada durante a reação, coletou-se o volume total do produto da reação catalisada efetuada na temperatura de 380 °C. O produto líquido foi centrifugado de modo a expor a amostra a 2000 vezes a força da gravidade por 20 minutos. Após a centrifugação, coletou-se o corpo de fundo, o qual foi lavado em hexano e centrifugado múltiplas vezes para remoção de compostos orgânicos solúveis. O sólido obtido foi seco em fluxo de ar à temperatura ambiente e guardado para posterior análise de oxidação em temperatura programada a partir do método descrito anteriormente.

3.8 Seletividade

Como o reator utilizado possui volume fixo (300 mL), a razão entre óleo e hidrogênio alimentados depende apenas da pressão inicial do gás, do volume que tal gás ocupa e da temperatura do sistema. A pressão inicial de hidrogênio foi definida como 4,5 MPa e o volume de óleo foi calculado sendo cerca de 55 mL, baseado na densidade à temperatura ambiente de 0,919 g/mL [76] e baixa influência da pressão sobre a densidade [77]. Infelizmente não foram encontrados dados de literatura para a densidade do óleo nas

temperaturas escolhidas para os ensaios. A quantidade inicial de hidrogênio dependia então apenas da temperatura do ensaio.

A pequena quantidade inicial de hidrogênio disponível à reação, calculada considerando condições de gás ideal (Tabela 3.2), impossibilita que sejam obtidos valores elevados para conversão. Portanto, foi determinado que outras propriedades seriam utilizadas como parâmetros de comparação.

Tabela 3.2 - Quantidade inicial de hidrogênio.

Temperatura de ensaio	360 °C	380 °C	400 °C
Mols de H ₂	0,255	0,248	0,240

Devido ao grande número de reações ocorrendo paralelamente durante a conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos, definiu-se a seletividade como a razão entre hidrocarbonetos produzidos na faixa do diesel (ponto de ebulição entre 246 °C e 345 °C) [20] e demais hidrocarbonetos produzidos.

A fim de simplificar a análise, hidrocarbonetos contendo de 13 a 20 carbonos serão considerados dentro de tal faixa de ponto de ebulição. Esta faixa define, então, a equação 9 utilizada neste trabalho, na qual **S** é a seletividade e **C** é a massa de hidrocarbonetos com o número de átomos de carbono indicado.

$$S = \frac{[12 < C < 21]}{[C < 13 + C > 21]} \quad 9$$

De maneira similar, definiu-se seletividade para coque (equação 10) como a razão de coque produzido, em gramas de carbono, e a quantidade de hidrocarbonetos totais produzidos. Nesta equação **Sc** é a seletividade para coque, **Coque (gC)** é a massa de coque produzido em gramas de carbono e **HC(g)** é a massa de hidrocarbonetos produzidos em gramas.

$$Sc = \frac{Coque (gC)}{HC(g)} \quad 10$$

4 Resultados e Discussão

4.1 Ensaios preliminares

A simulação no software SolidWorks revela uma temperatura na junta superior àquela suportada pela junta original em teflon (Figura 4.1).

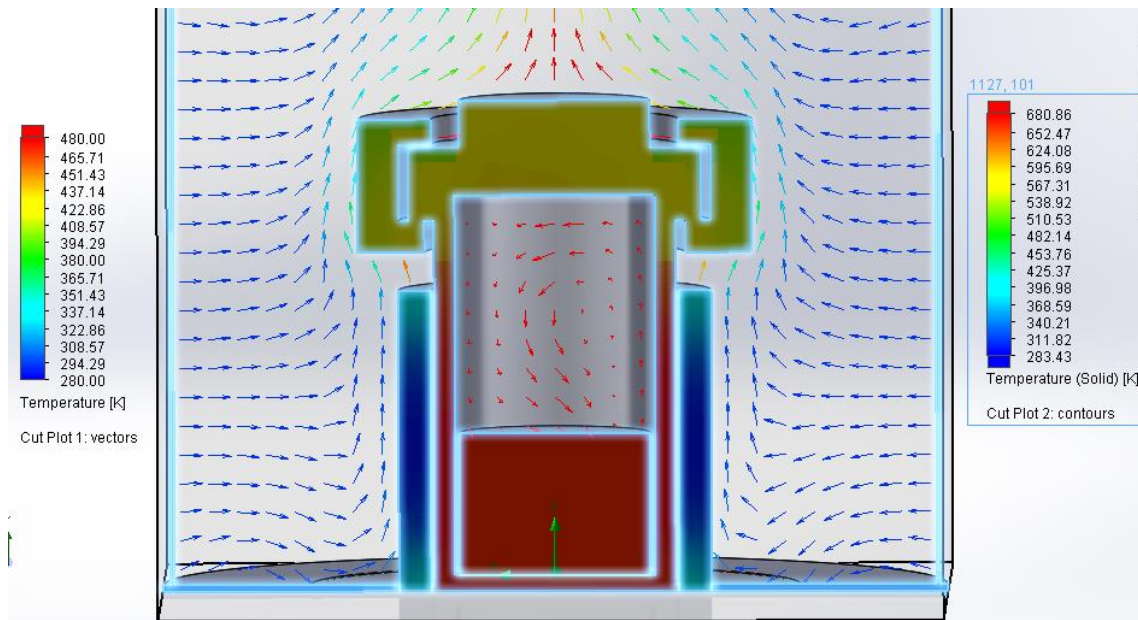


Figura 4.1- Resultado gráfico da simulação térmica do reator.

A fim de confirmar os resultados obtidos pela simulação, foram escolhidos pontos de verificação de fácil acesso no reator, no caso a superfície lateral da coleira e a superfície superior do flange de vedação do reator. Um teste prático foi efetuado: o reator foi carregado com nitrogênio nas pressões e temperaturas especificadas na simulação (400° C e 4,5 MPa) e a temperatura dos pontos de teste escolhidos (flange e coleira) foi aferida com o uso de um termômetro de infravermelho, apresentando resultados condizentes com aqueles da simulação.

Como se pode notar na Tabela 4.1, a simulação previu uma temperatura com erro de menos de 5 °C para a coleira e parafusos, apresentando um erro de quase 100 °C, no entanto, para a temperatura da manta. Isto se deve às condições de contorno escolhidas: a simulação considera uma fonte de calor posicionada perfeitamente na parede externa do reator, porém na realidade tal fonte de calor (resistências) está posicionada no interior da manta térmica. Isto leva a um perfil de temperatura cujo máximo está entre as paredes da manta térmica e não adjacente à parece mais interna da mesma. Este perfil

necessariamente leva a que a parede externa da manta de aquecimento desenvolva uma temperatura maior do que a prevista, assim como o observado.

No entanto, como tal condição de contorno também garante que a temperatura no reator seja aquela escolhida para o ensaio, as condições no reator serão muito próximas da realidade, não se fazendo necessário o gasto de poder computacional envolvido com cálculos complexos exigidos pela condição de contorno envolvendo uma fonte de calor externa ao ponto de temperatura conhecida.

Tabela 4.1 - Temperaturas medidas durante ensaio térmico.

Tempo (min)	Temp. Manta (°C)	Temp. Coleira (°C)	Temp. Parafusos (°C)
0	135	232	202
5	137	235	210
10	137	234	211
15	136	235	208
Média	137	235	210
Simulação:	40	238	215

Devido à proximidade dos resultados da simulação e das medidas efetuadas para os pontos previstos no reator, foi decidido que a simulação apresenta um resultado térmico confiável para determinação de um perfil de temperatura no interior do reator e deu-se continuidade com o teste do sistema reacional.

Para confirmação da integridade do reator, primeiramente foram efetuados testes com a junta de vedação de alumínio. Os testes consistiram em, inicialmente, pressurizar o reator até a pressão de operação (cerca de 4.5 MPa). Após a estabilização desta pressão, todas as válvulas foram fechadas e o recipiente reacional foi mergulhado em um balde cheio de água. Durante 30 minutos, verificou-se que não houve o desprendimento de bolhas ou alteração da pressão interna do reator.

Passado o primeiro teste, o reator foi aquecido à temperatura de 400 °C. A

temperatura foi mantida por 1h, sendo que a pressão se manteve inalterada durante este período, confirmando a integridade da junta de vedação em altas temperaturas. De modo a verificar se a expansão térmica da junta não afetaria sua capacidade de vedação, o reator foi então resfriado à temperatura ambiente e novamente mergulhado em um balde cheio de água. Não foi verificado vazamento algum durante tal teste.

Com a finalidade de testar o funcionamento do sistema completo, um teste preliminar foi realizado. O teste foi dividido em duas partes. Primeiramente, carregou-se o reator com aproximadamente 50 g de óleo de soja, sendo em seguida o volume do reator purgado com nitrogênio. Ligaram-se então a agitação, o sistema de aquisição de dados e o aquecimento. O reator foi aquecido da temperatura ambiente à temperatura de 400 °C em cerca de 30 minutos, a qual foi mantida durante cerca de 2,5h.

A pressão gerada pela decomposição térmica do óleo de soja (Figura 4.2) não superou a pressão máxima de operação do reator (cerca de 13,5 MPa). Como a pressão gerada durante o ensaio atingiu um máximo de cerca de 4,5 MPa, foi considerada segura a operação do reator com a adição inicial de 4,5 MPa de hidrogênio. A segunda parte do teste consistiu em uma repetição do teste inicial, com a adição, porém, de 4,5 MPa de hidrogênio após a estabilização da temperatura em 400 °C.

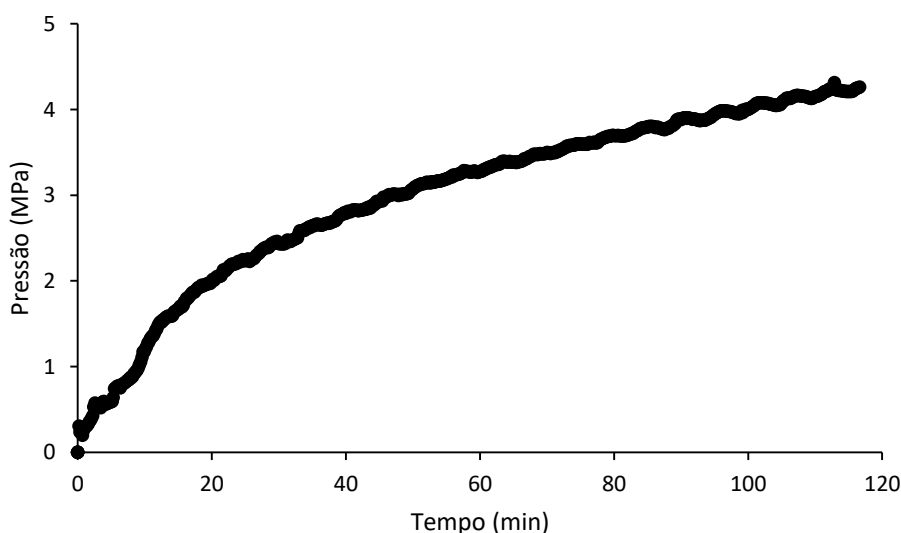


Figura 4.2 - Pressão durante ensaio branco sem hidrogênio.

Verifica-se na Figura 4.3 que a pressão para o teste com a adição de hidrogênio se

comporta de maneira muito similar àquela do teste sem a adição do gás, exibindo um aumento estável durante a duração do teste. O acréscimo total na pressão para o ensaio efetuado com a adição de hidrogênio foi de cerca de 3,5 MPa.

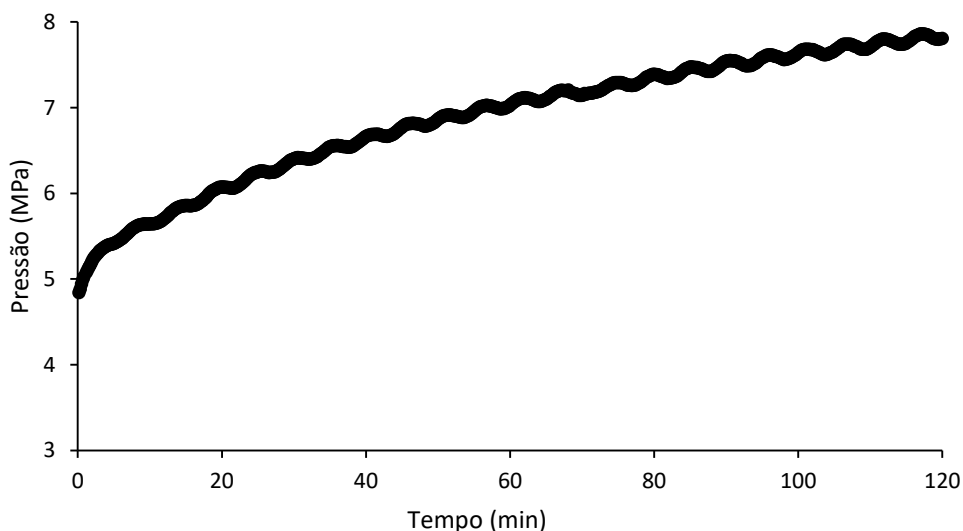


Figura 4.3 - Pressão do teste branco com adição de hidrogênio.

O padrão de “ondas” observado também em ambos os testes é produzido por flutuações de temperatura. Acredita-se que a oscilação de cerca de 5 °C apresentada pelo controle do tipo PID da temperatura do reator afetava a pressão de modo suficiente para que tal oscilação fosse detectada pelo sistema de aquisição de dados.

Devido à razoável margem de segurança entre a pressão exibida durante os testes previamente mencionados e a pressão máxima de operação do reator, julgou-se seguro o teste com catalisador para hidrotratamento. Estabeleceu-se também a medida de segurança de que, caso a pressão superasse 10 MPa, o aquecimento seria desligado e a pressão interna do reator seria aliviada por meio de uma válvula de retirada de amostras gasosas.

Após a confirmação da integridade do reator, iniciaram-se os testes catalíticos. Para determinação de um tempo adequado de reação nos ensaios, efetuou-se um ensaio nas condições previamente especificadas (2% da massa de óleo em catalisador, 50g de óleo por ensaio e 4,5 MPa de H₂) na temperatura de 400 °C. Amostras foram retiradas a cada 30 minutos para acompanhamento da evolução da composição da fase gasosa. As

amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa utilizando um detector do tipo FID.

Nota-se na Figura 4.4 que os picos ficaram bem definidos, com a exceção daqueles com tempo de retenção próximos a 9 minutos e 12 minutos. Os picos de 9 e 12 minutos não serão utilizados na avaliação do catalisador, determinando-se não importante a composição e concentração do composto que os gerou.

A partir de uma mistura de gases padrão, determinou-se que os compostos responsáveis pelos picos Figura 4.4 sejam CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , CH_4 e CO (identificados na figura).

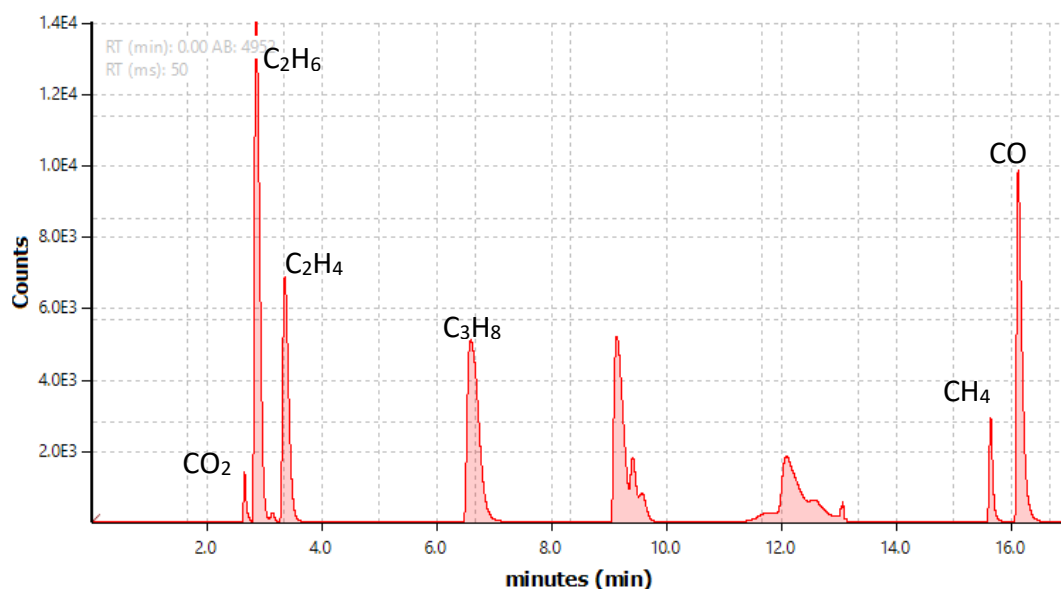


Figura 4.4 - Cromatografia com detector FID de amostra retirada aos 120 minutos de reação.

Observou-se que após 2 h de reação, a taxa de geração dos compostos escolhidos diminuiu consideravelmente, isto é, as suas concentrações, medidas pela área dos picos na cromatografia, deixaram de aumentar. Isto levou a crer que as condições estavam próximas do equilíbrio. A quantidade de hidrogênio, medida a partir de um detector do tipo TCD, diminuiu consideravelmente, levando à conclusão que 2 h seria um tempo ideal para duração dos ensaios.

4.2 Análise fluidodinâmica

Para mitigar o efeito da transferência de massa sobre a velocidade da reação, decidiu-se utilizar uma agitação capaz de promover uma mistura íntima entre as fases gasosa e líquida no interior do reator. Apesar de considerada indesejável em alguns casos, a introdução de bolhas de gás na mistura líquida a partir da formação de vórtice no agitador foi escolhida como meio de promover a transferência de massa entre as fases.

Para determinação de uma velocidade adequada do impelidor do agitador, uma simulação fluidodinâmica foi efetuada no software Ansys Fluent. Os parâmetros para simulação foram escolhidos baseados em trabalhos anteriores e já foram discutidos na seção de materiais e métodos. Escolheu-se arbitrariamente uma rotação de 800 rpm para primeira simulação.

Finda a simulação, gerou-se uma animação em que cores representam a densidade média nas células, sendo as células mais densas coloridas em vermelho. Alguns frames da animação foram escolhidos para mostrar a evolução da formação do vórtice e são exibidos na Figura 4.5. Infelizmente, devido ao elevado poder computacional necessário para geração de tais animações, não foi possível a renderização de uma animação com alta qualidade visual.

Devido à baixa resolução da animação, não foi possível a visualização de bolhas individuais. Além do vórtice gerado, no entanto, nota-se no último frame exibido (Figura 4.5 - 4) que várias zonas de baixa densidade são encontradas misturadas ao líquido, indicando a presença de bolhas e uma íntima mistura entre gás e líquido.

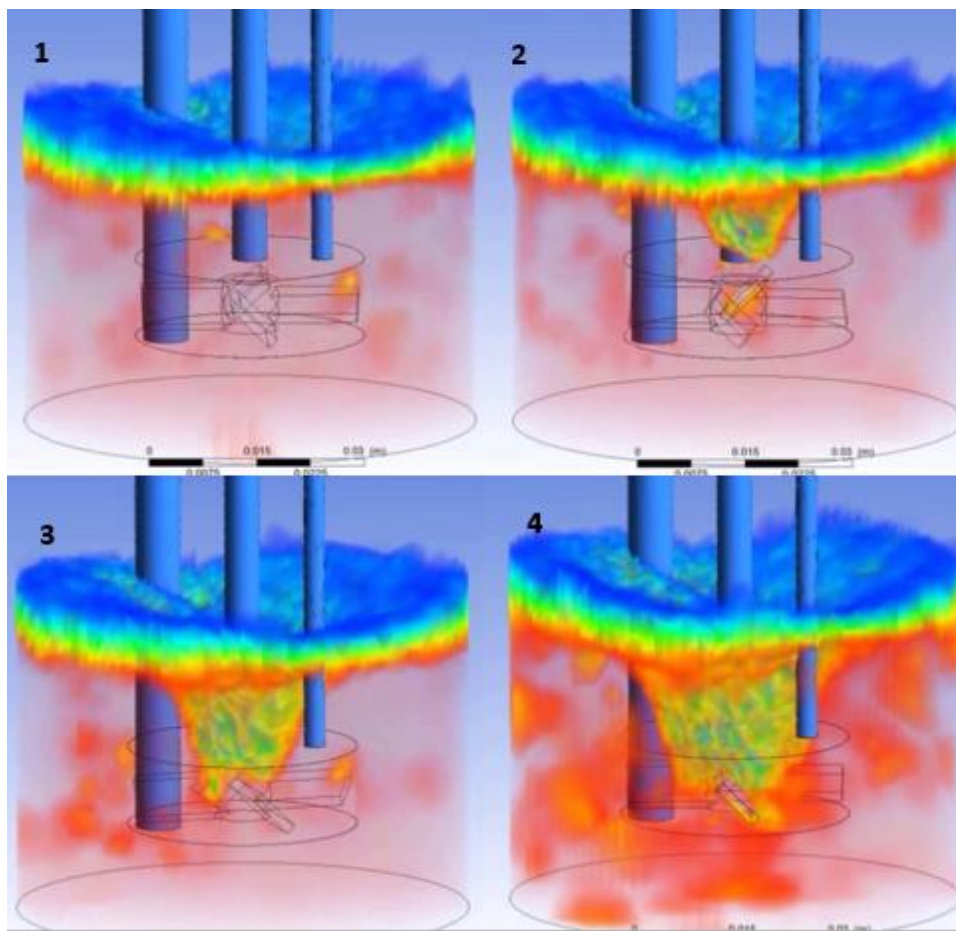


Figura 4.5 Sequência de formação de vórtice na simulação.

