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

JOÃO VITOR ALVES PERONDE

HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO ÓLEO DE COZINHA RESIDUAL USANDO AI-SBA-15

Maringá – PR 2023

JOÃO VITOR ALVES PERONDE

HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO ÓLEO DE COZINHA RESIDUAL USANDO Al-SBA-15

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

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

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

P453h	Peronde, João Vitor Alves Hidrocraqueamento catalítico do óleo de cozinha residual usando al-sba-15 / João Vitor Alves Peronde Maringá, PR, 2023. 121 f.: il. color., figs., tabs.
	Orientadora: Profa. Dra. Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2023.
	1. Catálise. 2. Energias Renováveis. 3. Biocombustíveis. 4. Novas Tecnologias Energéticas. 5. Reaproveitamento de Resíduos. I. Scaliante, Mara Heloisa Neves Olsen, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.
	CDD 23.ed. 660.63

Jane Lessa Monção - CRB 9/1173

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 Vitor Alves Peronde perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 31 de março de 2023.

COMISSÃO JULGADORA

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

Orientadora

Prof. Dr. Jean César Marinozi Vicentini

Membro

Ramino Picoli Pipper

Prof. Dr. Ramiro Picoli Nippes

Membro

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre me apoiaram e me deram forças, sem eles nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela oportunidade e pela força de vontade.

Agradeço aos meus pais por todo amor e carinho.

Agradeço a professora Mara, pela orientação, pela paciência, pelos conselhos, pela disponibilidade, pela amizade e principalmente por acreditar em mim.

Ao meu amigo Caio, companheiro de jornada, agradeço por todo apoio e carinho.

A Thaisa, que se dispôs a ajudar e colaborar com seu conhecimento no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do laboratório de Sistemas e Processos Químicos.

À Angélica, pela análise de injeção direta em espectrometria de massas com ionização electrospray (DI-ESI-MS).

À Camila, pela análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio RMN¹H.

*Ao Laboratório de Adsorção e Troca Iônica pela realização das análises de fisissorção de N*₂.

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

RESUMO

Dentre as diversas fontes alternativas de energia, os biocombustíveis têm destaque por serem uma ótima fonte de energia sustentável. A produção dos biocombustíveis é realizada através de fontes orgânicas, especialmente óleos vegetais. A utilização de óleos residuais como matéria prima na conversão pelo hidrocraqueamento catalítico é uma opção de matéria-prima a se considerar. Este trabalho teve por objetivo a produção de biocombustíveis a partir do craqueamento catalítico do óleo de cozinha residual. Para isso foi sintetizado o material mesoporoso SBA-15 com isopropóxido de alumínio incorporados em diferentes razões nSi/nMe (5, 10 e 20) e foram avaliados seus desempenhos no craqueamento do óleo virgem e residual. A síntese foi realizada em duas etapas, com ajuste do pH do gel de síntese. Os materiais foram caracterizados por Difração de Raios X, Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), análise textural de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio, Dessorção de Amônia à Temperatura Programada, Espectrometria de Absorção Atômica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Oxidação à Temperatura Programada após a reação. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo, sob fluxo de hidrogênio e uma temperatura de reação de 450 °C, os produtos gasosos foram analisados por Cromatografia em Fase Gasosa com Detector TCD e os produtos líquidos por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas. As análises de caracterização do óleo residual indicaram que a matéria-prima da reação não sofreu grandes alterações em relação ao óleo de soja convencional. Os resultados das análises de caracterização indicaram que o método de síntese aplicado proporcionou a obtenção de material que não sofreu alteração em sua estrutura após adição do metal, evidenciando sua incorporação na rede da sílica, mantendo-se a estrutura hexagonal mesoporosa. A análise dos produtos mostrou que os catalisadores sintetizados com alumínio apresentaram elevada seletividade a hidrocarbonetos líquidos, devido ao maior tamanho de poros e elevada acidez. Além disso, a utilização do óleo residual como matériaprima na reação de craqueamento se provou promissora.