A fim de melhor entender os fluxos envolvidos no processo, gerou-se um gráfico mostrando vetores de tamanho proporcional à velocidade do fluxo em cada célula (Figura 4.6). Como esperado, nota-se um perfil de vórtices na fração do reator ocupada por líquido. Nota-se que os vetores na fração ocupada por gases, no entanto, são praticamente inexistentes, indicando fluido de velocidade próxima de zero. A fração gasosa atingiu valores de velocidade superiores a 5 cm.s^{-1} apenas na superfície do líquido, enquanto a fração líquida atingiu velocidades superiores a 70 cm.s^{-1} .

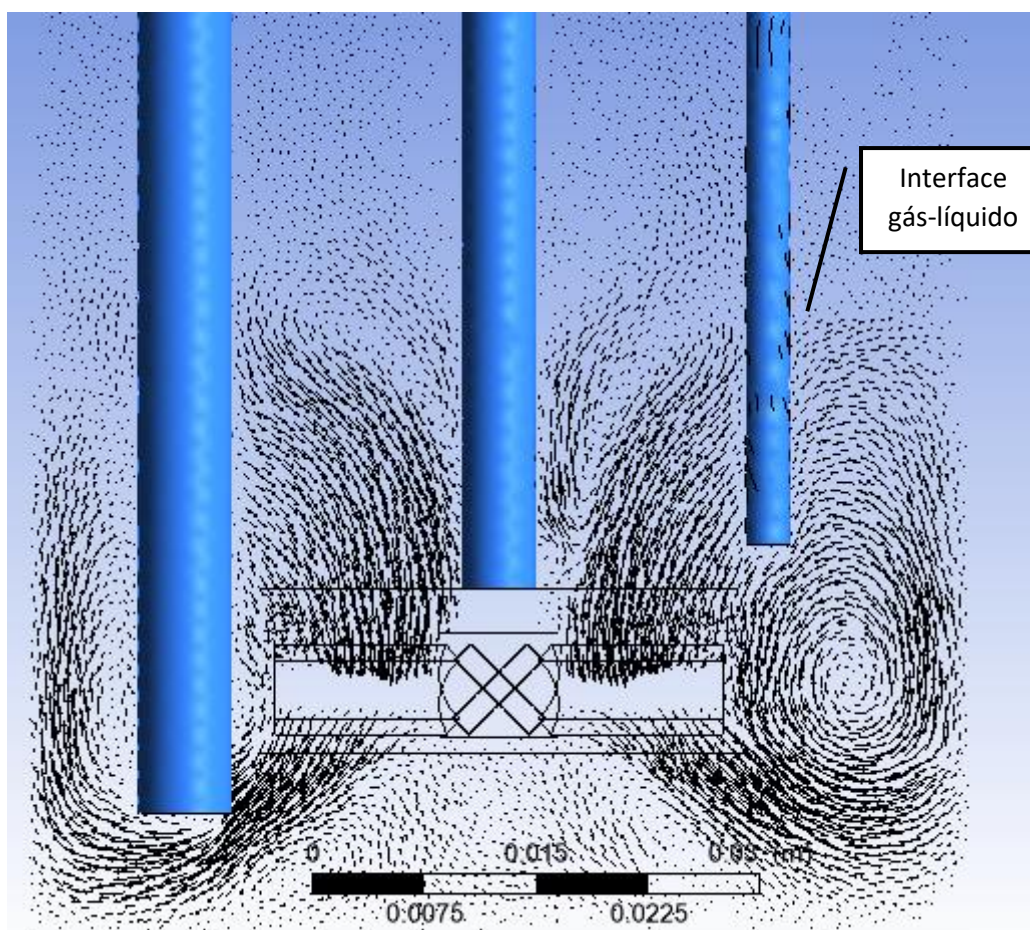


Figura 4.6 - Visualização gráfica da velocidade na forma de vetores.

A baixa velocidade da fase gasosa indicada pela simulação fluidodinâmica sugere que efeitos de convecção natural são mais significativos para tal fase no interior do reator. Uma simulação considerando os efeitos térmicos, mas não de agitação bifásica, foi desenvolvida no software SolidWorks.

A Figura 4.7 mostra que a simulação prevê um gradiente de temperatura elevado para a fase gasosa no interior do reator. Com a condição de contorno de que a temperatura do fluido era de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (673 K) (a temperatura mais alta utilizada nos ensaios), observou-se que algumas regiões do volume ocupado por gás atingiram temperaturas tão baixas quanto $379\text{ }^{\circ}\text{C}$ (652 K), uma diferença de mais de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dos pontos mais quentes.

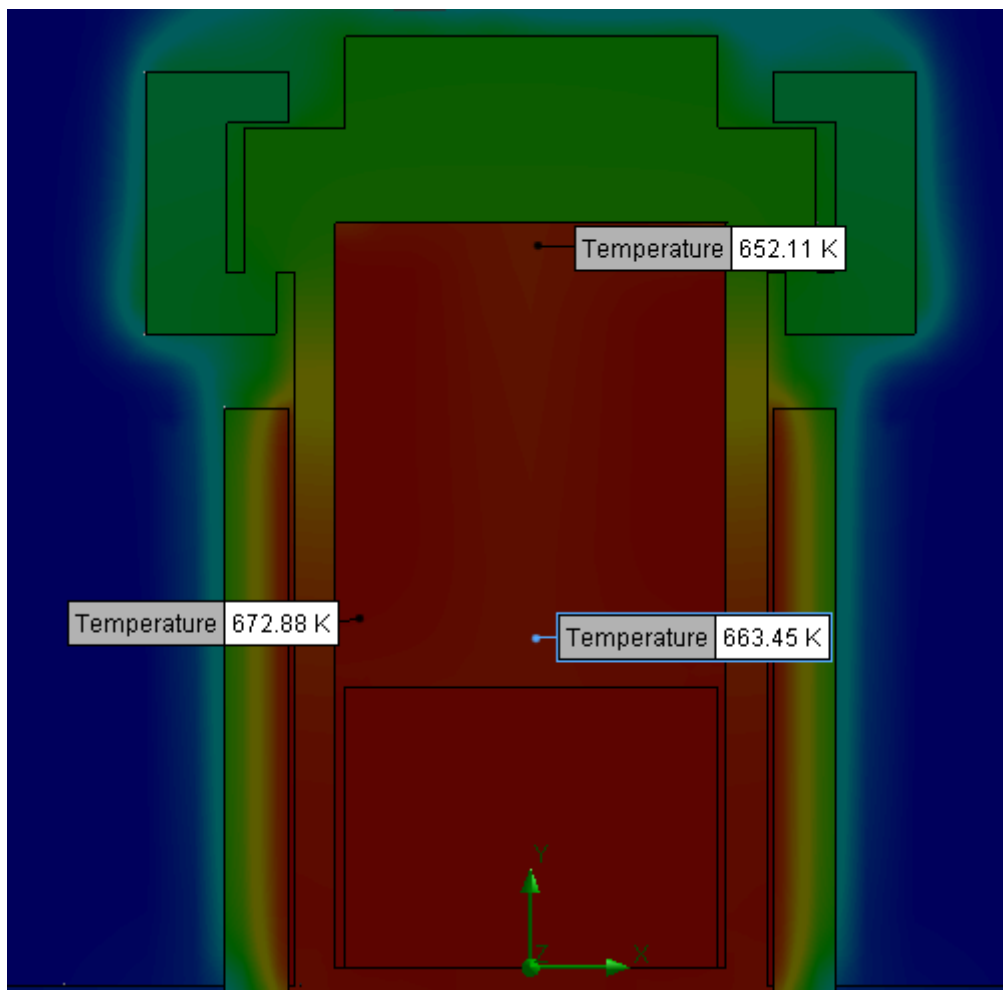


Figura 4.7 - Perfil de temperatura obtido a partir de simulação no software SolidWorks.

A Figura 4.8 revela que a convecção natural causada pelo elevado gradiente de temperatura dentro do reator faz com que o gás atinja velocidades de até 10 cm.s^{-1} , mostrando que a contribuição convectiva é muito mais significativa para a velocidade do gás do que o efeito causado pela agitação do líquido (Figura 4.6).

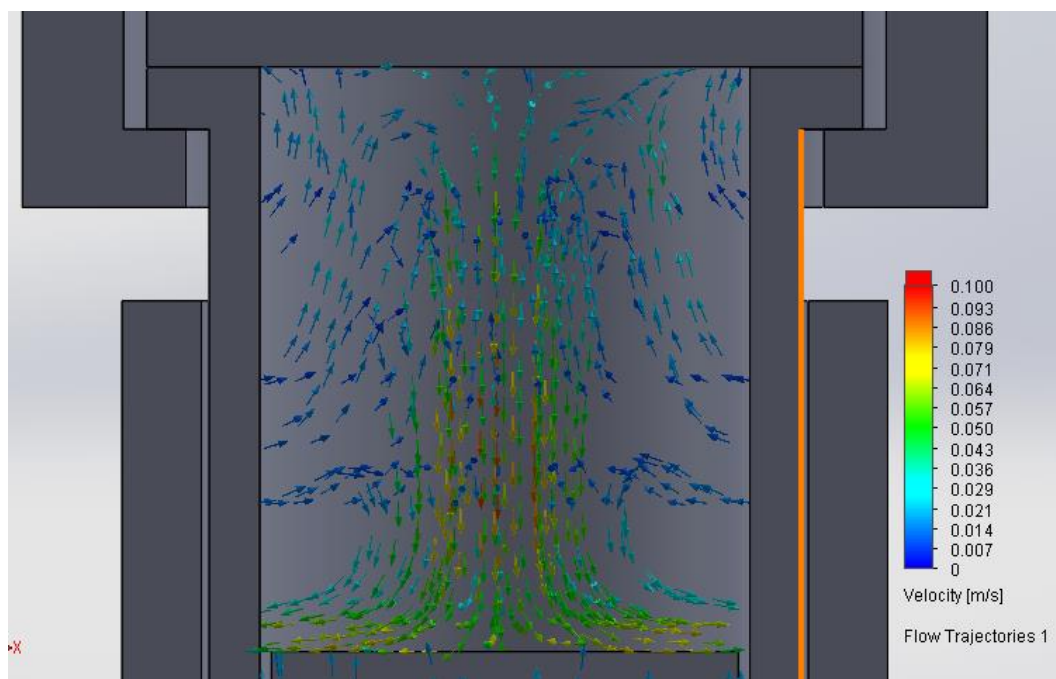


Figura 4.8 - Vetores de velocidade causados pela convecção natural - simulação SolidWorks.

Devido à dificuldade em se retirar medidas no interior do reator, não se pode confirmar os resultados obtidos em tais simulações. As medidas retiradas na parte externa do reator, no entanto, atingiram valores muito próximos aos previstos pela simulação (Tabela 4.1).

4.3 Caracterização do catalisador

A análise de fisiossorção indica uma área específica de 140 m²/g. Há histerese entre a adsorção e a dessorção, característica típica da análise de materiais mesoporosos (Figura 4.9). A distribuição de tamanho de poros foi calculada utilizando-se o método BJH, sendo o gráfico resultante apresentado na Figura 4.10. O catalisador sintetizado possui poros de diâmetro médio de 38 Å, sendo a histerese do tipo IV com loop tipo 2. Tal tipo de *loop* indica um formato de poro difícil de se definir, sendo antigamente atribuído a poros com gargalo estreito, ou formato de “pote de tinta” [78].

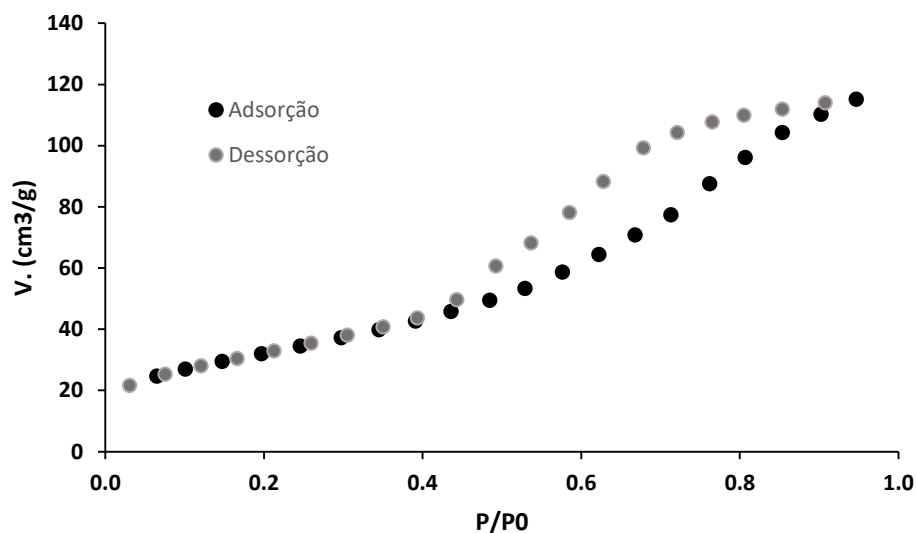


Figura 4.9 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio.

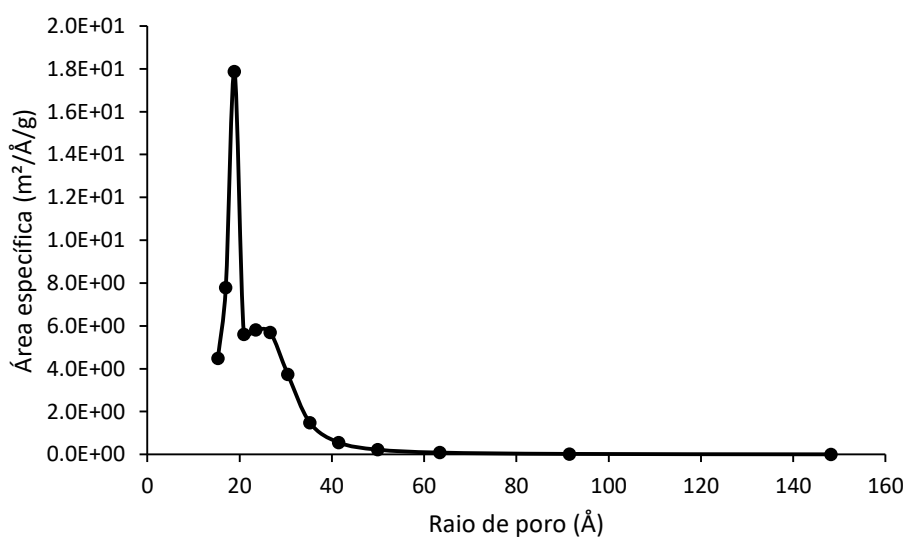


Figura 4.10 - Distribuição de área específica por tamanho de poros.

Os dados obtidos a partir da análise de fluorescência de raios X são apresentados na Tabela 4.2. Os resultados representam uma análise da superfície do catalisador, não correspondendo necessariamente a sua composição “*bulk*”. A presença de níquel e molibdênio na superfície do catalisador confirma que a impregnação dos precursores de tais metais no suporte foi adequada.

Tabela 4.2 – Composição superficial do catalisador normalizada para os componentes de interesse.

Componente	% mássica
Al ₂ O ₃	66.0
Ni	18.7
Mo	15.3

O difratograma obtido por análise de DRX (Figura 4.11) indica a presença de γ -alumina, carbeto de níquel e carbeto de molibdênio [37,60,79–82], comprovando que a metodologia utilizada para carbetação dos óxidos de níquel e molibdênio foi adequada.

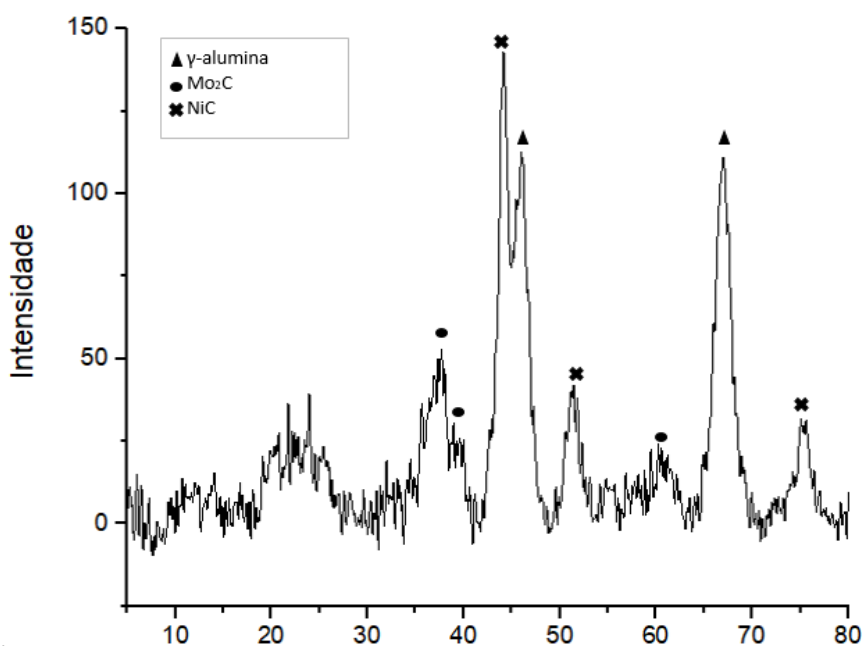


Figura 4.11 - Difratograma de raios X do catalisador pronto.

A micrografia apresentada na Figura 4.12 mostra que o catalisador consiste de partículas aproximadamente esféricas de tamanhos variados com cristalitos distribuídos sobre a superfície.

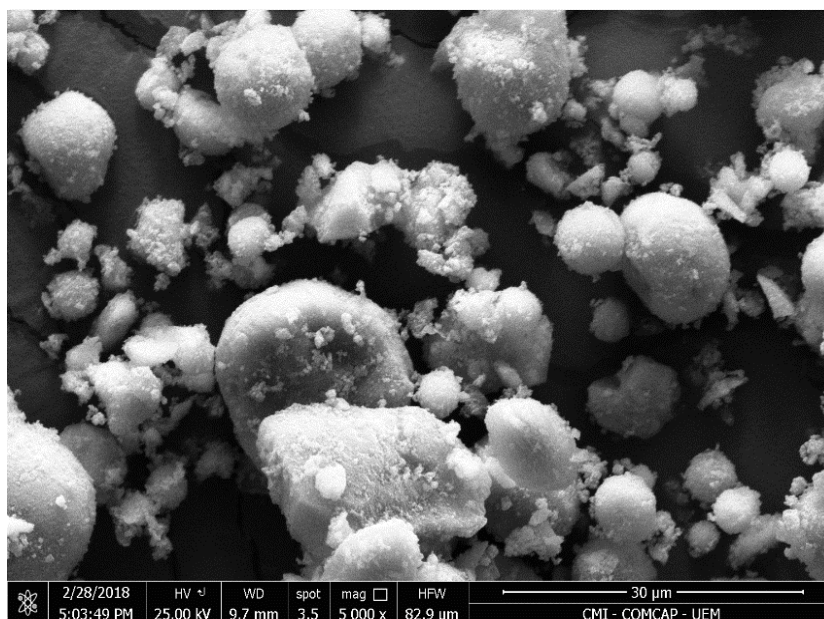


Figura 4.12 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura.

Juntamente com a análise de microscopia eletrônica de varredura, efetuou-se uma espectroscopia de raios X por dispersão (Figura 4.13). A análise confirma a presença dos elementos desejados.

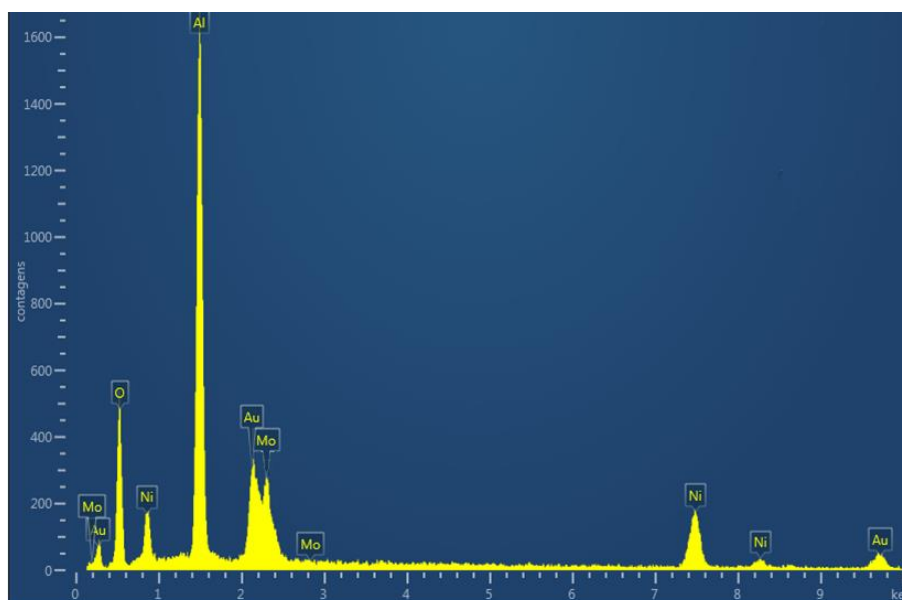


Figura 4.13 - Gráfico obtido da análise de espectroscopia de raios X por dispersão.

A acidez do catalisador foi determinada a partir do método de dessorção de amônia em temperatura programada (DTP NH_3). Com o ajuste de picos gaussianos para

desconvolução do gráfico, a análise indicou a presença de 3 picos de dessorção de amônia (Figura 4.14). Os picos representam sítios com diferentes graus de acidez. Respectivamente, os picos a 225 °C, 316 °C e 450 °C indicam a presença de sítios de baixa, média e alta acidez presentes na amostra.

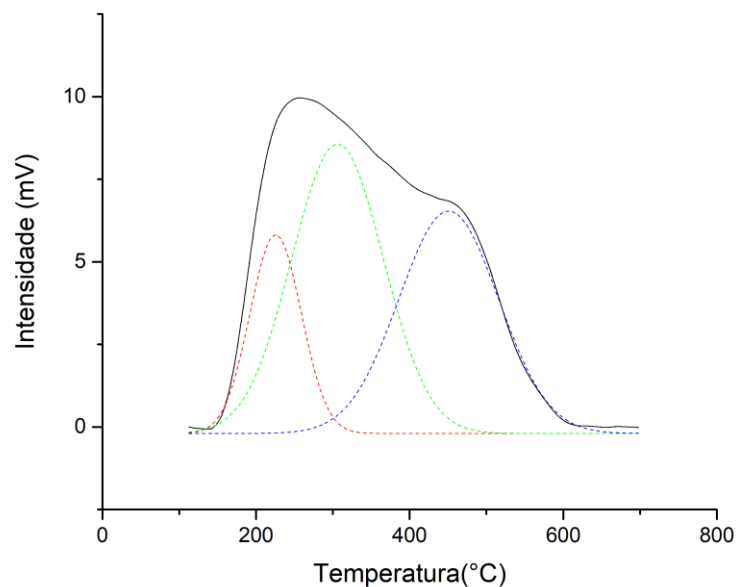


Figura 4.14 - Análise de dessorção de amônia a temperatura programada.

A quantificação dos sítios ácidos é feita tomando-se a área de cada pico multiplicada por um coeficiente anteriormente determinado em uma análise padrão. Na amostra analisada, os picos de baixa acidez, média acidez e alta acidez apresentam respectivamente 0,043 mmol/g, 0,267 mmol/g e 0,071 mmol/g de amônia dessorvida, equivalente à quantidade de sítios ácidos. A acidez total do catalisador é de 0,381 mmol/g. Tal resultado é próximo daquele encontrado na literatura para γ -alumina [83].

A Figura 4.15 traz o resultado da análise de oxidação à temperatura programada (TPO) do catalisador virgem. Nota-se a presença de 3 picos, a 360 °C, 465 °C e 610 °C. O primeiro pico apresenta sinal negativo, indicando um consumo de gás sem a geração de outro. Segundo Freel e Galwey [84], o carbeto de níquel se decompõe em temperaturas acima de 350 °C em seus constituintes elementares. Supõe-se que tal consumo seja proveniente da decomposição térmica do carbeto de níquel a níquel metálico e carbono,

sendo o primeiro oxidado pelo oxigênio presente no gás, gerando óxido de níquel, sem a geração, porém, de quaisquer gases.

Os picos seguintes representam a oxidação do Mo_2C a MoO_3 e CO_2 e a oxidação do carbono presente na amostra, porém não há certeza na sequência de tais reações. O trabalho de Darujati [85] mostra que o carbeto de molibdênio sofre oxidação sob ação de água ou CO_2 em temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o processo oxidativo não aparenta ser influenciado significativamente pelo oxidante (água ou CO_2). Caso tal comportamento também seja verdadeiro para o caso de oxigênio diluído, isto sugere que o pico de oxidação de Mo_2C é aquele com máximo em $610\text{ }^\circ\text{C}$, sendo o pico anterior (com máximo em $465\text{ }^\circ\text{C}$) resultado de oxidação de material carbonáceo.

Após a oxidação, a amostra volta a apresentar a cor esverdeada igual à cor do catalisador pré-carbetação, confirmando a oxidação do carbeto de molibdênio, o qual dá uma coloração marrom escura ao catalisador carbetado.

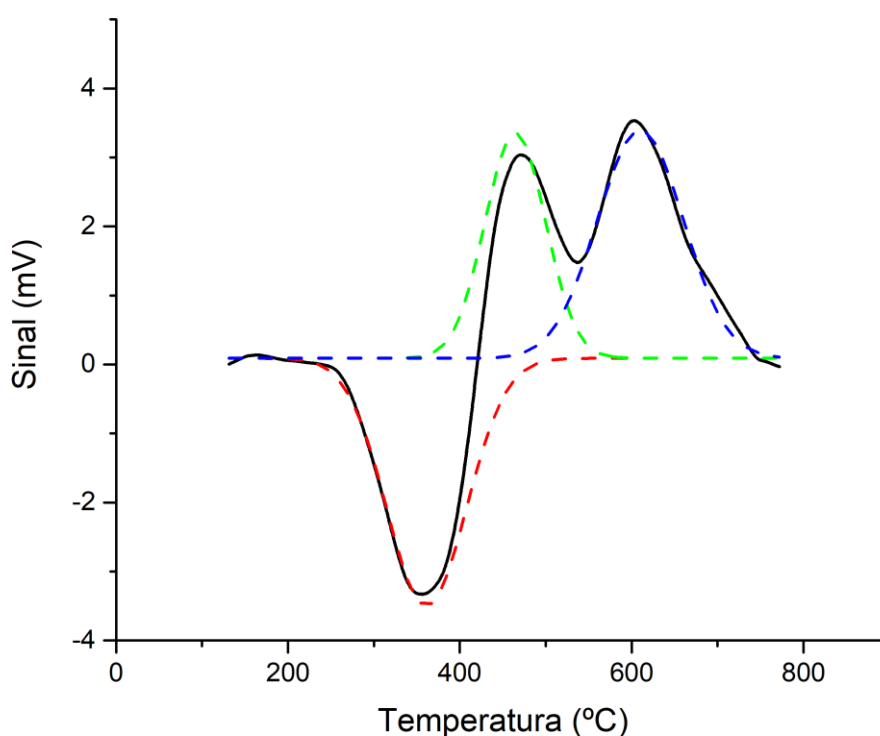


Figura 4.15 - Análise de oxidação em temperatura programada.

4.4 Análise do óleo utilizado

O óleo de soja utilizado foi submetido a uma análise de cromatografia em fase gasosa segundo o mesmo procedimento usado para análise das amostras líquidas retiradas do reator. A partir da análise do cromatograma calculou-se a composição exibida na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Composição do óleo de soja utilizado.

Cadeia (C:D)	Nome comum	Fração (% mássica)
C16:0	Ácido Palmítico	11.13
C18:0	Ácido Esteárico	3.30
C18:1	Ácido oleico	24.79
C18:2	Ácido linoleico	55.66
C18:3	Ácido linolênico	5.12
Saturados		14.43
Insaturados		85.57

Considerando certa variação de fonte para fonte do óleo de soja, o resultado obtido para sua composição concorda com aqueles obtidos por Ceriani et al. [86] e reafirma que o óleo de soja é constituído quase na sua totalidade por radicais contendo 16 ou 18 carbonos, enquadrando suas cadeias constituintes na mesma faixa dos hidrocarbonetos presentes no diesel mineral.

4.5 Análise de produtos

O perfil de pressão interna exibido pelos ensaios foi indicativo de reação, já que os testes na presença de catalisador (Figura 4.18, Figura 4.22 e Figura 4.26) exibiram perfis de pressão muito diferentes daqueles obtidos na ausência de catalisador (Figura 4.17, Figura 4.21 e Figura 4.25).

Os resultados das análises de cromatografia com espectrometria de massas indicaram a presença de diversas substâncias nas amostras analisadas, dentre as quais destacam-se hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos, além de ácidos graxos

saturados e insaturados de diversos tamanhos de cadeia. Traços de álcoois, cetonas e outros compostos também foram identificados, porém não foram analisados de maneira significativa por serem encontrados em quantidades menores e não entrarem no escopo principal (a produção de combustíveis) deste trabalho. **Devido à importância de compostos aromáticos, estes serão analisados à parte dos demais hidrocarbonetos insaturados.**

O aumento na concentração de ácidos graxos saturados durante os ensaios indica a presença de reações paralelas de hidrogenação do óleo. Tais reações diminuem ainda mais a máxima conversão possível, já que utilizam parte do hidrogênio disponível.

Devido à limitada quantidade de hidrogênio disponível em cada ensaio, a conversão geral dos ensaios catalíticos foi baixa. Destaca-se, no entanto, que essa baixa conversão não representa a máxima conversão que o catalisador pode atingir, sendo assim, foi utilizado o parâmetro de produção de hidrocarbonetos como ferramenta substituta à conversão a fim da realização de comparações entre cada condição experimental.

Infelizmente, devido aos métodos de análise, triglicerídeos e ácidos graxos livres são convertidos igualmente em ésteres metílicos [75], não sendo então possível a separação entre triglicerídeos e seus ácidos graxos constituintes. Isto implica que a determinação do grau de craqueamento de triglicerídeos em ácidos que constituem seus radicais não foi possível. Os termos “radical de ácido graxo” ou simplesmente “ácido graxo” foram usados para descrever os ésteres detectados de maneira genérica. Destaca-se que o motivo para tal é que tais ésteres podem ser provenientes tanto de glicerídeos quanto de ácidos graxos livres, não sendo então possível a diferenciação entre radicais de ácido graxo ligados a moléculas de (mono, bi, tri) glicerídeo e ácidos graxos livres.

Com a finalidade da compreensão da composição de produtos formados em diversas condições, mapeou-se a composição da mistura presente no reator em 3 temperaturas (360 °C, 380 °C, 400 °C) com diversas conversões, levantando assim dados para produção de compostos em várias condições de conversão e concentração de reagentes. Para melhor visualização, os resultados foram divididos em relação à temperatura na qual seus respectivos ensaios foram realizados.

Verifica-se na Figura 4.16 que os picos apresentados pelos cromatogramas do produto líquido foram bem definidos, exceto em alguns casos em que, por apresentarem

tempos de retenção muito próximos, a presença de certos isômeros resultou na convolução de seus picos.

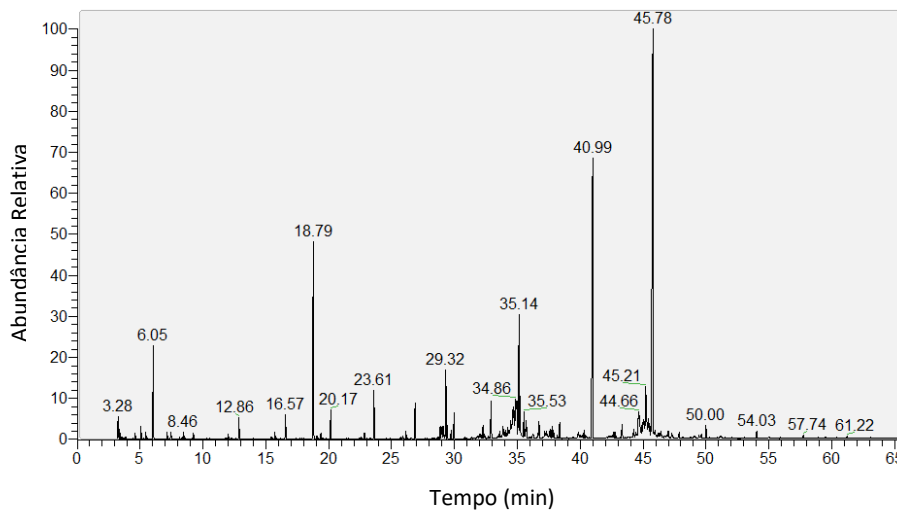


Figura 4.16 - Cromatograma padrão da análise de produtos líquidos.

4.5.1 Considerações e observações iniciais

4.5.1.1 Ensaio a 360 °C

Como comparativo à ação do catalisador, efetuaram-se ensaios nas mesmas condições, porém na ausência de catalisador. Para a temperatura de 360 °C, o baixo aumento da pressão interna exibido pelo ensaio efetuado na ausência de catalisador (Figura 4.17) sugere que a formação de compostos voláteis em tais condições é baixa.

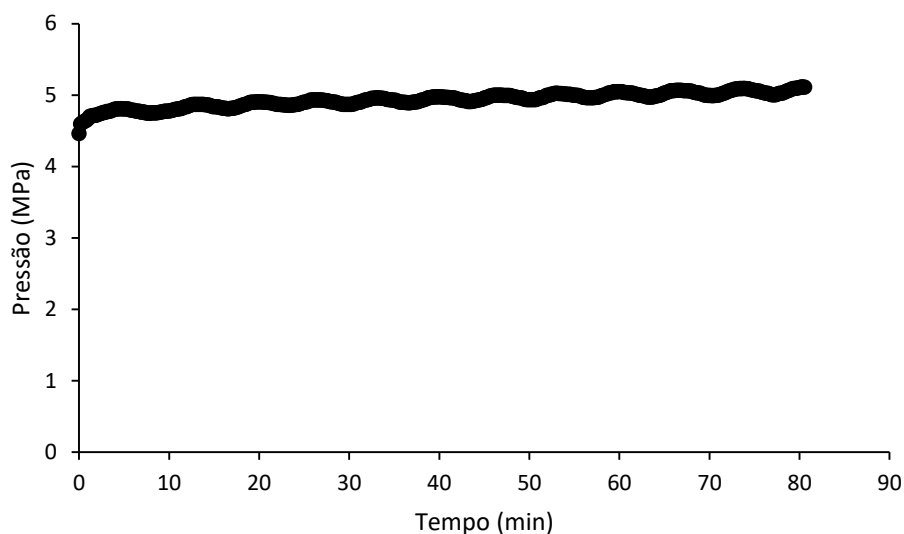


Figura 4.17 - Pressão durante ensaio de craqueamento térmico a 360 °C.

O perfil de pressão interna do reator é próximo do linear, indicando que a velocidade da geração de voláteis não muda durante a duração do ensaio, seguindo o comportamento de uma reação de ordem zero. O sistema de aquisição de dados falhou após 80 minutos de reação. A pressão, no entanto, foi monitorada com um manômetro durante o restante do ensaio, atingindo um valor máximo de 5,3 MPa após 120 minutos do início da reação.

O cromatograma do produto líquido retirado 120 minutos após a adição de hidrogênio (exibido na Tabela 4.4) revela a produção de baixa quantidade de hidrocarbonetos (3,83%), concordando com os resultados de Maher et al. [28].

Tabela 4.4 - Porcentagem mássica de produtos da reação de craqueamento térmico a 360 °C.

n. Carbonos	% hidrocarbonetos	% normalizada	% insaturados	% aromáticos	% ramificados
<7	0.34	8.88	0.34		
7	0.09	2.35	0.04	0.01	0.04
8	0.46	12.01	0.02	0.44	
9	0.12	3.13	0.02	0.09	0.05
10	0.03	0.78	0.02	0.01	
11	0.04	1.04		0.03	0.01
12	0.07	1.83		0.06	0.03
13	0.07	1.83		0.03	0.01
14	0.07	1.83	0.02	0.04	0.02
15	0.32	8.36	0.28		
16	0.14	3.66	0.05		0.02
17	1.29	33.68	0.7	0.12	0.53
18	0.24	6.27		0.04	
19	0.05	1.31	0.05		
20	0.37	9.66	0.04		
>20	0.13	3.39			
<i>Total:</i>	<i>3.83%</i>	<i>100</i>	<i>1.58%</i>	<i>0.87%</i>	<i>0.71%</i>

A similaridade dos resultados com aqueles encontrados na literatura indica que a presença de hidrogênio não afetou de maneira significativa a produção de hidrocarbonetos nas condições estudadas, levando a rendimentos considerados insatisfatórios para produção de combustíveis.

O perfil de pressão para o ensaio catalítico (Figura 4.18), no entanto, se revelou muito diferente daquele do ensaio de craqueamento térmico (Figura 4.17). Uma acentuada queda de pressão inicial indica que, inicialmente, o consumo de gás foi muito maior do que a geração de voláteis. A estabilização da pressão interna do reator após cerca de 90 min implica que a taxa de geração de voláteis e a de consumo de hidrogênio tornaram-se iguais após este período.

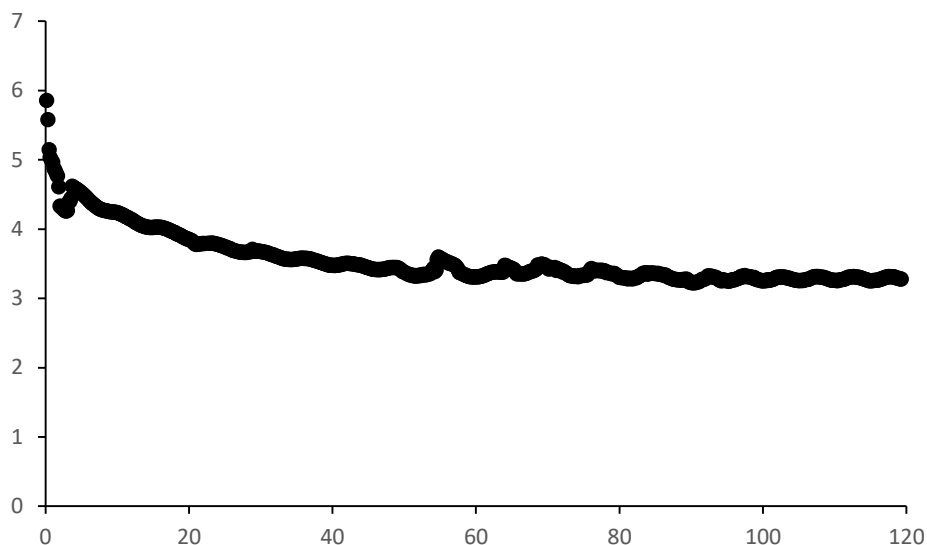


Figura 4.18 - Pressão durante ensaio catalítico a 360 °C.

A concentração total de hidrocarbonetos para o teste com catalisador apresenta um perfil próximo do linear, como pode ser verificado na Figura 4.19. Devido à boa agitação da fase líquida, o reator se comporta como um reator batelada com mistura próxima da ideal, o que implica gradientes desprezíveis de concentração e de temperatura na fase líquida. Sendo assim, infere-se que, como não há variação na taxa de produção de hidrocarbonetos para estas faixas de conversão, a mudança de concentração dos reagentes não afeta a velocidade de reação, sugerindo então uma reação de ordem zero.

No caso do teste com adição de catalisador, amostras foram retiradas no decorrer da reação. Analisando a Figura 4.20 verifica-se uma alta produção de hidrocarbonetos contendo 15 ou 17 átomos de carbono em sua cadeia, porém baixa concentração daqueles cujas cadeias possuem 18 átomos de carbono. A concentração de hidrocarbonetos com mais de 18 átomos ou menos de 15 átomos é baixa, com exceção daqueles possuindo 8 carbonos em suas cadeias, os quais apresentaram concentrações próximas àquelas dos hidrocarbonetos que possuem 15 átomos de carbono.

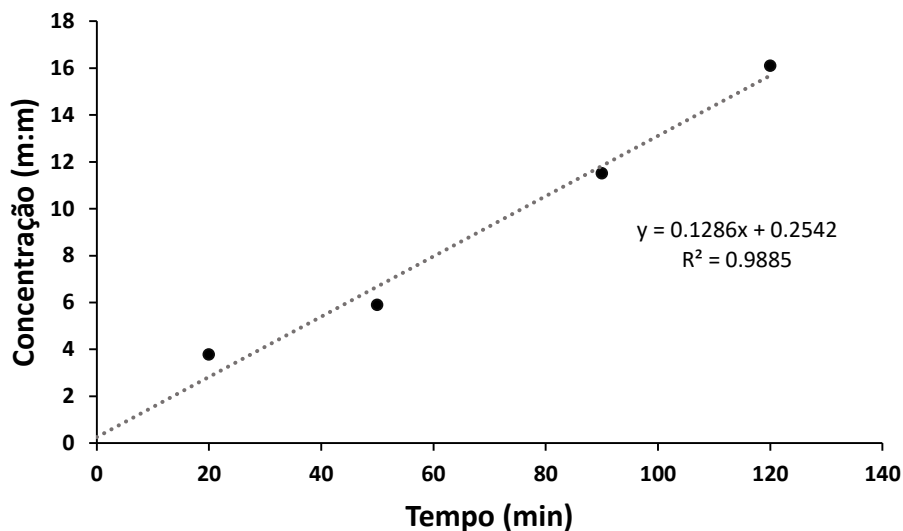


Figura 4.19 - Concentração de hidrocarbonetos para ensaio catalítico a 360 °C.