Palavras-chave: Catalisadores, biocombustíveis, materiais mesoporosos e conversão.

ABSTRACT

Among the various alternative energy sources, biofuels stand out as a great source of sustainable energy. The production of biofuels is carried out from organic sources, especially vegetable oils. The use of residual oils as raw material in the conversion by catalytic hydrocracking is a raw material option to be considered. This work aimed to produce biofuels from the catalytic cracking of residual cooking oil. For this, the mesoporous material SBA-15 with aluminum isopropoxide incorporated in different nSi/nMe ratios (5, 10, and 20) was synthesized and its performance in the cracking of virgin and residual oil was evaluated. The synthesis was carried out in two steps, with pH adjustment of the synthesis gel. The materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy (FTIR), textural analysis of nitrogen physisorption, ammonia desorption at programmed temperature, atomic absorption spectrometry, scanning electron microscopy, and temperature-programmed oxidation after the reaction. The catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor, under hydrogen flow and a reaction temperature of 450 °C, the gaseous products were analyzed by gas chromatography with a DCT detector and the liquid products by hydrogen nuclear magnetic resonance and chromatography gas with the mass detector. The characterization analyses of the residual oil indicated that the raw material for the reaction did not undergo major changes to conventional soybean oil. The results of the characterization analysis indicated that the applied synthesis method resulted in the obtainment of material that did not suffer alteration in its structure after the addition of the metal, evidencing its incorporation in the silica network, and maintaining the mesoporous hexagonal structure. The analysis of the products showed that the catalysts synthesized with aluminum showed high selectivity to liquid hydrocarbons, due to the larger pore size and high acidity. In addition, the use of residual oil as a raw material in the cracking reaction has proven to be promising.

Keywords: Catalysts, biofuels, mesoporous materials, and conversion.

1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS	19
2.2 ÓLEOS VEGETAIS	20
2.3 ÓLEO DE COZINHA RESIDUAL	24
2.4 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	26
2.4.1 Transesterificação	26
2.4.2 Craqueamento	28
2.5 CATALISADORES PARA CRAQUEAMENTO	48
2.5.1 SBA-15	49
2.6 CRAQUEAMENTO SOB SBA-15 FUNCIONALIZADA	55
2.7 RESUMO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	59
3 MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 PROPRIEDADES DO ÓLEO DE COZINHA RESIDUAL	62
3.1.1 Índice de Acidez	62
3.1.2 Densidade	62
3.1.3 Viscosidade Cinemática	63
3.1.4 Análise dos Triglicerídeos (TAGs) e Ácidos Graxos (AGs)	64
3.2 SÍNTESE DA SBA-15	66
3.3 SÍNTESE DOS CATALISADORES AI-SBA-15	66
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	68
3.4.1 Difração de Raios X (DRX)	68
3.4.2 Análise Textural: Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	69
3.4.3 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (NH3-DTP)	69
3.4.4 Oxidação à Temperatura Programada (OTP)	70
3.4.5 Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)	71
3.4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	71
3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	72
3.4.8 Granulometria	72
3.5 TESTES CATALÍTICOS	72
3.6 ANÁLISE DOS PRODUTOS	73
3.6.1 Ressonância Magnética Nuclear da Fase Líquida	73
3.6.2 Cromatografia em Fase Gasosa com Detector TCD (GC-TCD)	74