A alta concentração de hidrocarbonetos de 15 e 17 carbonos quando comparado aos de 18 carbonos (Figura 4.20) mostra que as reações de descarbonilação e descarboxilação são favorecidas em relação às reações de desoxigenação na temperatura de 360 °C. A concentração relativamente alta de hidrocarbonetos contendo 8 átomos de carbono pode ser explicada pela quebra do ácido oleico em ácido nonadecanóico, como verificado por Asomaning et al. [25], o qual foram subsequentemente descarbonilado ou descarboxilado, gerando hidrocarbonetos contendo 8 átomos de carbono.

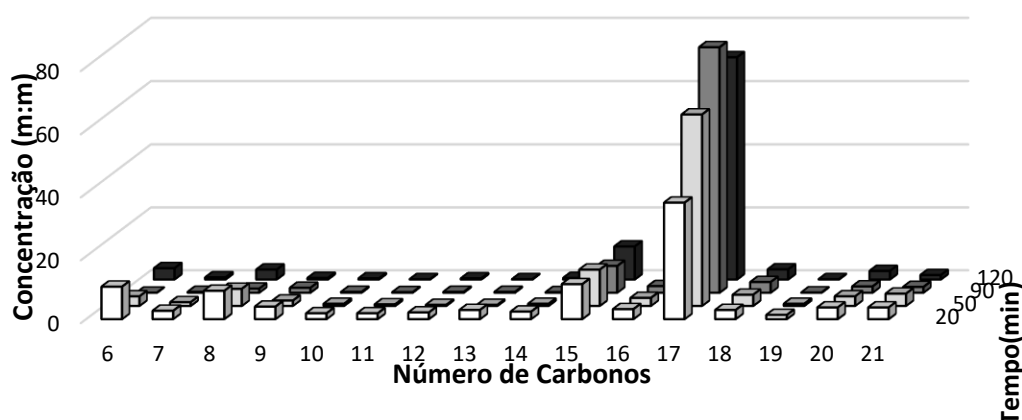


Figura 4.20 – Distribuição normalizada de hidrocarbonetos por tamanho de cadeia para ensaio catalítico a 360 °C.

Verifica-se também um aumento na concentração dos hidrocarbonetos de 17 carbonos até 90 minutos de reação, sendo que a concentração cai ligeiramente para a amostra retirada em 120 minutos (Figura 4.20). Aliada ao fato da estabilização da pressão do reator após 90 minutos, a variação neste comportamento entre 90 min e 120 min é um forte indicativo da diminuição na taxa de reações de hidrotratamento, o que faz com que os efeitos de craqueamento térmico, como a geração de hidrocarbonetos menores, se tornem mais visíveis.

Para melhor averiguar-se as características do combustível gerado, analisou-se a composição do produto líquido em relação a seu grau de aromaticidade, insaturação e ramificação. Os resultados podem ser encontrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Concentrações em porcentagem mássica total e normalizada (entre parênteses) para ensaios conduzidos a 360 °C.

	20 minutos	50 minutos	90 minutos	120 minutos	Craqueamento térmico
Insaturados	1,71 (45,2)	4,34 (73,7)	6,15 (53,4)	8,39 (52,1)	1,58 (41,3)
Aromáticos	0,69 (18,3)	0,65 (11,0)	0,55 (4,8)	0,87 (5,4)	0,87 (22,7)
Ramificados	0,44 (11,6)	0,32 (5,4)	0,21 (1,8)	0,45 (2,8)	0,71 (18,5)
Hidrocarbonetos	3,78	5,89	11,51	16,09	3,83

De maneira geral, a composição em termos de hidrocarbonetos insaturados, aromáticos e ramificados variou durante o ensaio (Tabela 4.5). Os produtos insaturados atingiram um máximo aos 50 minutos, estabilizando em valores próximos a 50% posteriormente, enquanto aromáticos e ramificados exibiram um comportamento de queda em suas concentrações durante a reação. Verifica-se que aparentemente há uma estabilização nas proporções entre tais classes de compostos, indicando que as razões tendem ao equilíbrio com o passar do tempo.

As quantidades de hidrocarbonetos aromáticos e ramificados gerados no ensaio de craqueamento térmico foram proporcionalmente maiores do que aquelas geradas no ensaio com a presença de catalisador, enquanto a quantidade de insaturados foi próxima.

4.5.1.2 Ensaio a 380 °C

A pressão autógena do ensaio a 380 °C (Figura 4.21) exibiu um rápido aumento inicial, até cerca de 20 minutos, após o qual exibiu um aumento aproximadamente constante durante o resto do ensaio, assumindo um comportamento próximo àquele do ensaio a 360 °C (Figura 4.17). Tal comportamento sugere uma elevada produção de voláteis e gases inicialmente, a qual diminui após certo período de tempo, neste ensaio de cerca de 20 minutos.

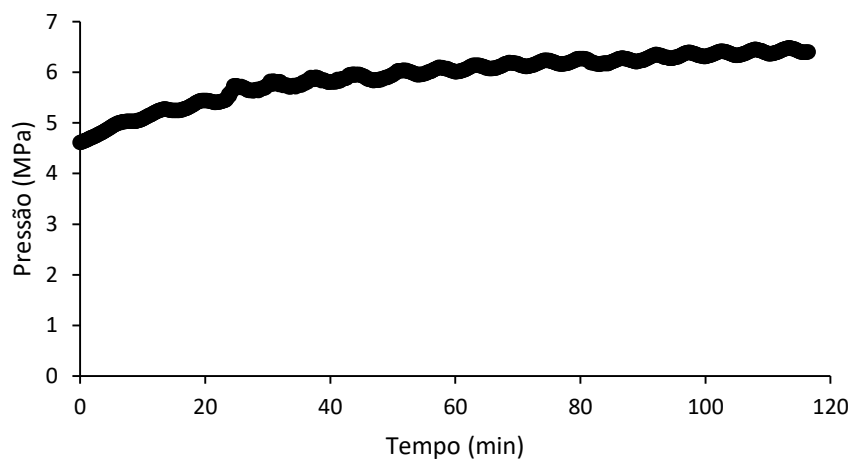


Figura 4.21 - Pressão durante ensaio de craqueamento térmico a 380 °C.

De maneira diferente do ensaio conduzido a 360 °C, a geração de voláteis e gases durante o ensaio a 380 °C foi significativa, mostrando que nesta temperatura os efeitos de craqueamento térmico não são negligenciáveis.

A análise do cromatograma do produto líquido deste ensaio foi resumida na Tabela 4.6. A concentração total de hidrocarbonetos (8,32%) é mais elevada que a 360 °C, em concordância com o aumento na pressão autógena da reação.

Tabela 4.6 - Porcentagem mássica de produtos da reação de craqueamento térmico a 380 °C.

n. Carbonos	% hidrocarbonetos	% normalizada	% insaturados	% aromáticos	% ramificados
<7		0.00			
7	0.62	7.45		0.05	0.48
8	0.71	8.53	0.04	0.67	
9	0.3	3.61	0.03	0.17	0.12
10	0.23	2.76	0.06	0.11	0.02
11	0.16	1.92		0.08	0.04
12	0.34	4.09		0.29	0.18
13	0.79	9.50	0.01	0.25	0.1
14	0.33	3.97	0.06	0.09	0.06
15	1.31	15.75	0.41		
16	0.52	6.25			0.14
17	1.66	19.95	0.5	0.36	0.36
18	0.42	5.05		0.1	
19	0.18	2.16	0.18		
20	0.54	6.49	0.1		
>20	0.21	2.52			
<i>Total:</i>	<i>8.32</i>	<i>100.00</i>	<i>1.39</i>	<i>2.17</i>	<i>1.5</i>

Novamente, a quantidade de hidrocarbonetos produzidos é similar àquela da literatura [28], levando a crer que também nesta temperatura, a presença de hidrogênio não afeta de maneira significativa a produção de hidrocarbonetos.

A pressão no ensaio catalítico a 380 °C (Figura 4.22) comportou-se de maneira diferente daquela do ensaio a 360 °C (Figura 4.18). A acentuada queda de pressão inicial seguida da estabilização exibida pelo ensaio a 360 °C não foi observada, dando lugar a uma ligeira queda inicial, seguida por um ligeiro aumento na pressão durante todo o decorrer do ensaio.

A baixa variação na pressão interna do reator sugere que a taxa de consumo de gás e a geração de voláteis foram equivalentes, levando a crer então que, diferente do resultado observado no ensaio a 360°C, uma quantia maior de voláteis, e portanto de combustíveis, foi gerada por unidade de gás consumida durante o ensaio efetuado a 380 °C.

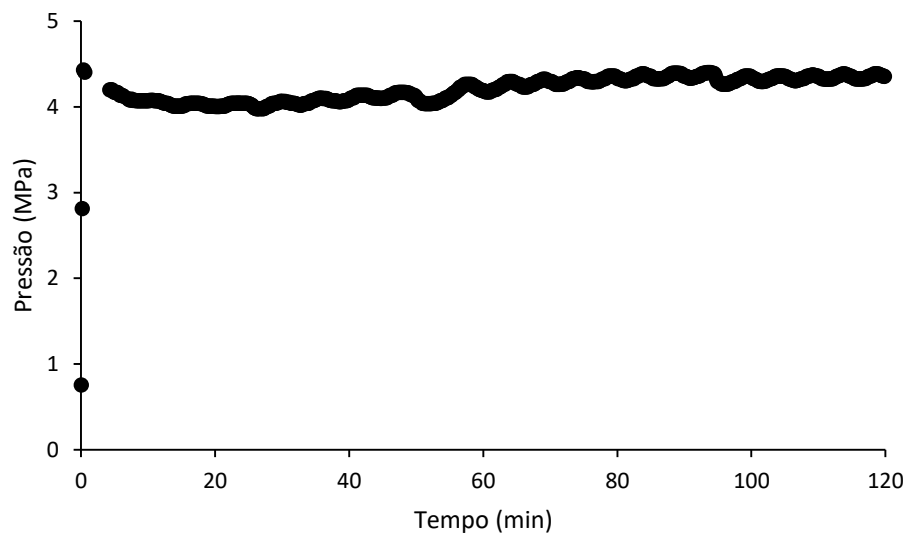


Figura 4.22 - Pressão durante ensaio catalítico a 380 °C.

Os pequenos picos de variação de pressão interna do reator são resultado da coleta de amostras líquidas do reator, as quais invariavelmente acarretavam a perda de uma pequena fração de gás do reator.

Analisando-se a Figura 4.23, conclui-se que a geração de hidrocarbonetos foi muito maior no ensaio efetuado a 380 °C quando comparada àquela do ensaio a 360 °C (Figura 4.19), como esperado a partir da análise da pressão desenvolvida durante os ensaios (Figuras 4.18 e 4.22).

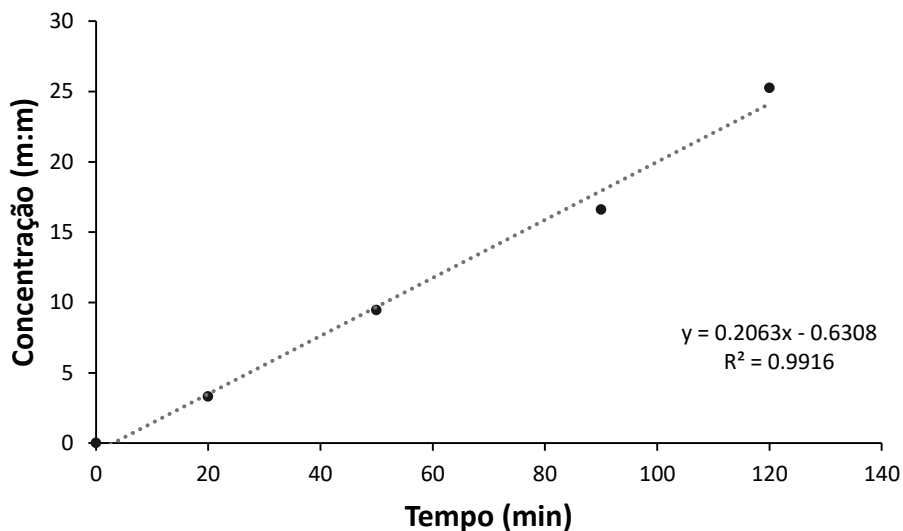


Figura 4.23 - Concentração de hidrocarbonetos para ensaio catalítico a 380 °C.

A concentração de hidrocarbonetos exibiu um perfil próximo do linear durante o ensaio a 380 °C, implicando uma taxa de produção constante. Isto sugere que nesta condição, a taxa de produção de hidrocarbonetos independe de ambas as concentrações de gás e reagentes líquidos (triglicerídeos e ácidos graxos), caracterizando uma reação de ordem global zero.

Observando-se a Figura 4.24, conclui-se que este ensaio, assim como aquele a 360 °C, apresentou altas concentrações de hidrocarbonetos com 15 e 17 átomos de carbono, evidenciando a predominância das reações de descarboxilação e descarbonilação também nesta temperatura.

De modo similar ao ensaio de temperatura mais baixa (Figura 4.20), há uma concentração significativa de hidrocarbonetos cujas cadeias possuem 16 e 18 átomos de carbono, formados pela reação de hidroxidação. A formação de hidrocarbonetos de 7 átomos de carbono também foi verificada neste ensaio.

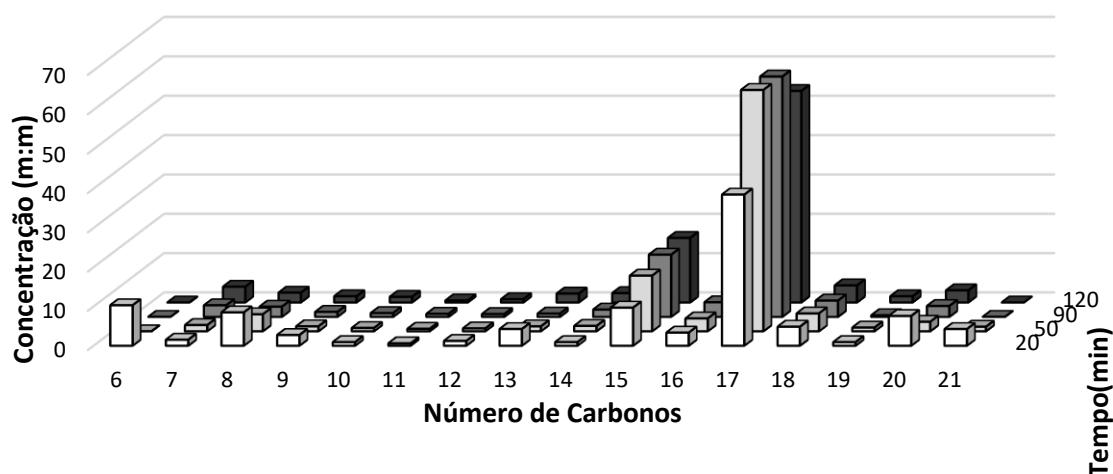


Figura 4.24 - Distribuição normalizada de hidrocarbonetos por tamanho de cadeia para ensaio catalítico a 380 °C.

Nota-se que há pouca variação na distribuição de hidrocarbonetos entre as amostras retiradas em 50 min e 90 min (Figura 4.24). A composição da mistura muda ligeiramente para a amostra retirada em 120 minutos, apresentando um pequeno decréscimo na concentração de hidrocarbonetos de 17 carbonos.

Supõe-se que a maior parte do hidrogênio disponível já tenha sido consumida após 90 minutos de reação, o que pode levar a uma diminuição nas taxas das reações de hidrotratamento, levando a um efeito mais significativo de craqueamento térmico após este período. Nesta temperatura, no entanto, a alteração observada por meio da análise, tanto do comportamento da pressão interna (Figura 4.22) quanto da composição da mistura (Figura 4.24) é muito mais baixa do que aquela observada na reação conduzida a 360 °C (Figura 4.18, Figura 4.20 e Figura 4.19).

Verifica-se na Tabela 4.7 que a distribuição das funções químicas dos hidrocarbonetos gerados é diferente durante o hidrotratamento catalítico em relação ao craqueamento térmico. Na temperatura de 380 °C, o hidrotratamento catalítico leva à geração de quantia muito superior de hidrocarbonetos insaturados, porém quantidades ligeiramente menores de aromáticos e ramificados.

Tabela 4.7 - Concentrações em porcentagem mássica total e normalizada (entre parênteses) para ensaios conduzidos a 380 °C.

	20 minutos	50 minutos	90 minutos	120 minutos	Craqueamento térmico
Insaturados	1,4 (42,4)	4,66 (49,3)	7,73 (46,5)	10,33 (40,91)	1,39 (16,7)
Aromáticos	0,56 (17,0)	1,03 (10,9)	1,71 (10,3)	2,64 (10,45)	2,17 (26,1)
Ramificados	0,23 (7,0)	0,69 (7,3)	1,72 (10,4)	3,08 (12,2)	1,5 (18,02)
Hidrocarbonetos	3,3	9,45	16,61	25,25	8,32

Após 50 minutos na reação de hidrotratamento, a concentração normalizada de aromáticos não muda significativamente, já a concentração de insaturados diminui e a de ramificados aumenta com o tempo, sugerindo que o sistema ainda não alcançou o equilíbrio.

A concentração de aromáticos após 120 minutos do início da reação de hidrotratamento é muito similar àquela encontrada na reação de craqueamento térmico, sugerindo que a formação de compostos aromáticos é consequência apenas das reações de craqueamento térmico, não sendo influenciada significativamente pela presença do catalisador.

A formação de compostos insaturados nesta temperatura foi cerca de 7,5 vezes maior no ensaio com a adição de catalisador em relação ao ensaio puramente pirolítico (de craqueamento térmico). Como óleo de soja é rico em ácidos graxos insaturados (cerca de 85,6% no óleo utilizado), a grande formação de hidrocarbonetos insaturados mostra que as reações contidas no hidrotratamento podem ocorrer sem que o óleo seja previamente saturado, levando à formação de hidrocarbonetos também insaturados.

4.5.1.3 Ensaio a 400 °C

A pressão se comporta de maneira muito similar em todos os ensaios de craqueamento térmico. O ensaio de craqueamento térmico efetuado a 400 °C, porém, exibiu uma etapa de aumento inicial da pressão muito mais curta do que aqueles conduzidos em temperaturas inferiores, atingindo um perfil de aumento mais estável em

cerca de 10 minutos de reação, como pode ser constatado a partir da Figura 4.25.

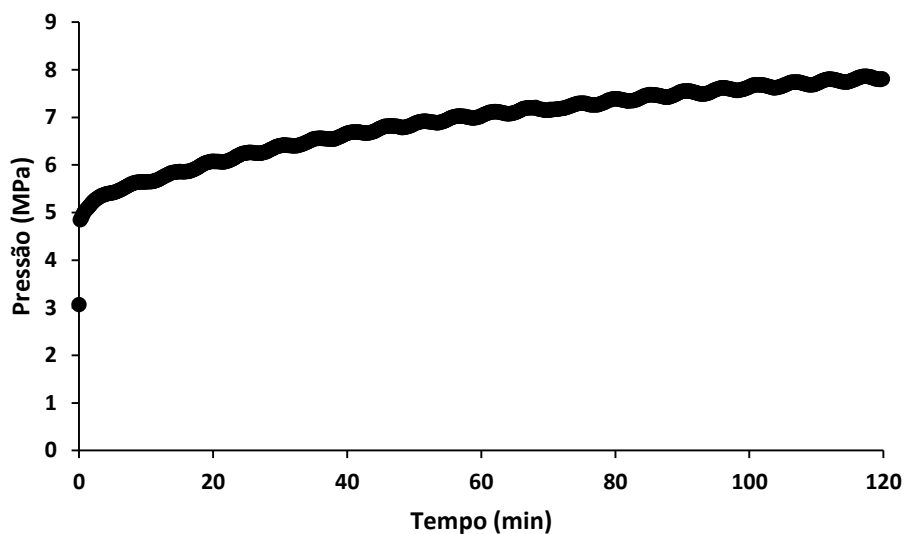


Figura 4.25 - Pressão durante ensaio de craqueamento térmico a 400 °C.

A geração de voláteis foi muito maior na temperatura de 400 °C, fato evidenciado pelo aumento de pressão de cerca de 3 MPa, enquanto o ensaio conduzido a 380 °C apresentou aumento de aproximadamente 1,7 MPa e o ensaio efetuado a 360 °C apresentou aumento de cerca de 0,6 MPa.

O comportamento da pressão durante o ensaio catalítico (Figura 4.26) diverge daquele do ensaio de craqueamento térmico, apresentando-se como um perfil de temperatura inicialmente constante, mostrando ligeiro aumento na pressão interna no período de 60 minutos a 120 minutos. A diferença na pressão inicial e final do ensaio foi de menos de 0,25 MPa, levando à conclusão de que a geração de gases e consumo de hidrogênio se mantêm praticamente equilibrados durante toda a duração do ensaio.

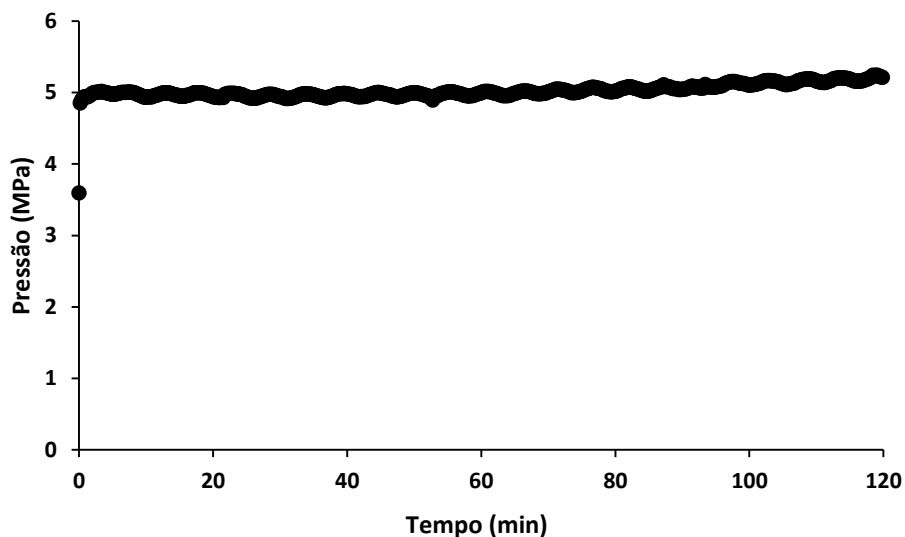


Figura 4.26 - Pressão durante ensaio catalítico a 400 °C.

A geração de hidrocarbonetos pôde ser confirmada a partir da análise dos cromatogramas dos produtos líquidos de reação. Novamente, a concentração de hidrocarbonetos segue uma relação aproximadamente linear com o tempo, como pode ser verificado na Figura 4.27.

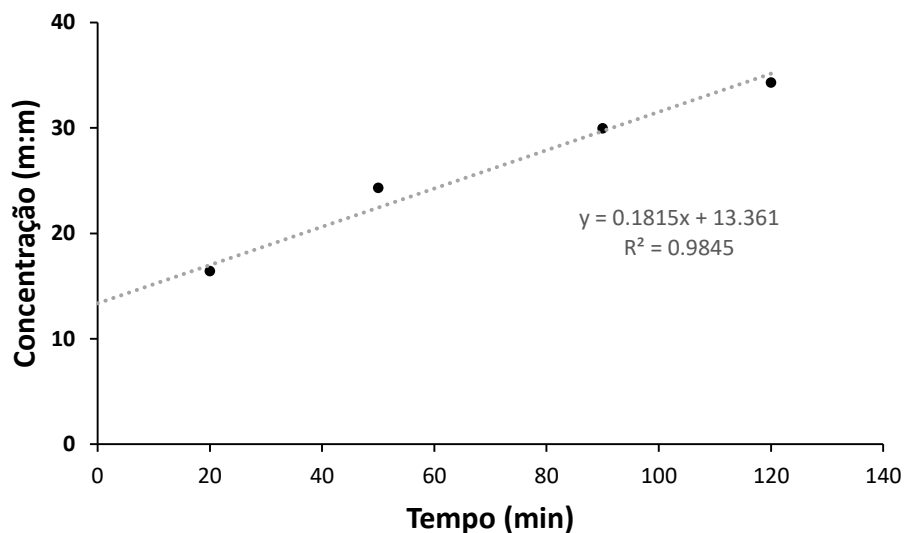


Figura 4.27- Concentração de hidrocarbonetos para ensaio catalítico a 400 °C.

Analisando-se a Tabela 4.8 pode-se constatar que na temperatura de 400 °C o craqueamento térmico gera uma quantidade muito maior de hidrocarbonetos quando

comparada às temperaturas inferiores estudadas (Tabela 4.4 e Tabela 4.6). Nota-se uma grande quantidade de aromáticos produzidos (6,32%), aproximadamente 3 vezes maior do que o produzido na temperatura de 380 °C.

Tabela 4.8 - Porcentagem mássica de produtos da reação de craqueamento térmico a 400 °C.

n. Carbonos	% hidrocarbonetos	% normalizada	% insaturados	% aromáticos	% ramificados
6	1.14	4.21	1.14		
7	1.2	4.43		0.2	0.67
8	2.05	7.57	0.81	1.19	
9	1.83	6.76	0.17	0.89	0.6
10	1.72	6.35	0.26	0.86	0.36
11	0.96	3.55		0.34	0.2
12	1.65	6.09		1.11	0.71
13	2.77	10.23	0.19	1.03	0.28
14	2.21	8.16	0.55	0.59	0.17
15	3.83	14.14	0.68		
16	1.99	7.35			0.52
17	3.72	13.74	0.85	0.11	0.83
18	0.6	2.22			
19	0.33	1.22	0.33		
20	0.89	3.29	0.24		
21	0.19	0.70			
<i>Total:</i>	<i>27.08</i>	<i>100.00</i>	<i>5.22</i>	<i>6.32</i>	<i>4.34</i>

Destaca-se que para todas as temperaturas estudadas, há uma grande quantidade de aromáticos com 8 carbonos gerada durante o craqueamento térmico. A produção de insaturados também foi muito maior no ensaio de craqueamento térmico a 400 °C do que nos outros ensaios de craqueamento térmico. A pequena diferença entre a concentração de hidrocarbonetos gerados nos ensaios catalítico e de craqueamento térmico (Tabela 4.9) leva à conclusão de que, enquanto os efeitos térmicos são praticamente negligenciáveis para a temperatura de 360 °C, estes dominam o processo na temperatura de 400 °C.

Salienta-se que a amostra retirada aos 20 minutos do ensaio efetuado a 400 °C apresenta uma alta concentração de hidrocarbonetos (Figura 4.27) quando comparada às amostras retiradas no mesmo tempo nos outros ensaios (Figura 4.19 e Figura 4.23). Aliado ao fato da taxa de geração média ser próxima àquela dos ensaios efetuados em temperaturas inferiores, isto indica que uma rápida conversão inicial foi responsável pela maior produção de hidrocarbonetos em tal ensaio.

Verifica-se na Figura 4.20 que a grande maioria dos hidrocarbonetos produzidos no ensaio efetuado a 360 °C apresentava 15 ou 17 carbonos em sua cadeia. Considerando o fato de que o óleo de soja apresenta majoritariamente radicais de ácidos graxos de 16 ou 18 carbonos, a concentração muito superior de hidrocarbonetos contendo 15 e 17 carbonos indica que as reações preferenciais neste ensaio são as de hidrodicarbonilação e hidrodicarbonilação, reações estas que resultam em um produto contendo um átomo de carbono a menos em sua cadeia do que o radical de ácido graxo tratado.

A baixa concentração de compostos contendo 16 ou 18 carbonos em sua cadeia sugere que a reação de hidrodeseoxigenação não é favorecida. A hidrodeseoxigenação consome maior quantidade de hidrogênio quando comparada à hidrodicarbonilação e hidrodicarbonilação. Tal fato é vantajoso do ponto de vista econômico para a produção de combustíveis com o processo de hidrotreamento.

A distribuição de tamanho de cadeia do produto gerado durante o ensaio realizado a 380 °C (Figura 4.24) foi muito próxima daquela do ensaio realizado a 360 °C (Figura 4.20), sugerindo que o favorecimento das reações de hidrodicarbonilação e hidrodicarbonilação também persiste em tal temperatura.

A baixa concentração de hidrocarbonetos de cadeia menor nos ensaios a 360 °C e 380 °C (respectivamente, Figuras 4.20 e 4.24) indica que não há craqueamento térmico significativo. O mesmo não pode ser dito, porém, do resultado do ensaio conduzido a 400 °C (Figura 4.28), que apresentou uma distribuição de tamanho de cadeia mais abrangente, apresentando assim a mais baixa seletividade. No entanto, a produção de hidrocarbonetos foi a mais alta. Tais fatos indicam que na temperatura de 400 °C, reações de craqueamento ocorrem em grau muito significativo.

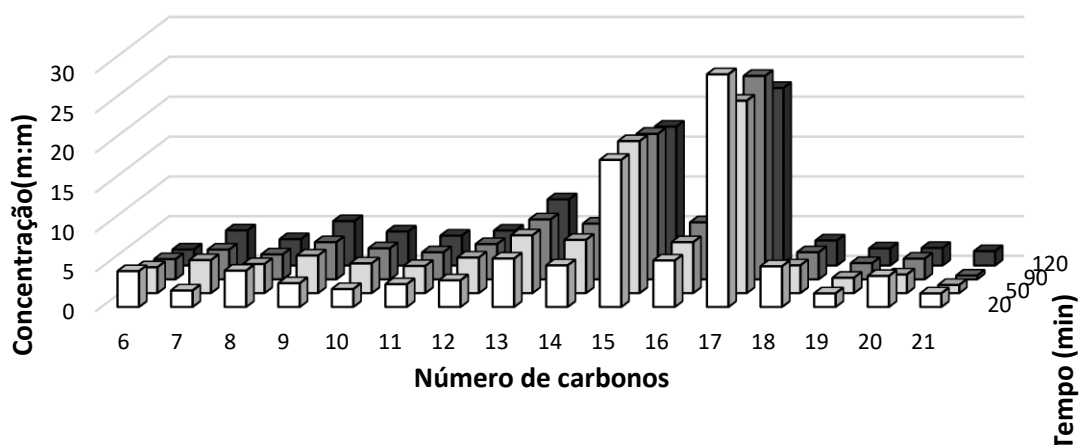


Figura 4.28 - Distribuição normalizada de hidrocarbonetos por tamanho de cadeia para ensaio catalítico a 400 °C.

Os resultados apresentados na Tabela 4.9 revelam que, ao contrário do resultado obtido em outras temperaturas, a distribuição normalizada de concentrações em funções químicas é praticamente igual para os ensaios de craqueamento térmico e hidrotratamento. Nota-se, no entanto, que a distribuição de funções químicas para a amostra retirada aos 20 minutos do ensaio catalítico a 400 °C (Tabela 4.9) é similar àquela exibida pela análise dos outros ensaios catalíticos (Tabela 4.4 e Tabela 4.6). Isto sugere que na temperatura de 400 °C, os efeitos catalíticos foram dominantes nos primeiros 20 minutos, dando lugar a efeitos de craqueamento térmico durante o restante da corrida, o que resultou em produtos finais muito semelhantes para os ensaios de craqueamento térmico e catalítico conduzidos a 400 °C.

Tabela 4.9 - Concentração mássica de funções químicas total e, entre parênteses, normalizada para ensaios a 400 °C.

	20 minutos	50 minutos	90 minutos	120 minutos	Craqueamento térmico
Insaturados	6,98 (42,5)	6,79 (27,9)	7,6 (25,4)	7,3 (21,3)	5,22 (19,3)
Aromáticos	3,58 (21,8)	5,63 (23,2)	6,35 (21,2)	7,4 (21,6)	6,32 (23,3)
Ramificados	2,19 (13,3)	3,3 (13,6)	4,64 (15,5)	5,45 (15,9)	4,34 (16,0)
Hidrocarbonetos	16,41	24,3	29,93	34,3	27,1

Salienta-se que a taxa de produção de hidrocarbonetos para o ensaio a 400 °C (Figura 4.27) não foi maior do que aquelas apresentadas nos outros ensaios. Contudo, a concentração em 20 minutos de reação foi muito maior do que em outros ensaios, indicando uma rápida conversão inicial, seguida de uma queda na taxa de produção.

Adicionalmente, destaca-se que não foram detectadas quantias significativas de moléculas contendo elementos indesejados, tais como enxofre, metais pesados e nitrogênio, reafirmando a possibilidade do uso destes combustíveis em aplicações nobres, além da vantagem ambiental gerada pela diminuição de emissão de compostos poluentes.

Analisando-se a Figura 4.29b, verifica-se que a baixas temperaturas a produção de hidrocarbonetos no processo catalítico é muito superior àquela do craqueamento térmico. No entanto, esta diferença diminui com o aumento da temperatura, atingindo valores próximos para ambas as reações na temperatura de 400 °C. Por sua vez, a análise dos resultados finais (120 minutos) dos ensaios nas temperaturas de 360 °C e 380 °C revela uma seletividade de 8,75 e 8,22, respectivamente, cerca de 4 vezes maiores do que aquela apresentada pelo craqueamento térmico (Figura 4.29a). Tal diferença diminui com o aumento da temperatura, tendendo ao mesmo valor em torno de 400 °C. Destaca-se que foi alcançada uma proporção de cerca 90% de hidrocarbonetos produzidos na faixa do diesel ($C > 12$) para o ensaio efetuado a 360 °C.

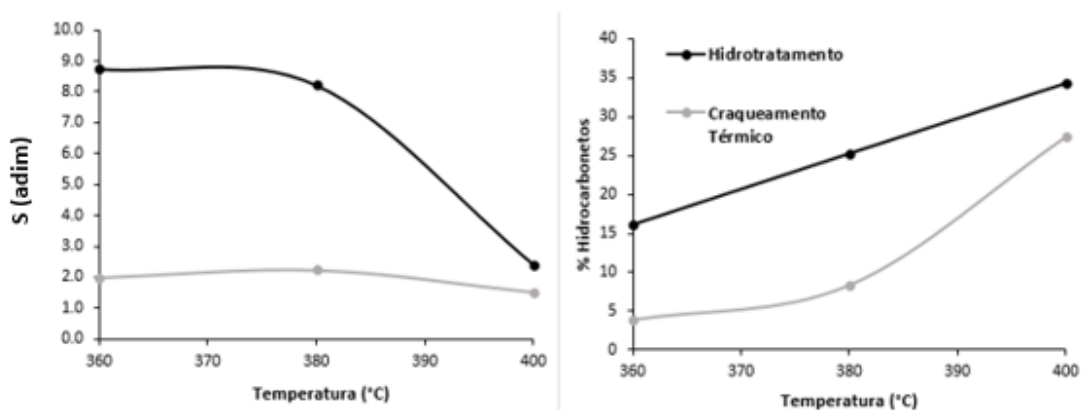


Figura 4.29 – À esquerda, seletividade (a) e à direita, concentração de hidrocarbonetos (b) para a amostra final de cada ensaio.

Os resultados demonstram que a condição ótima, considerando-se um compromisso

entre velocidade e seletividade, está em uma temperatura próxima de 380 °C, visto que em temperaturas maiores, a seletividade do processo cai de maneira significativa, mesmo que a velocidade de produção aumente consideravelmente.

Ambas a seletividade e a fração de hidrocarbonetos produzidos se aproximam para os ensaios catalítico e de craqueamento térmico na temperatura de 400 °C. Isto sugere que, em temperaturas mais elevadas, o craqueamento térmico é o efeito dominante, levando à geração de um produto mais difícil de se processar.

Nota-se a partir da análise da Figura 4.30 que há um grande aumento na seletividade com o passar do tempo nas reações efetuadas a 360 °C e 380 °C, sendo os maiores valores atingidos para tais ensaios de, respectivamente, 16,71 e 9,79. Ambos os ensaios atingiram valores máximos de seletividade após 90 minutos de reação. O ensaio efetuado na temperatura de 400 °C, apesar de exibir uma variação significativa na distribuição de funções químicas produzidas ao longo de sua duração (Tabela 4.9) não mostrou mudança significativa em sua seletividade relativa a tamanho de cadeia durante os 120 minutos de ensaio.

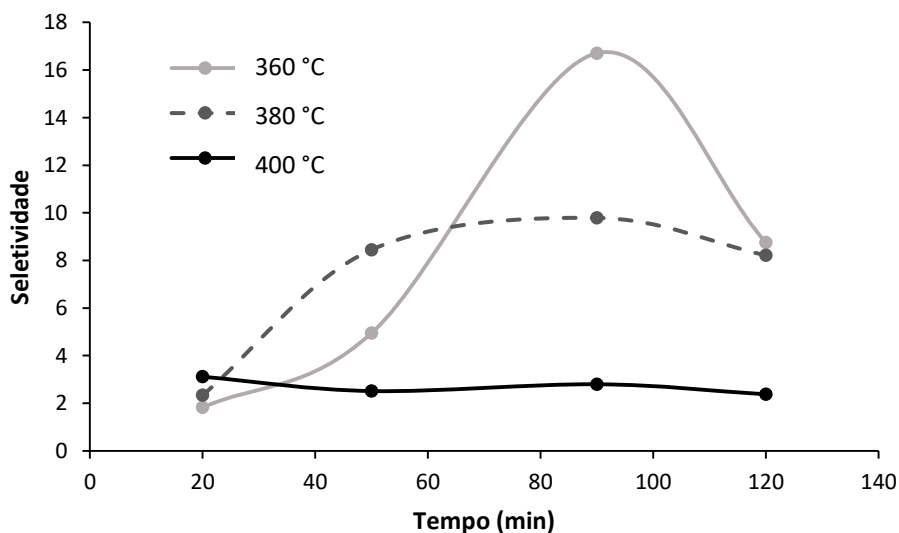


Figura 4.30 - Evolução da seletividade durante os ensaios catalíticos.

Verifica-se que para o ensaio efetuado a 360 °C, há uma queda na seletividade após 90 minutos de reação (Figura 4.30), o que sugere diminuição na concentração de hidrogênio na fase gasosa, havendo também a diminuição das taxas de reação de

hidrotratamento, resultando na queda de seletividade.

A alta seletividade exibida pelo catalisador sugere que matérias primas diferentes, na forma de óleos provenientes de outras fontes ou misturas destes, podem ser utilizadas para gerar combustíveis com propriedades específicas. Óleo de coco, rico em ácidos graxos com cadeias menores, principalmente aqueles contendo 12 e 14 carbonos [87] e azeite de dendê, rico em ácido palmítico (C16)[88], poderiam ser utilizados na geração de um combustível semelhante ao querosene e/ou gasolina com grande seletividade.

4.5.2 Efeito da temperatura na velocidade de desoxigenação

Devido ao comportamento do reator batelada - em que a velocidade de reação é proporcional à taxa de variação da concentração de produtos/reagentes no tempo (equação 11) - é possível estimar a taxa global (envolvendo todas as reações) para produção de hidrocarbonetos e uma velocidade de reação em cada temperatura a partir de um ajuste de reta para concentração de hidrocarbonetos por tempo para os ensaios com adição de catalisador (Figura 4.31).

$$r'_a \propto \frac{dCa}{dt} \quad 11$$

Tratando-se de um reator com catalisador heterogêneo, a velocidade de reação é dada segundo a equação 12. A fração mássica de catalisador por volume pode ser reescrita como uma densidade de catalisador na mistura (equação 13), resultando na equação 14.

$$r'_a = \frac{m_0}{W} \frac{dya}{dt} \quad 12$$

$$\rho_c = \frac{W}{m_0} \quad 13$$

$$r'_a = \frac{1}{\rho_c} \frac{dya}{dt} \quad 14$$

Nas quais:

- r'_a é a velocidade da reação por unidade de massa de catalisador;
- y_a é a fração mássica dos compostos de interesse (hidrocarbonetos);
- m_0 é a massa de reagentes no reator, neste caso sendo considerada igual à massa inicial de óleo.

- W é a massa de catalisador utilizada;
- ρ_c é a razão de massa de catalisador por massa de líquido.

A taxa de produção de hidrocarbonetos pode ser calculada como a variação da composição percentual (obtida a partir de um ajuste de reta, Figura 4.31) da mistura multiplicada pela massa de óleo inicial, como mostrado na equação 15.

$$\frac{dya}{dt} = \frac{d(m_a/m_o)}{dt} \quad 15$$

Portanto, a taxa de produção dos compostos de interesse é o produto entre a variação da fração mássica pela massa inicial de reagentes (eq. 16).

$$m_o \frac{dya}{dt} = \frac{d(m_a)}{dt} \quad 16$$

Devido à proximidade das retas ajustadas e elevado valor do parâmetro R^2 , o comportamento linear parece ser adequado para descrever a concentração de hidrocarbonetos por tempo em todos os ensaios. O comportamento linear parece ser comum a todos os pontos de temperatura e conversão estudados, caracterizando então uma reação de ordem global zero.

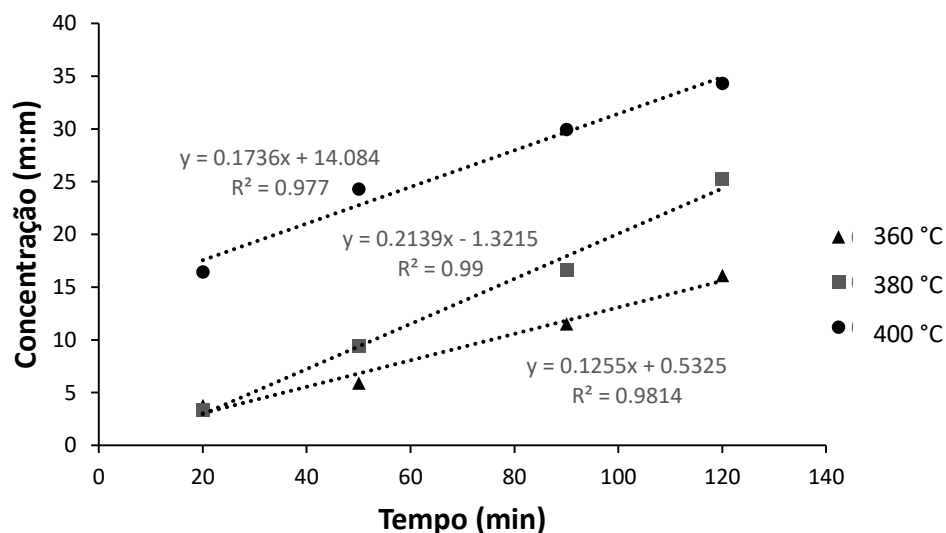


Figura 4.31 Concentração de hidrocarbonetos por tempo para ensaios catalíticos.