SUMÁRIO

3.6.3 Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS)74
3.6.4 Conversão, Rendimento e Seletividade75
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO77
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL77
4.2 CARATERIZAÇÃO DOS CATALISADORES80
4.2.1 Difração de Raios X80
4.2.2 Análise Textural: Adsorção/Dessorção de Nitrogênio82
4.2.3 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada
4.2.4 Espectrometria de Absorção Atômica
4.2.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)89
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)91
4.2.7 Oxidação à Temperatura Programada (OTP)92
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS95
4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear ¹ H95
4.3.2 Cromatografia em Fase Gasosa com Detector TCD97
4.3.3 Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS)98
5 CONCLUSÕES
6 REFERÊNCIAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Molécula de um triglicerídeo.	21
Figura 2 - Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo	26
Figura 3 - Esquema do craqueamento de um triglicerídeo	
Figura 4 - Reação global para o craqueamento primário	
Figura 5 - Mecanismo da transferência do hidrogênio gama. Fonte: Melo, 2010	31
Figura 6 - Mecanismo da beta-eliminação para o craqueamento de triglicerídeos	32
Figura 7 - Rotas para a degradação dos ácidos formados a partir do craqueamento p	rimário. 33
Figura 8 - Mecanismo via formação de radicais para a descarboxilação	
Figura 9 - Reações de desoxigenação de óleos vegetais	44
Figura 10 - Processo de hidrocraqueamento em duas etapas	45
Figura 11 - Estruturas mais comuns dos materiais da família M41S	50
Figura 12 - Estrutura hexagonal dos canais da MCM-41 e SBA-15	51
Figura 13 - Estrutura hexagonal de poros da SBA-15	52
Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura da SBA-15, sintetizada com o	copolímero
tribloco P123	53
Figura 15 - Mecanismo de formação SBA-15	54
Figura 16 - Balanço das forças que atuam na esfera no viscosímetro	63
Figura 17 - Método de síntese da SBA-15 proposto por (ZHAO et al., 1998a)	66
Figura 18 - Método de síntese MeSBA-15 adaptado de (LI et al., 2008; ZANATTA e	t al., 2021).
	68
Figura 19 - Representação esquemática da unidade de hidroprocessamento	73
Figura 20 - Perfil de TAGs obtidos para óleo de soja residual	78
Figura 21 - Perfil de TAGs obtidos para o óleo de soja virgem	79
Figura 22 - Difratogramas de raio X de alto ângulo dos catalisadores SBA-15 e Al-	SBA-15.80
Figura 23 – Difratogramas de raio X de baixo ângulo dos catalisadores SBA-15 e A	Al-SBA-15.
Figura 24 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da SBA-15	83
Figura 25 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da Al-SBA-15(20)	84
Figura 26 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da Al-SBA-15(10)	84
Figura 27 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da Al-SBA-15(5)	85

Figura 28 - Diagramas de dessorção de amônia à temperatura programada dos catalisadores
SBA-15 e Al-SBA-15(20)
Figura 29 - Diagramas de dessorção de amônia à temperatura programada dos catalisadores Al-
SBA-15 (10) e Al-SBA-15 (5)
Figura 30 - Espectros na região do infravermelho da SBA-15 e das amostras de Al-SBA-15.
Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura para (a) SBA-15 e (b) Al-SBA-15(20)91
Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura para (c) Al-SBA-15(10) e (d) Al-SBA-15(5).
91
Figura 33 - Diagramas de oxidação à temperatura programada de SBA-15 e Al-SBA-15(20).
Figura 34 – Diagramas de oxidação à temperatura programada de Al-SBA-15(10) e Al-SBA-
15(5)
Figura 35 - Diagramas de oxidação à temperatura programada de SBA-15 e Al-SBA-15(20)
utilizados no hidrocraqueamento do óleo virgem93
Figura 36 - Diagramas de oxidação à temperatura programada de Al-SBA-15(10) e Al-SBA-
15(5) utilizados no hidrocraqueamento do óleo virgem94
Figura 37 - Frações de gasolina, querosene e diesel produzidos na reação com a SBA-15100
Figura 38 - Frações de gasolina, querosene e diesel produzidos na reação com a Al-SBA-15(20)
Figura 39 - Frações de gasolina, querosene e diesel produzidos na reação com Al-SBA-15(10)
Figura 40 - Frações de gasolina, querosene e diesel produzidos na reação com Al-SBA-15(5)