Como todos os ensaios catalíticos foram efetuados nas mesmas condições de concentração de catalisador (2% de catalisador em relação à massa de óleo, mais especificamente 1g de catalisador para 50g de óleo), é possível estimar a velocidade de

reação nestes ensaios a partir das equações 14 e 16, nas quais a taxa de variação da concentração por tempo de produtos é igual ao coeficiente angular das retas exibidas na Figura 4.31.

Sendo assim, para as temperaturas de 360 °C, 380 °C e 400 °C obtém-se, respectivamente, as taxas de produção de hidrocarbonetos de 0,063 g/min, 0,107 g/min, e 0,087 g/min e as velocidades de reação, em gramas de hidrocarboneto (g_{HC}) por gramas de catalisador (g_{cat}), de 0,0315 $g_{HC}/(g_{cat} \text{ min})$, 0,0535 $g_{HC}/(g_{cat} \text{ min})$ e 0,0435 $g_{HC}/(g_{cat} \text{ min})$.

Nota-se que a temperatura de 360 °C apresentou, como esperado, a menor velocidade de reação. A temperatura de 400 °C, no entanto, não apresentou a maior velocidade. A maior velocidade de reação foi obtida na temperatura de 380 °C.

Wildschut et al [14] comentam que a maior causa para desativação de catalisadores baseados em sulfetos de NiMo/Al₂O₃ é a formação de coque, que resulta no bloqueio de poros, limitando o acesso aos sítios ativos do catalisador. Gevert e Otterstedt [89] mostram que para um catalisador baseado em sulfeto de CoMo/Al₂O₃ utilizado no hidrotratamento de óleos, a temperatura de mínima deposição de coque no catalisador estava entre 350 °C e 375 °C, com aumento muito significativo na produção de coque na superfície do catalisador na temperatura de 390 °C.

Segundo Gevert e Otterstedt [89], a partir de 370 °C reações térmicas (não catalíticas) começam a produzir coque de maneira significativa. Os autores também observaram que, após um período inicial, a quantidade de coque no catalisador permaneceu constante durante os ensaios efetuados. Tais resultados explicam a inesperada queda na velocidade de reação entre o ensaio efetuado a 380 °C e 400 °C, conforme a Figura 4.31, sugerindo que no caso de 400 °C, a degradação térmica foi alta o suficiente para geração de coque capaz de inibir, mesmo que parcialmente, a ação do catalisador.

O efeito de reações térmicas foi observado também neste trabalho pela análise das reações de craqueamento térmico (Tabela 4.4, Tabela 4.6 e Tabela 4.8), a qual mostra que a produção de compostos aromáticos durante o ensaio efetuado a 400 °C foi 7,3 e 2,9 vezes maior do que nos ensaios efetuados a, respectivamente 360 °C e 380 °C, enquanto para os compostos insaturados a geração foi de aproximadamente 3,5 vezes maior na

temperatura de 400 °C em relação a ambas as outras temperaturas estudadas.

Sendo assim, determinou-se que a reação possui um ponto ótimo de operação segundo a velocidade global de reação e seletividade próximo da temperatura de 380 °C, na qual o catalisador foi capaz de manter altas atividade e seletividade para a desoxigenação dos radicais de ácidos graxos, sem, no entanto, promover reações de craqueamento que levariam à produção de moléculas menores.

4.5.3 Evolução na produção de hidrocarbonetos aromáticos

Segundo Williams e Taylor [26], a formação de aromáticos por efeitos térmicos se dá mediante a desidrogenação de olefinas cíclicas, as quais são inicialmente formadas por reações de Diels-Alder, como mostrado no esquema de reações mostrado por Adebajo e colaboradores [24].

Analisando-se a Tabela 4.10, a Tabela 4.11 e a Tabela 4.12, nota-se que a produção total de aromáticos é muito influenciada pela temperatura do meio. Há uma produção aproximadamente 7,3 vezes maior de aromáticos na temperatura de 400 °C quando comparada à temperatura de 360 °C.

Tabela 4.10 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos aromáticos para ensaio a 360 °C.

Número C	20 min	50 min	90 min	120 min	Ausência de cat.
6					
7	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01
8	0.33	0.31	0.13	0.49	0.44
9	0.1	0.08	0.15	0.05	0.09
10	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
11	0.03	0.01	0.01		0.03
12	0.05		0.01	0.02	0.06
13	0.04	0.01	0.01	0.01	0.03
14	0.02	0.01		0.02	0.04
15					
16					
17	0.05	0.09		0.01	0.12
18	0.03	0.11	0.2	0.23	0.04
19					
20					
21					
Total:	0.69	0.65	0.55	0.87	0.87

Tabela 4.11 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos aromáticos para ensaio a 380 °C.

Número C	20 min	50 min	90 min	120 min	Ausência de cat.
6					
7	0.01	0.02	0.02	0.02	0.05
8	0.27	0.37	0.42	0.44	0.67
9	0.07	0.06	0.08	0.13	0.17
10	0.01	0.02	0.04	0.09	0.11
11	0.02	0.02	0.08	0.04	0.08
12	0.03	0.04	0.08	0.13	0.29
13	0.02	0.02	0.05	0.17	0.25
14		0.04	0.13	0.27	0.09
15					
16					
17	0.09	0.25	0.52	0.9	0.36
18	0.04	0.19	0.29	0.45	0.1
19					
20					
21					
Total:	0.56	1.03	1.71	2.64	2.17

Tabela 4.12 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos aromáticos para ensaio a 400 °C.

Número C	20 min	50 min	90 min	120 min	Ausência de cat.
6					
7	0.07	0.29	0.26	0.36	0.2
8	0.7	0.78	0.8	0.99	1.19
9	0.3	0.53	0.54	0.86	0.89
10	0.16	0.3	0.37	0.49	0.86
11	0.33	0.51	0.56	0.64	0.34
12	0.42	0.8	0.91	0.94	1.11
13	0.42	0.67	0.79	0.94	1.03
14	0.46	0.88	1.06	1.21	0.59
15					
16					
17	0.54	0.6	0.74	0.69	0.11
18	0.18	0.27	0.32	0.28	
19					
20					
21					
Total:	3.58	5.63	6.35	7.4	6.32

Nota-se também que a concentração total de aromáticos nos ensaios catalíticos é parecida com aquela produzida durante os ensaios de craqueamento térmico. A distribuição de tamanho de cadeias, porém, difere. Para a temperatura de 360 °C, com a exceção daqueles contendo 17 ou 18 carbonos, a concentração gerada durante o ensaio de craqueamento térmico e catalítico é praticamente igual. Para a temperatura de 380 °C, a concentração de aromáticos contendo 12, 14, 17 ou 18 carbonos é significativamente diferente daquela do ensaio de craqueamento térmico efetuado à mesma temperatura.

O ensaio efetuado a 400 °C (Tabela 4.12) revelou uma distribuição de tamanhos de cadeia muito mais abrangente, não apresentando tanta diferença entre os ensaios de

craqueamento térmico e catalítico. Apesar da concentração ligeiramente maior para aromáticos produzidos durante os ensaios catalíticos, é possível inferir-se que a maior parte da produção de aromáticos vem de efeitos puramente térmicos.

Tal conclusão é importante, pois sugere que ajustando-se a quantidade de catalisador e a temperatura utilizadas, pode ser possível um controle da quantidade de aromáticos formados durante o hidrotreamento de óleos vegetais, dando origem a um produto com maior concentração de aromáticos quando em temperaturas maiores (como 400 °C) e menor quantidade de catalisador, condições estas que favoreceriam os efeitos térmicos na desoxigenação das moléculas.

4.5.4 Evolução na produção de hidrocarbonetos insaturados

Como já mencionado previamente, hidrocarbonetos aromáticos foram discutidos separadamente de demais insaturados, sendo que a análise apresentada nesta seção não leva em consideração a participação de aromáticos ao mencionar hidrocarbonetos insaturados.

Nota-se pela análise da Tabela 4.13 que, de maneira geral, a produção de hidrocarbonetos insaturados no ensaio a 360 °C é limitada a certos tamanhos de cadeia. Não houve produção significativa de hidrocarbonetos insaturados contendo 7, 11, 12, 13, 18, 21 ou mais carbonos em suas cadeias. Os hidrocarbonetos contendo 17 carbonos em sua cadeia formaram a maior parte dos insaturados produzidos em quaisquer das amostras coletadas em ensaios realizados a 360 °C. Houve também uma limitada produção de hidrocarbonetos contendo 15 carbonos.

Tabela 4.13 – Concentração (%m) de hidrocarbonetos insaturados para ensaio a 360 °C.

Número C	20 min	50 min	90 min	120 min	Ausência de cat.
6	0.39	0.18		0.58	0.34
7		0.02			0.04
8	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
9	0.01		0.03	0.02	0.02
10	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02
11					
12					
13			0.01		
14	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
15	0.42	0.57	0.44	0.7	0.28
16	0.02	0.02	0.01	0.04	0.05
17	0.7	3.41	5.49	6.79	0.7
18					
19	0.05	0.04	0.01	0.02	0.05
20	0.03	0.04	0.1	0.17	0.04
21					
Total:	1.71	4.34	6.15	8.39	1.58

Este fato sugere que a vasta maioria dos compostos insaturados produzidos durante os ensaios realizados a 360 °C são formados em reações de descarboxilação ou descarbonilação de radicais de ácidos graxos insaturados inicialmente presentes no óleo, já que estes são constituídos em sua totalidade por moléculas contendo 18 carbonos.

A baixa concentração de hidrocarbonetos com tamanho de cadeia menor que 15 carbonos indica que efeitos de craqueamento de moléculas são insignificantes nesta temperatura, exceto no caso de hidrocarbonetos de 6 carbonos, cuja presença fortalece a hipótese de que moléculas termicamente sensíveis são responsáveis pela formação de hidrocarbonetos, nos primeiros instantes de reação, por reações de craqueamento térmico.

Também se nota que o ensaio catalítico produziu cerca de 5,3 vezes mais hidrocarbonetos insaturados do que o ensaio de craqueamento puramente térmico, indicando que o catalisador tem grande influência e atividade na produção destes compostos.

Para a temperatura de 380 °C (Tabela 4.14), nota-se também que a grande maioria dos hidrocarbonetos insaturados apresentava 17 carbonos, seguidos por aqueles contendo 15 carbonos, possivelmente provenientes de reações de descarboxilação ou descarbonilação de radicais insaturados.

A ausência de hidrocarbonetos insaturados contendo 18 carbonos em suas cadeias permite concluir que a reação de hidredesoxigenação tem pouca ou nenhuma participação na produção de tais compostos para as temperaturas de 360 °C e 380 °C.

Tabela 4.14 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos insaturados para ensaio a 380 °C.

Número C	20 min	50 min	90 min	120 min	Ausência de cat.
6	0.34				
7		0.04			
8	0.01	0.04	0.01	0.19	0.04
9	0.01	0.02	0.1	0.07	0.03
10	0.01	0.03	0.06	0.14	0.06
11					
12					
13			0.01	0.02	0.01
14	0.02	0.05	0.06	0.14	0.06
15	0.15	0.57	1.18	1.8	0.41
16	0.02	0.03		0.14	
17	0.78	3.71	6.04	6.99	0.5
18					
19	0.03	0.09	0.07	0.4	0.18
20	0.03	0.08	0.2	0.44	0.1
21					
Total:	1.4	4.66	7.73	10.33	1.39

Novamente o catalisador apresentou grande atividade para produção de hidrocarbonetos insaturados, atingindo ao fim da reação uma concentração cerca de 7,3 vezes maior que aquela produzida por um ensaio na ausência de catalisador de mesmas duração e temperatura.

Assim como verificado para a temperatura de 360 °C, a baixa concentração de hidrocarbonetos insaturados de tamanho de cadeia diferente de 15 ou 17 carbonos indica que não há participação significativa de reações de craqueamento, seja do óleo original ou dos hidrocarbonetos resultantes de sua desoxigenação.

Verifica-se a partir da análise da Tabela 4.15 que a temperatura de 400 °C faz com que a reação assuma um comportamento interessante: a concentração total de hidrocarbonetos insaturados não muda de maneira significativa durante o ensaio.

Tabela 4.15 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos insaturados para ensaio a 400 °C.

Número C	20 min	50 min	90 min	120 min	Ausência de cat.
6	0.74	0.79	0.76	0.69	1.14
7	0.09	0.12	0.12	0.15	
8	0.05	0.11	0.14	0.15	0.81
9	0.03	0.13	0.16	0.18	0.17
10	0.17	0.5	0.69	0.98	0.26
11					
12					
13	0.02	0.08	0.11	0.16	0.19
14	0.16	0.27	0.32	0.35	0.55
15	3.04	1.16	1.28	1.23	0.68
16	0.23	0.29	0.35	0.4	
17	2.01	2.64	2.74	1.92	0.85
18					
19	0.28	0.47	0.61	0.74	0.33
20	0.16	0.23	0.32	0.35	0.24
21					
Total:	6.98	6.79	7.6	7.3	5.22

Hidrocarbonetos insaturados contendo 15 carbonos em sua cadeia apresentaram uma queda na concentração no decorrer do ensaio, aqueles contendo 17 ou 6 carbonos exibiram concentrações aproximadamente constantes ou pequenas flutuações, porém os demais hidrocarbonetos insaturados exibiram um aumento em sua concentração durante o ensaio. Nesta temperatura, o catalisador não apresentou atividade tão significativa na produção de hidrocarbonetos insaturados quanto nas temperaturas menores estudadas. Aliado à concentração relativamente alta de hidrocarbonetos com cadeias menores, isto indica que reações de craqueamento térmico são muito significativas e dominam o processo na temperatura de 400 °C.

De maneira curiosa, em nenhuma das temperaturas estudadas foi produzido quantias detectáveis de hidrocarbonetos insaturados contendo 11, 12, 18 ou 21 carbonos em suas cadeias. Tal fato permite concluir que, para qualquer uma das condições estudadas, a reação de hidroxidação não foi responsável por produção significativa de compostos insaturados, os quais seriam detectados na forma de hidrocarbonetos contendo 18 carbonos em sua cadeia, já que todos os radicais insaturados presentes no óleo original possuíam 18 carbonos.

4.5.5 Evolução na produção de saturados

Analisando-se a Tabela 4.16, nota-se que em contraste ao comportamento exibido na produção de insaturados, houve a produção de hidrocarbonetos saturados de 18 carbonos, o octadecano (na forma linear e ramificada). Isto indica que a reação de hidroxidação, responsável pela produção de hidrocarbonetos deste tamanho, ocorre de modo a não apenas hidrogenar completamente a carboxila, mas sim a molécula de ácido graxo como um todo, levando à produção de hidrocarbonetos saturados.

Tabela 4.16 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos saturados para ensaio a 360 °C.

Número C	20 min	50 min	90 min	120 min	Ausência de cat.
6	0	0	0	0	0
7	0.08	0.03	0	0.08	0.04
8	0	0	0	0	0
9	0.04	0.02	0	0.01	0.01
10	0	0	0	0.03	0
11	0.04	0.02	0.01	0.02	0.01
12	0.03	0.02	0.02	0.04	0.01
13	0.07	0.01	0.01	0.01	0.04
14	0.04	0.01	0	0.03	0.01
15	0	0.11	0.54	0.99	0.04
16	0.1	0.13	0.23	0.29	0.09
17	0.65	0.08	3.47	4.54	0.47
18	0.08	0.1	0.19	0.29	0.2
19	0	0	0	0	0
20	0.11	0.14	0.13	0.27	0.33
21	0.14	0.23	0.21	0.23	0.13
Total:	1.38	0.9	4.81	6.83	1.38

Nota-se também a presença majoritária de heptadecanos e pentadecanos, indicando que, assim como no caso dos hidrocarbonetos insaturados, reações de descarboxilação e descarbonilação são responsáveis pela maior parte da produção de hidrocarbonetos saturados. Os hidrocarbonetos saturados podem ser formados tanto pela desoxigenação de ácidos graxos saturados como pela hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados, sendo necessário um estudo mais profundo para a determinação da participação de cada uma das possibilidades na formação destes compostos.

A análise da Tabela 4.17 revela que uma considerável quantia de heptano (cerca de 1%) foi formada durante o ensaio realizado a 380 °C. A formação destes hidrocarbonetos

pode ser explicada por reações de cisão, como mostrado no esquema de Adebajo et al. [24], onde inicialmente um radical de 7 carbonos é formado pela cisão do ácido oleico, sendo que este pode reagir com hidrogênio para formar heptano.

O ensaio efetuado na ausência de catalisador a 380 °C levou à produção de, principalmente, alcanos contendo 7, 13, 15, 16 e 17 carbonos. Assim como o heptano, tridecanos podem ser formados a partir de cisão, porém do ácido linoleico. A cisão deste ácido pode levar à produção de um ácido graxo contendo 14 carbonos, o qual pode então ser desoxigenado mediante descarboxilação ou descarbonilação, gerando um hidrocarboneto de 13 carbonos. Tal fato também explica a menor produção deste hidrocarboneto no ensaio catalítico, já que o catalisador atua na hidrogenação do ácido linoleico, impedindo assim a cisão de tal ácido.

Pentadecanos podem ser formados a partir de descarbonilação ou descarboxilação de ácido palmítico (C16:0), um dos componentes do óleo de soja, enquanto os hexadecanos podem ser formados a partir da hidrodessoxigenação do mesmo ácido. Como esperado, o ensaio catalítico apresentou uma concentração maior de tais compostos, fruto da atividade do catalisador para as reações em questão.

A cisão do ácido oleico forma dois radicais, um alquila e outro contendo um grupo ácido carboxílico, ambos contendo 7 carbonos. Na presença de hidrogênio, estes radicais podem formar heptano e ácido heptanóico. Enquanto há apenas uma rota significativa para formação de heptano a partir do craqueamento térmico (a hidrogenação do radical alquila), na presença de catalisador a hidrodessoxigenação de ácido heptanóico caracteriza outra rota de produção de heptano. Este fato explica a menor concentração de heptano produzida no ensaio de craqueamento térmico.

Tabela 4.17 - Concentração (%m) de hidrocarbonetos saturados para ensaio a 380 °C.

Número C	20 min	50 min	90 min	120 min	Ausência de cat.
6	0	0	0	0	0
7	0.04	0.09	0.47	0.99	0.57
8	0	0	0	0	0
9	0.01	0.04	0.03	0.2	0.1
10	0.01	0.03	0.06	0.13	0.06
11	0	0.04	0.05	0.09	0.08
12	0.01	0.03	0.04	0.08	0.05
13	0.12	0.1	0.08	0.38	0.53
14	0.01	0.04	0.12	0.19	0.18
15	0.17	0.77	1.45	2.35	0.9
16	0.09	0.28	0.62	1.19	0.52
17	0.4	1.84	3.59	5.69	0.8
18	0.12	0.24	0.4	0.65	0.32
19	0	0	0	0	0
20	0.22	0.15	0.26	0.34	0.44
21	0.14	0.11	0	0	0.21
Total:	1.34	3.76	7.17	12.28	4.76

Analisando-se a Tabela 4.18 conclui-se que, assim como esperado os efeitos térmicos são muito mais significantes do que em temperaturas inferiores. Este resultado concorda com aquele obtido por Maher et al. [28] que mostraram que o craqueamento térmico começa a ter efeitos significativos em temperaturas superiores a 390 °C. Com a exceção dos hidrocarbonetos saturados contendo 10, 15 ou 17 carbonos, não houve diferença significativa na produção de hidrocarbonetos saturados entre os ensaios de hidrotratamento catalítico ou na ausência de catalisador.

A produção de pentadecanos e heptadecanos foi maior para o ensaio de hidrotratamento catalítico, evidenciando a atividade do catalisador em reações de

desoxigenação (especialmente descarboxilações e descarbonilações). Os decanos, no entanto, não foram produzidos significativamente durante o ensaio catalítico.

A produção de decanos pode ser explicada a partir da cisão alfa (da insaturação no carbono 12) do ácido linoleico, a qual leva à produção de ácido undecenóico. A hidrogenação e descarbonilação ou descarboxilação deste ácido leva à produção de decanos.

Tabela 4.18- Concentração (%m) de hidrocarbonetos saturados para ensaio a 400 °C.

Número C	20 min	50 min	90 min	120 min	Ausência de cat.
6	0	0	0	0	0
7	0.18	0.6	0.74	1.01	1
8	0	0	0	0	0.05
9	0.16	0.49	0.7	0.88	0.77
10	0.04	0.11	0.11	0	0.6
11	0.14	0.32	0.46	0.65	0.62
12	0.13	0.29	0.42	0.57	0.54
13	0.56	1.02	1.36	1.76	1.55
14	0.24	0.48	0.72	0.93	1.07
15	0	3.49	4.2	4.76	3.15
16	0.73	1.27	1.8	2.16	1.99
17	2.25	2.64	4.17	5.04	2.76
18	0.66	0.58	0.7	0.8	0.6
19	0	0	0	0	0
20	0.48	0.34	0.46	0.41	0.65
21	0.28	0.25	0.14	0.62	0.19
Total:	5.85	11.88	15.98	19.59	15.54

A presença de catalisador foi mais significativa nas temperaturas de 360 °C e 380 °C, nas quais levou à produção de cerca de, respectivamente, 4,9 e 2,6 vezes mais hidrocarbonetos saturados quando comparados aos ensaios efetuados na ausência de catalisador. Os ensaios efetuados a 400 °C revelam que a presença de catalisador levou à

produção de apenas 26% a mais de hidrocarbonetos saturados do que na ausência de catalisador, confirmando que nesta temperatura, efeitos térmicos são muito mais significativos do que efeitos catalíticos na produção de saturados.

4.5.6 Hidrogenação do óleo

Analisando-se a Tabela 4.19, a Tabela 4.20 e a Tabela 4.21 nota-se que os efeitos de modificação de tamanho de cadeia carbônica aumentam juntamente com a temperatura do meio reacional, dando origem a uma quantidade maior de compostos de cadeia modificada na temperatura de 400 °C. A modificação de cadeia, no entanto, tem efeito praticamente insignificante na temperatura de 360 °C.

Adebanjo et al. [24] apresentam um esquema simplificado mostrando que recombinações de hidrocarbonetos a partir de reações de Diels-Alder podem ser responsáveis pela criação de cadeias modificadas. Segundo Yang e colaboradores [23], altas temperaturas favorecem reações de cisão em carbonos α e β , reações estas que podem explicar o aparecimento de ácidos graxos de cadeias menores que aquelas presentes no óleo original. Tais reações de cisão também dão origem aos hidrocarbonetos que podem subsequentemente sofrer reações de Diels-Alder.

A hidrogenação de ácidos graxos e seus radicais também sofre influência da temperatura, porém de forma inversa. Em 20 minutos de reação catalítica, as 3 temperaturas estudadas apresentam concentração similar de cerca de 20% de ácidos e/ou radicais saturados. Aos 120 minutos, porém, há uma clara diferença, com uma influência negativa da temperatura, sendo a maior concentração encontrada na temperatura de 360 °C (59,5%) e a menor encontrada na temperatura de 400 °C (23,7%).

Tal resultado é de grande interesse por mostrar que a baixas temperaturas há um consumo de hidrogênio para hidrogenação de ácidos graxos sem a produção de combustíveis (hidrocarbonetos), confirmando que em temperaturas superiores (380 °C e 400 °C) há uma menor quantidade de hidrogênio usada em reações que não produzem compostos de interesse.

Os compostos insaturados presentes originalmente no óleo constituem grande parte (cerca de 60%) das amostras retiradas aos 20 minutos dos ensaios efetuados a 360 °C e 380 °C, porém a amostra retirada aos 20 minutos da reação efetuada a 400 °C já

apresentava uma concentração relativamente baixa de 25,2%. A também relativamente baixa concentração de saturados (20,8%) indica que os compostos insaturados inicialmente presentes no óleo sofreram processos diferentes da hidrogenação.

A alta concentração de hidrocarbonetos (16,4%, Tabela 4.9) presente na amostra retirada aos 20 minutos do ensaio realizado a 400 °C aliada à também alta concentração de ácidos graxos de cadeia modificada (11,2%) indica que grande parte dos ácidos inicialmente presentes no óleo sofreram cisão durante os primeiros 20 minutos da reação. Este resultado concorda com o descrito por Yang e colaboradores [23] e mostra que reações de cisão são favorecidas a altas temperaturas.

“Outros” representa a composição de compostos diferentes de ácidos graxos e hidrocarbonetos, sendo praticamente em sua totalidade constituídos de álcoois e cetonas. Por não serem considerados produtos de interesse neste trabalho, estes não serão analisados mais a fundo.

Tabela 4.19 - Composição de ácidos graxos para ensaio a 360 °C.

	Saturados	Insaturados	Cadeia modificada	Outros	Não identificados
20 min	26,3	64,5	2,7	1,8	1,0
120 min	59,5	15,4	2,0	5,5	1,5
Ausência de catalisador	24,8	58,4	3,3	6,9	2,8

Tabela 4.20 - Composição de ácidos graxos para ensaio a 380 °C.

	Saturados	Insaturados	Cadeia modificada	Outros	Não identificados
20 min	27,2	58,5	4,2	4,6	1,6
120 min	40,1	11,7	8,3	12,5	2,1
Ausência de catalisador	35,0	26,6	11,6	17,5	1,1

Tabela 4.21 - Composição de ácidos graxos para ensaio a 400 °C.

	Saturados	Insaturados	Cadeia modificada	Outros	Não identificados
20 min	20,8	25,2	11,2	13,2	3,2
120 min	23,7	8,6	13,4	17,3	2,7
Ausência de catalisador	24,6	7,0	16,7	22,4	2,2

De maneira curiosa, os testes realizados na ausência de catalisador mostram uma dependência diferente para a concentração de saturados e a temperatura do ensaio. Enquanto os ensaios realizados a 360 °C e 400 °C (Tabela 4.19 e Tabela 4.21) apresentam concentração de cerca de 25% de radicais de ácidos saturados, na temperatura de 380 °C os radicais saturados atingiram uma concentração de 35%. Tal diferença poderia ser explicada pela ação de reações de hidrogenação não catalítica e craqueamento térmico, o qual pode levar à conversão de ácidos em hidrocarbonetos, diminuindo a quantidade total de ácidos graxos.

Enquanto a hidrogenação não catalítica leva à formação de radicais e/ou ácidos graxos saturados, o craqueamento térmico leva à diminuição da concentração mássica total de ácidos/radicais, diminuindo também a concentração de suas formas saturadas. Isto também pode ser visto ao analisar-se a razão entre ácidos graxos saturados e insaturados. Nota-se na Tabela 4.22 que a razão de radicais de ácidos graxos insaturados e saturados cai com o aumento da temperatura, levando a crer que a taxa de hidrogenações não catalíticas realmente aumenta com um aumento da temperatura.

Tabela 4.22 - Razão entre ácidos/radicais insaturados e saturados para ensaios na ausência de catalisador.

Temperatura	Razão insaturados : saturados
360 °C	2.36
380 °C	0.76
400 °C	0.29

Como esperado, nos ensaios efetuados na ausência de catalisador, a produção de radicais de ácidos graxos com tamanho de cadeia modificada é muito afetada pela temperatura do meio reacional, sendo produzida apenas uma pequena quantidade na temperatura de 360 °C (3,3%), porém uma quantidade muito maior (16,7%) na temperatura de 400 °C.

Os resultados apontam também que a produção de compostos diferentes de ácidos graxos e hidrocarbonetos também é afetada pela temperatura e tempo de reação, atingindo concentrações menores de tais compostos para temperaturas e tempos de reação menores. A presença do catalisador parece inibir ligeiramente a formação destes compostos, vendo que para todas as temperaturas estudadas, durante os 120 minutos de reação catalisada uma menor quantidade dos compostos em questão foi produzida do que quando comparado aos ensaios conduzidos na ausência de catalisador nos mesmos tempo e temperatura. O mecanismo com que a formação destes compostos ocorre não foi objetivo deste trabalho e, portanto, não serão discutidas as possíveis razões para o efeito observado.

4.5.7 Produção de Coque

Como já discutido na seção 4.5.2, a formação de coque é responsável pela desativação do catalisador. Além disso, a temperatura de 380 °C foi escolhida como ponto de análise por apresentar o melhor compromisso entre atividade catalítica e seletividade.

Para avaliar a produção total de coque durante o ensaio catalítico, realizou-se uma análise de oxidação em temperatura programada (TPO) do catalisador usado. Nota-se na Figura 4.32 que o pico de oxidação detectado tem máximo em uma temperatura próxima de 550 °C, sugerindo a presença de coque como principal substância oxidada nesta análise.

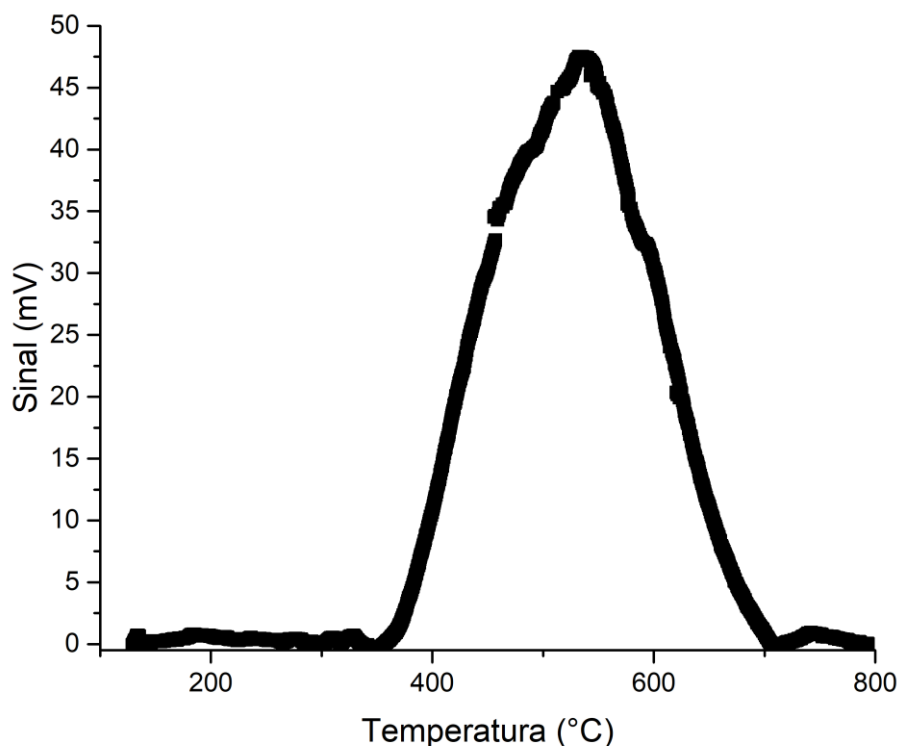


Figura 4.32 - Análise de oxidação em temperatura programada para catalisador usado à temperatura de 380 °C.

A partir da integração numérica da curva de sinal e com conhecimento prévio do fator de resposta do CO₂, foi possível a determinação da quantidade de CO₂ liberado durante a oxidação, sendo esta equivalente a 43 mg de carbono.

A produção de coque é diminuta quando comparada à produção de hidrocarbonetos.

O ensaio catalítico realizado a 380 °C revelou uma concentração final de 25,25% de hidrocarbonetos na fase líquida, isto é, um total de cerca de 12,5g de hidrocarbonetos. Sendo assim, a seletividade para coque (S_c) foi de 0,0034, indicando que a quantidade de coque produzido foi cerca de 0,34% da quantidade total de hidrocarbonetos produzidos.

Segundo Gevert e Otterstedt [89], a produção de coque atinge um patamar após um período inicial da reação. Isto sugere que a seletividade para coque, S_c , diminuiria com o passar do tempo em um processo contínuo, sendo desprezível após um período inicial de produção paralela de coque e hidrocarbonetos.

5 Conclusões

As caracterizações revelam que a impregnação metálica e posterior carbetação do catalisador ocorreram de forma satisfatória. O catalisador apresentou alta atividade e seletividade para o hidrotreamento do óleo de soja visando a produção de hidrocarbonetos similares aos encontrados no diesel mineral.

O produto líquido formado durante o hidrotreamento tem composição dependente da temperatura, apresentando uma produção muito maior de hidrocarbonetos menores no ensaio efetuado a 400 °C do que naqueles efetuados em temperaturas inferiores. A alta seletividade do processo permitiu a obtenção de mais de 90% de hidrocarbonetos produzidos na faixa do diesel para a temperatura de 360 °C.

A estabilidade na produção de hidrocarbonetos em todos os ensaios sugere uma reação de ordem global zero e implica a ausência de desativação significativa do catalisador durante os ensaios efetuados. A produção total de hidrocarbonetos foi máxima no ensaio efetuado a 400 °C, atingindo uma concentração de hidrocarbonetos de 34,3% da massa de produto líquido.

Não foram detectadas quantias significativas de elementos indesejados, como enxofre e metais pesados, no produto líquido. Isto indica que, com pouco tratamento posterior, os hidrocarbonetos formados por este processo poderiam substituir aqueles derivados do petróleo mesmo nas aplicações mais exigentes, como aviação e/ou motores de foguete, onde a presença de tais elementos pode levar ao acúmulo de resíduos sólidos nas câmaras de combustão.

Destaca-se a versatilidade do processo, visto que a geração de diferentes compostos é possível. O mesmo processo poderia ser utilizado para produzir alcanos e aromáticos em temperaturas mais elevadas (400 °C) e compostos insaturados, como olefinas, em temperaturas menores (360 °C). Também é possível a produção de compostos em uma faixa específica de tamanho de cadeia devido à alta seletividade apresentada pelo catalisador.

A alta seletividade exibida pelo catalisador dá a ideia de que hidrocarbonetos específicos poderiam ser produzidos a partir de matérias primas diferentes. Óleo de coco, rico em ácidos graxos com cadeias menores, principalmente aqueles contendo 12 e 14 carbonos e azeite de dendê, rico em ácido palmítico (C16), poderiam ser utilizados na

geração de um combustível semelhante ao querosene e/ou gasolina.

As características destacadas acima, sugerem que o processo estudado seja muito interessante para produção de combustíveis capazes de substituir aqueles derivados do petróleo nas mais diversas aplicações, representando uma alternativa inovadora para obtenção de hidrocarbonetos isentos de contaminantes os quais poderiam ser uma fonte de combustíveis nobres, como aqueles necessários para aviação.

Os softwares foram excelentes ferramentas de simulação, permitindo a obtenção de dados (teóricos) os quais seriam impossíveis de se obter com os equipamentos utilizados no trabalho. Além disso, a partir da simulação CFD, constatou-se o inesperado gradiente de temperatura presente na fase gasosa, que poderia influenciar reações em fase gasosa e fenômenos de transporte.

6 Referências

- [1] Knothe G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Prog Energy Combust Sci* 2010;36:364–73.
- [2] Teixeira EC, Mattiuzi CDP, Feltes S, Wiegand F, Santana ERR. Estimated atmospheric emissions from biodiesel and characterization of pollutants in the metropolitan area of Porto Alegre-RS. *An Acad Bras Cienc* 2012;84:655–67.
- [3] Lima DG, Soares VCD, Ribeiro EB, Carvalho DA, Cardoso ÉCV, Rassi FC, et al. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J Anal Appl Pyrolysis* 2004;71:987–96.
- [4] Ping EW, Wallace R, Pierson J, Fuller TF, Jones CW. Highly dispersed palladium nanoparticles on ultra-porous silica mesocellular foam for the catalytic decarboxylation of stearic acid. *Microporous Mesoporous Mater* 2010;132:174–80.
- [5] Toba M, Abe Y, Kuramochi H, Osako M, Mochizuki T, Yoshimura Y. Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catal Today* 2011;164:533–7.
- [6] Sotelo-Boyas R, Trejo-Zarraga F, Jesus Hernandez-Loyo F de. Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. *Hydrogenation* 2012.
- [7] Mikkonen S. Second-generation renewable diesel offers advantages. *Hydrocarb Process* 2008;87:63–6.
- [8] Dunn RO. Thermal Analysis of Alternative Diesel Fuels from Vegetable Oils. *J Amer Oil Chem Soc* 1999;76:109–15.
- [9] Dorado MP, Ballesteros E, Arnal JM, Gomez J, Gimenez FJL. Testing Waste Olive Oil Methyl Ester as a Fuel in a Diesel Engine. *Energy & Fuels* 2003;17:1560–5.

- [10] Wilson GRI, Edwards T, Corporan E, Freerks RL. Certification of Alternative Aviation Fuels and Blend Components. *Energy & Fuels* 2013;27:962–6.
- [11] Maher KD, Bressler DC. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresour Technol* 2007;98:2351–68.
- [12] Schwab a W, Dykstrab GJ, Selkeo E, Sorensonb SC, Prydeo EH. Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil. *J Am Oil Chem Soc* 1988;65:1781–6.
- [13] Santos JCO, Dantas JP, Souza AG de, Conceição MM da. Thermal Stability of Commercial Edible Oils By Thermogravimetry. *II Congr Bras Plantas Oleagi* 2005;II:624–9.
- [14] Wildschut J, Melián-Cabrera I, Heeres HJ. Catalyst studies on the hydrotreatment of fast pyrolysis oil. *Appl Catal B Environ* 2010;99:298–306.
- [15] Ghosh U, Kulkarni K, A.D.Kulkarni, P.L.Chaudhari. Review – Hydrocracking using Different Catalysts. *Chem Process Eng Res* 2015;34:51–6.
- [16] Gaffney JS, Marley NA. The impacts of combustion emissions on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond. *Atmos Environ* 2009;43:23–36.
- [17] Blakey S, Rye L, Wilson CW. Aviation gas turbine alternative fuels : A review. *Proc Combust Inst* 2011;33:2863–85.
- [18] Kalligeros S, Zannikos F, Stournas S, Lois E, Anastopoulos G, Teas C, et al. An investigation of using biodiesel / marine diesel blends on the performance of a stationary diesel engine. *Biomass Bioenergy* 2003;24:141–9.
- [19] Itthibenchapong V, Srifa A, Kaewmeesri R, Kidkhunthod P, Faungnawakij K. Deoxygenation of palm kernel oil to jet fuel-like hydrocarbons using Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃catalysts. *Energy Convers Manag* 2017;134:188–96.
- [20] Zandonai CH, Yassue-Cordeiro PH, Castellã-Pergher SB, Scaliante MHNO, Fernandes-Machado NRC. Production of petroleum-like synthetic fuel by hydrocracking of crude soybean oil over ZSM5 zeolite - Improvement of catalyst lifetime by ion exchange. *Fuel* 2016;172:228–37.

- [21] Sotelo-boyás R, Liu Y, Minowa T. Production of Green Diesel by Hydrocracking of Canola Oil on Ni-Mo/Al₂O₃ and Pt/zeolitic based catalysts, AIChE Annual Meeting, 2008..
- [22] Sari E.. Green diesel production via catalytic hydrogenation/decarboxylation of triglycerides and fatty acids of vegetable oil and brown grease. Wayne State University Dissertations 2013.
- [23] Yang Y, Wang Q, Zhang X, Wang L, Li G. Hydrotreating of C 18 fatty acids to hydrocarbons on. Fuel Process Technol 2013;116:165–74.
- [24] Adebajo AO, Dalai AK, Bakhshi NN. Production of Diesel-Like Fuel and Other Value-Added Chemicals from Pyrolysis of Animal Fat. Energy & Fuels 2005;19:1735–41.
- [25] Asomaning J, Mussone P, Bressler DC. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. J Anal Appl Pyrolysis 2014;105:1–7. doi:10.1016/j.jaap.2013.09.005.
- [26] Williams PT, Taylor DT. Aromatization of tyre pyrolysis oil to yield polycyclic aromatic hydrocarbons. Fuel 1993;72:1469–74.
- [27] Higman EB, Higman HC, Chortyk OT, Schmeltz I. Studies on the Thermal Degradation of Naturally Occurring Materials. II. Products from the Pyrolysis of Triglycerides at 400°. J Agric Food Chem 1973;21:202–4.
- [28] Maher KD, Kirkwood KM, Gray MR, Bressler DC. Pyrolytic decarboxylation and cracking of stearic acid. Ind Eng Chem Res 2008;47:5328–36.
- [29] Idem RO, Katikaneni SPR, Bakhshi NN. Thermal cracking of canola oil: Reaction products in the presence and absence of steam. Energy and Fuels 1996;10:1150–62.
- [30] Diaz B, Sawhill SJ, Bale DH, Main R, Phillips DC, Korlann S, et al. Hydrodesulfurization over supported monometallic, bimetallic and promoted carbide and nitride catalysts. Catal Today 2003;86:191–209.
- [31] Chen W, Maugé F, Van Gestel J, Nie H, Li D, Long X. Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide

- catalysts. *J Catal* 2013;304:47–62.
- [32] Nagai M., Kabe T. Selectivity of Molybdenum Catalyst in Hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrodeoxygenation: Effect of additives on dibenzothiophene hydrodesulfurization. *J Catal* 1983;449:440–9.
- [33] Colling CW, Thompson LT. The structure and function of supported molybdenum nitride hydrodenitrogenation catalysts. *J Catal* 1994;146:193–203.
- [34] Furimsky E. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Appl Catal A Gen* 2003;240:1–28.
- [35] Korsten H, Hoffmann U. Three-Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle-Bed Reactors. *AIChE J* 1996;42:1350–60.
- [36] Ameen M, Azizan MT, Yusup S, Ramli A, Yasir M. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;80:1072–88.
- [37] Wang H. Biofuels production from hydrotreating of vegetable oil using supported noble metals, and transition metal carbide and nitride. Wayne State University Dissertations, 2012.
- [38] Kaewmeesri R, Srifa A, Itthibenchapong V, Faungnawakij K. Deoxygenation of waste chicken fats to green diesel over Ni/Al₂O₃: Effect of water and free fatty acid content. *Energy and Fuels* 2015;29:833–40.
- [39] Srifa A, Viriya-empikul N, Assabumrungrat S, Faungnawakij K. Catalytic behaviors of Ni/γ-Al₂O₃ and Co/γ-Al₂O₃ during the hydrodeoxygenation of palm oil. *Catal Sci Technol* 2015;5:3693–705.
- [40] Mughal, A. Hydrogenation of Vegetable oil over NiMo-S/γ-Al₂O₃, Pt/b-Zeolite & Pd/C catalysts for Biodiesel Production. Chalmers Univeristy Of Technology, 2011.
- [41] Murata K, Liu Y, Inaba M, Takahara I. Production of synthetic diesel by hydrotreatment of jatropha oils using Pt-Re/H-ZSM-5 catalyst. *Energy and Fuels* 2010;24:2404–9.

- [42] Srifa A, Faungnawakij K, Itthibenchapong V, Assabumrungrat S. Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chem Eng J* 2015;278:249–58.
- [43] Kubicka D, Kaluza L. Applied Catalysis A : General Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni , Mo and NiMo catalysts ~ k Kaluz. *Appl Catal A, Gen* 2010;372:199–208.
- [44] Patel M, Kumar A. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;58:1293–307.
- [45] Idem R, Katikaneni SPR, Bakhshi NN. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals : roles of catalyst acidity , basicity and shape selectivity on product distribution. *Fuel Processing Technology*; 51, 1997; 101-25.
- [46] Twaiq FAA, Mohamad AR, Bhatia S. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. *Fuel Processing Technology*, 2004;85:1283–300.
- [47] Pérot G. Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials — mechanistic aspects related to deep desulfurization. *Catalysis Today*, 2003;86:111–28.
- [48] Twaiq FA, Zabidi NAM, Bhatia S. Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons : Performance of Various Zeolite Catalysts. *Fuel Processing Technology* 1999, 85 :3230–7.
- [49] Wang H, Yan S, Salley SO, Simon Ng KY. Support effects on hydrotreating of soybean oil over NiMo carbide catalyst. *Fuel* 2013;111:81–7.
- [50] Şenol Oİ, Viljava T-R, Krause AOI. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Catal Today* 2005;100:331–5.
- [51] Liu C, Liu J, Zhou G, Tian W, Rong L. A cleaner process for hydrocracking of jatropha oil into green diesel. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2013;44:221–7.

- [52] Monnier J, Sulimma H, Dalai A, Caravaggio G. Hydrodeoxygenation of oleic acid and canola oil over alumina-supported metal nitrides. *Appl Catal A Gen* 2010;382:176–80.
- [53] Heine V. S-d interaction in transition metals. *Phys Rev* 1967;153:673–82.
- [54] Ma Y, Guan G, Hao X, Cao J, Abudula A. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;75:1101–29.
- [55] Boullosa-Eiras S, Lødeng R, Bergem H, Stöcker M, Hannevold L, Blekkan EA. Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts. *Catal Today* 2014;223:44–53.
- [56] Oyama ST, Schlatter JC, Metcalfe JE, Lambert JM. Preparation and characterization of early transition metal carbides and nitrides. *Ind Eng Chem Res* 1988;27:1639–48.
- [57] Araujo CPB, De Souza CP, Maia LMD, Souto MVM, Barbosa CM. On the synthesis of molybdenum carbide with cobalt addition via gas-solid reactions in a CH₄/H₂ atmosphere. *Brazilian J Chem Eng* 2016;33:577–88.
- [58] Wang XH, Zhang MH, Li W, Tao KY. Synthesis and characterization of cobalt-molybdenum bimetallic carbides catalysts. *Catal Today* 2008;131:111–7.
- [59] Lee JS, Oyama ST, Boudart M. Molybdenum Carbide Catalysts. *J Catal* 1987;106:125–33.
- [60] Torre AIR, Banda JAM, García UP, Alvarado DIS, García MAC, Martínez BP. Crystallographic Properties of the Unsupported Ni-Mo Carbides Phases. *Adv Mater Phys Chem* 2013;03:206–8.
- [61] Regmi YN, Leonard BM. General synthesis method for bimetallic carbides of group VIIIA first row transition metals with molybdenum and tungsten. *Chem Mater* 2014;26:2609–16.
- [62] Claridge JB, York APE, Brungs AJ, Green MLH. Study of the temperature-programmed reaction synthesis of early transition metal carbide and nitride

- catalyst materials from oxide precursors. *Chem Mater* 2000;12:132–42.
- [63] Milewska A, Molga EJ. CFD simulation of accidents in industrial batch stirred tank reactors. *Chem Eng Sci* 2007;62:4920–5.
- [64] Santos-moreau V, Brunet-errard L, Rolland M. Numerical CFD simulation of a batch stirred tank reactor with stationary catalytic basket. *Chem Eng J* 2012;207–208:596–606.
- [65] Magnico P, Fongarland P. CFD simulations of two stirred tank reactors with stationary catalytic basket. *Chem Eng Sci* 2006;61:1217–36.
- [66] Huang W, Li K. CFD Simulation of Flows in Stirred Tank Reactors Through Prediction of Momentum Source. *Nucl. React. Therm. Hydraul. Other Appl.*, IntechOpen; 2013.
- [67] Ng K, Fentiman NJ, Lee KC, Yianneskis M. Assessment Of Sliding Mesh Cfd Predictions And Lda Measurements Of The Flow In A Tank Stirred By A Rushton Impeller. *Trans IChemE* 1998;76.
- [68] Brucato A, Ciofalo M, Grisa F, Tocco R. On the simulation of stirred tank reactors via computational fluid dynamics. *Chem Eng Sci* 2000;55:291–302.
- [69] Schmal M. *Catálise Heterogênea*. 1st ed. SYNERGIA; 2011.
- [70] Dietz WA. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. *J Chromatogr Sci* 1967;5:68–71.
- [71] Dedavid BA, Gomes CI, Machado G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre, RS: EDIPUCRS; 2007.
- [72] Nascimento VF, *Técnicas Analíticas Nucleares De Fluorescência De Raios X Por Dispersão De Energia (Ed-Xrf) E Por Reflexão Total (Txrf)*, ESALQ, Departamento de Ciências Exatas; 1999.
- [73] Streltsov C, Wobrauschek P, Kregsamer P. X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Applications. *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, 1999, p. 2478–87.

- [74] Wang XH, Hao HL, Zhang MH, Li W, Tao KY. Synthesis and characterization of molybdenum carbides using propane as carbon source. *J Solid State Chem* 2006;179:538–43.
- [75] Hartman L, Lago RC. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab Pr* 1973;22:475–7.
- [76] Nouredini H, Teoh BC, Clements LD. *Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids*, University of Nebraska, Papers in Biomaterials, 1992.
- [77] Freitas SVD, Silva FA, Pin MM, Lima AS, Coutinho AP. Measurement and Prediction of Densities of Vegetable Oils at Pressures up to 45 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2013.
- [78] Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems 1985;57:603–19.
- [79] Santos PS, Santos HS, Toledo SP. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. *Mater Res* 2000;3:104–14.
- [80] Kiyohara PK, Souza Santos H, Vieira Coelho AC, De Souza Santos P. Structure, surface area and morphology of aluminas from thermal decomposition of $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ crystals. *An Acad Bras Cienc* 2000;72:470–95.
- [81] Sathyaseelan B, Baskaran I, Sivakumar K. Phase Transition Behavior of Nanocrystalline Al_2O_3 Powders. *Soft Nanosci Lett* 2013;03:69–74.
- [82] Xiao T, Hanif A, York APE, Nishizaka Y, Green MLH. Study on the mechanism of partial oxidation of methane to synthesis gas over molybdenum carbide catalyst. *Phys Chem Chem Phys* 2002;4:4549–54.
- [83] Stanislaus A. Effect of Phosphorus on the Acidity of γ -Alumina and on the Thermal Stability of γ -Alumina Supported Nickel-Molybdenum Hydrotreating Catalysts. *Appl Catal* 1988;39:239–53.
- [84] Freel J, Galwey A. Kinetic Study of Nickel Carbide Oxidation, Chemistry Dept., The Queen's University of Belfast., 1967

- [85] Darujati ARS, A. Oxidation Stability and Activity of Bulk, Supported and Promoted Molybdenum Carbide Catalysts for Methane Reforming, Washington State University, Chem. Eng. Dpt. 2005.
- [86] Ceriani R, Paiva FR, Gonc CB, Batista EAC, Meirelles AJA. Densities and Viscosities of Vegetable Oils of Nutritional Value, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, 53:1846–53.
- [87] Dayrit FM, Erin Buenafe OM, Chainani ET, Mitchelle de Vera IS, Ken Dimzon ID, Gonzales EG, et al. Standards for Essential Composition and Quality Factors of Commercial Virgin Coconut Oil and its Differentiation from RBD Coconut Oil and Copra Oil. *Philipp J Sci* 2007;136:119–29.
- [88] Che Man YB, Haryati T, Ghazali HM, Asbi B a. Composition and thermal profile of crude palm oil and its products. *J Am Oil Chem Soc* 1999;76:237–42.
- [89] Gevert BS, Otterstedt J. Upgrading of Directly Liquefied Biomass to Transportation Fuels -- Hydroprocessing, *Biomass* 1987;13:105–15.

7 Anexos

7.1 Código de interface gráfica

```
Option Strict Off
```

```
Imports System.IO.Ports
```

```
Public Class Form1
```

```
    Dim leitura As String
```

```
    Dim count As Integer
```

```
    Dim comPORT As String
```

```
    Dim Tempo As Double
```

```
    Dim Temperatura As Double
```

```
    Dim Sinal As Double
```

```
    Dim fileReader As String
```

```
    'Encontra portas
```

```
    Private Sub Form1_Load(ByVal sender As System.Object, ByVal e As  
System.EventArgs) Handles MyBase.Load
```

```
        'TimerConfig.Enabled = False
```

```
        comPORT = ""
```

```
        For Each sp As String In My.Computer.Ports.SerialPortNames
```

```
            comPort_ComboBox.Items.Add(sp)
```

```
        Next
```

```
    End Sub
```

```
    Private Sub comPort_ComboBox_SelectedIndexChanged(sender As Object, e As  
EventArgs) Handles comPort_ComboBox.SelectedIndexChanged
```

```
        If (comPort_ComboBox.SelectedItem <> "") Then
```

```
            comPORT = comPort_ComboBox.SelectedItem
```

```
        End If
```

```
    End Sub
```

```
    'Conectar
```

```
    Private Sub Connect_BTN_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles  
Connect_BTN.Click
```

```

    If My.Computer.FileSystem.FileExists("C:\TPD\" & arquivo_txt.Text &
".txt") Then
        MsgBox("Nome já em uso.")
    Else
        My.Computer.FileSystem.WriteAllText("C:\TPD\" & arquivo_txt.Text &
".txt", "Tempo Temperatura Sinal
", True)

    If (Connect_BTN.Text = "Conectar") Then
        If (comPORT <> "") Then
            SerialPort1.Close()
            SerialPort1.PortName = comPORT
            SerialPort1.BaudRate = 115200
            SerialPort1.DataBits = 8
            SerialPort1.Parity = Parity.None
            SerialPort1.StopBits = StopBits.One
            SerialPort1.Handshake = Handshake.None
            SerialPort1.Encoding = System.Text.Encoding.Default
            SerialPort1.ReadTimeout = 10000
            SerialPort1.Open()
            Connect_BTN.Text = "Desconectar"
            comPort_ComboBox.Visible = False
            'COMPort_lbl.Visible = False
            'TimerConfig.Enabled = True
        Else
            MsgBox("Select a COM port first")
        End If
    Else
        SerialPort1.Close()
        Connect_BTN.Text = "Conectar"
        'TimerConfig.Enabled = False
        comPort_ComboBox.Visible = True
        'COMPort_lbl.Visible = True
    End If

    Using MyReader As New Microsoft.VisualBasic.
        FileIO.TextFieldParser(
            "C:\TPD\calibracao.txt")
        MyReader.TextFieldType = FileIO.FieldType.Delimited
        MyReader.SetDelimiters(",")
        Dim currentRow As String()
        While Not MyReader.EndOfData
            Dim currentField As String
            Try

```

```

currentRow = MyReader.ReadFields()
Dim c As Integer
For Each currentField In currentRow
    If c = 0 Then
        TPcal_ang_txt.Text = currentField
        c = 1
    ElseIf c = 1 Then
        TPcal_lin_txt.Text = currentField
        c = 2
    ElseIf c = 2 Then
        TCD_cal_a.Text = currentField
        c = 3
    ElseIf c = 3 Then
        TCD_cal_b.Text = currentField
        c = 4
    ElseIf c = 4 Then
        TCD_cal_c.Text = currentField
        c = 5
    ElseIf c = 5 Then
        TCD_cal_d.Text = currentField
        c = 6
    End If
Next
Catch ex As Microsoft.VisualBasic.
    FileIO.MalformedLineException
    MsgBox("Linha " & ex.Message & " do arquivo de calibracao
é inválida e será pulada.")
    End Try
End While
End Using
fileReader = My.Computer.FileSystem.ReadAllText("C:\TPD\" &
arquivo_txt.Text & ".txt")
MsgBox("Entrando na calibração, por favor resetar arduino.")
Timer_calibracao.Enabled = True
End If
End Sub
Function LePorta() As String
    Dim Incoming As String
    Try
        Incoming = SerialPort1.ReadExisting()
        If Incoming Is Nothing Then
            Return "nothing" & vbCrLf

```

```

Else
    Return Incoming
End If
Catch ex As TimeoutException
    Return "Meh."
End Try
End Function

Private Sub Timer1_Tick(sender As Object, e As EventArgs) Handles
Timer_calibracao.Tick
    leitura = LePorta()
    If leitura <> "" Then
        MsgBoxBoard_txt.Text &= leitura
        If Mid(leitura, 1, 5) = "CALIB" Then
            SerialPort1.Write("1")
            MsgBox("Calibração OK?")
            Calib_BTN.Visible = True
            Save_BTN.Visible = True
        End If
        If Mid(leitura, 1, 7) = "OKCALIB" Then
            SerialPort1.Write("1")
            MsgBox("Calibração OK")
            Calib_BTN.Visible = False
            Timer_calibracao.Enabled = False
            Timer_dataq.Enabled = True
        End If
    End If
End Sub

Private Sub Timer_dataq_Tick(sender As Object, e As EventArgs) Handles
Timer_dataq.Tick
    leitura = LePorta()
    If leitura <> "" Then
        If Mid(leitura, 1, 1) = "c" Then
            Tempo = Mid(leitura, 2, (leitura.IndexOf("T") - 1)) / 1000
            Temperatura = Mid(leitura, (leitura.IndexOf("T") + 2),
(leitura.IndexOf("S") - leitura.IndexOf("T") - 1))
            Sinal = Mid(leitura, (leitura.IndexOf("S") + 2), (Len(leitura) -
leitura.IndexOf("S") - 1))
        End If
        MsgBoxBoard_txt.Text = leitura
    End If
End Sub

```

```

        My.Computer.FileSystem.WriteAllText("C:\TPD\" & arquivo_txt.Text &
        ".txt", (Tempo & " " & Temperatura & " " & Sinal & "
        "), True)
        Grafico.Series(0).Points.AddXY(Tempo, Sinal)
        Grafico2.Series(0).Points.AddXY(Temperatura, Sinal)
    End If
End Sub

Private Sub Calib_BTN_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles
Calib_BTN.Click
    SerialPort1.WriteLine(TPcal_ang_txt.Text)
    SerialPort1.WriteLine(TPcal_lin_txt.Text)
    SerialPort1.WriteLine(TCD_cal_a.Text)
    SerialPort1.WriteLine(TCD_cal_b.Text)
    SerialPort1.WriteLine(TCD_cal_c.Text)
    SerialPort1.Write(TCD_cal_d.Text)
    Calib_BTN.Visible = False
    MudaGraf_BTN.Visible = True
End Sub

Private Sub Save_BTN_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles
Save_BTN.Click
    My.Computer.FileSystem.DeleteFile("C:\TPD\calibracao.txt",
Microsoft.VisualBasic.FileIO.UIOption.AllDialogs,
Microsoft.VisualBasic.FileIO.RecycleOption.SendToRecycleBin)
    My.Computer.FileSystem.WriteAllText("C:\TPD\calibracao.txt",
(TPcal_ang_txt.Text & "," & TPcal_lin_txt.Text & "," & TCD_cal_a.Text & "," &
TCD_cal_b.Text & "," & TCD_cal_c.Text & "," & TCD_cal_d.Text), True)
    Save_BTN.Visible = False
End Sub

Private Sub MudaGraf_BTN_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles
MudaGraf_BTN.Click
    If Grafico.Visible = True Then
        Grafico.Visible = False
        Grafico2.Visible = True
        MudaGraf_BTN.Text = "Graf. 1"
    Else
        Grafico.Visible = True
        Grafico2.Visible = False
        MudaGraf_BTN.Text = "Graf. 2"
    End If

```

```
End Sub
```

```
Private Sub TamanhoGraf_BTN_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles  
TamanhoGraf_BTN.Click
```

```
End Sub
```

```
End Class
```


7.2 Código operacional do Arduino

```
#define numDados 10000

#define pinoTP A0

#define pinoTCD A1

//int dadosTemp[numDados];

//int dadosTCD[numDados];

int cont;

float sinal;

float corte = 0.05;

float calibracaoTemp_a;

// float calibracaoTemp_b = -17.33; // calibrado com multímetro mesma leitura

float calibracaoTemp_b; // ajustado para Tcorpo = 36.5;

float calibracaoTCD_a;

float calibracaoTCD_b;

float calibracaoTCD_c;

float calibracaoTCD_d;

//QuickSort a ser usado em tratamento estatístico de dados, ainda não implementado

void QuickSort(int arr[], int left, int right) {

    int i = left, j = right;

    int tmp;

    int pivot = arr[(i + j) / 2];

    while (i <= j) {
```

```
while (arr[i] < pivot) {  
    i++;  
}  
while (arr[j] > pivot) {  
    j--;  
}  
if (i <= j) {  
    tmp = arr[i];  
    arr[i] = arr[j];  
    arr[j] = tmp;  
    i++;  
    j--;  
}  
}  
if (left < j) {  
    cont++;  
    QuickSort(arr, left, j);  
}  
if (right > i) {  
    cont++;  
    QuickSort(arr, i, right);  
}  
cont--;  
}
```

```
void setup() {  
  
  Serial.begin(115200);  
  
  //pinMode(pinoTP, INPUT);  
  
  pinMode(pinoTCD, INPUT);  
  
  //calibracao termopar  
  
  while (Serial.available() == 0) {  
  
    Serial.println("CALIB");  
  
    delay(2000);  
  
  }  
  
  Serial.parseInt();  
  
  while (Serial.available() == 0);  
  
  calibracaoTemp_a = Serial.parseFloat();  
  
  while (Serial.available() == 0);  
  
  calibracaoTemp_b = Serial.parseFloat();  
  
  while (Serial.available() == 0);  
  
  calibracaoTCD_a = 1.00 * Serial.parseFloat();  
  
  while (Serial.available() == 0);  
  
  calibracaoTCD_b = 1.00 * Serial.parseFloat();  
  
  while (Serial.available() == 0);  
  
  calibracaoTCD_c = 1.00 * Serial.parseFloat();  
  
  while (Serial.available() == 0);  
  
  calibracaoTCD_d = Serial.parseFloat();  
  
  Serial.println("OKCALIB");  
  
  Serial.print(calibracaoTemp_a);  
  
  Serial.print(" ");
```

```
Serial.print(calibracaoTemp_b);

Serial.print(" ");

Serial.print(calibracaoTCD_a);

Serial.print(" ");

Serial.print(calibracaoTCD_b);

Serial.print(" ");

Serial.print(calibracaoTCD_c);

Serial.print(" ");

Serial.println(calibracaoTCD_d);

while (Serial.available() == 0);

}

void loop() {

    long somaTemp;

    long somaTCD;

    for (int c = 0; c < numDados; c++) {

        somaTemp += analogRead(pinoTP);

        somaTCD += analogRead(pinoTCD);

    }

    float temp = (1.0 * somaTemp / numDados) * calibracaoTemp_a + calibracaoTemp_b;

    float sinalBruto = (5 + (8.98 + 2.13) / (8.98) * ((1.0 * somaTCD / numDados) - 5));

    float sinalTCD = 1.00 * pow(sinalBruto, 3) * calibracaoTCD_a + 1.00 * pow(sinalBruto, 2) *

calibracaoTCD_b + 1.00 * sinalBruto * calibracaoTCD_c + calibracaoTCD_d ;

    Serial.print("c");
```

```
Serial.print(millis());  
  
Serial.print("T");  
  
Serial.print(temp);  
  
Serial.print("S");  
  
Serial.println(sinaITCD);  
  
}
```