ÍNDICE DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AGs Ácidos graxos
- ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- AOCS American Oil Chemists' Society
- ASTM American Society for Testing and Materials
- CG Cromatografia em Fase Gasosa
- CG-MS Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas
- CTO Óleo de Mamona
- DAGs Diacilgliceróis
- DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DI-ESI-MS Injeção Direta em Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray
- DRX Difração de Raios X
- EAA Espectrometria de Absorção Atômica
- FTIR Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier
- GC-TCD Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Condutividade Térmica
- GLP Gás Liquefeito do Petróleo
- HBO Fração do Óleo Pesado
- IR-Infravermelho
- IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada
- JO Óleo de Jatropha
- LBO Fração do Óleo Leve
- LDPE Polietileno de Baixa Densidade
- LLL Triacilglicerídeo Formado Pelo Ácido Linoleico (C18:2-C18:2-C18:2)
- LLLn Triacilglicerídeo Formado Pelos Ácidos Linoleico e Linolênico (C18:2-C18:3-C18:2)
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- NH₃-DTP Dessorção de Amônia à Temperatura Programada
- O/C Razão Óleo e Catalisador
- OLL Triacilglicerídeo Formado Pelos Ácidos Oleico e Linoleico (C18:1-C18:2-C18:2)
- OOO Triacilglicerídeo Formado Pelo Ácido Oleico (C18:1-C18:1-C18:1)
- OTP Oxidação à Temperatura Programada

PBR – Reator de Leito Fixo

PKO – Óleo de Palma Bruto

PLL – Triacilglicerídeo Formado Pelos Ácidos Palmítico e Linoleico (C16:0-C18:2-C18:2) VII

PLO – Produto Líquido Orgânico

POL – Triacilglicerídeo Formado Pelos Ácidos Palmítico Oleico e Linoleico (C16:0-C18:1-C18:2)

PoLL – Triacilglicerídeo Formado Pelos Ácidos Palmitoleico e Linoleico (C16:1-C18:2-C18:2)

POO – Triacilglicerídeo Formado Pelos Ácidos Palmítico e Oleico (C16:0-C18:1-C18:1)

PPO – Óleo de Palma Refinado

RF - Fração Residual

RFCC - Craqueamento Catalítico de Fluido Residual

RMN-¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SBA – Santa Bárbara Amorphus

SFCC – Craqueamento Catalítico de Fluído Gasto

SLL – Triacilglicerídeo Formado Pelos Ácido Esteárico e Linoleico (C18:0-C18:2-C18:2)

TAG – Triglicerídeo

WCO – Óleo de Cozinha Residual

WHSV - Velocidade Espacial Horária Mássica

1 INTRODUÇÃO

Fontes alternativas de energia vêm sendo o foco de muitas pesquisas, em que os combustíveis fósseis convencionais podem ser possivelmente substituídos por tecnologias de energia renovável e de baixo carbono como os biocombustíveis (SOCCI et al., 2019; NGUYEN et al., 2021). No entanto, existem dois problemas principais que impedem a maior comercialização de biocombustíveis, a indisponibilidade de matérias-primas e sistemas catalíticos eficazes em custo razoável (NGUYEN et al., 2021). Óleos vegetais que podem ser consumidos, tais como, óleo de palma, óleo de soja, óleo de girassol, são matérias-primas comuns para a produção de biocombustíveis. No entanto, devido ao seu alto custo, juntamente com a ameaça da fome e a degradação do solo, muitas organizações agrícolas e alimentares consideram a opção como não confiável (MANSIR et al., 2018).

Óleos vegetais que não podem ser consumidos, especialmente o óleo de algas, embora possa ser um candidato potencial para a geração de biocombustíveis por conta do teor de óleo relativamente alto, a escassez de técnicas e conhecimento do cultivo e da extração do óleo dificulta sua aplicação em escala comercial (GALADIMA & MURAZA, 2015). Em comparação com as matérias-primas mencionadas acima, os óleos de cozinha residuais têm algumas vantagens (MANNU et al., 2019). Em primeiro lugar, os óleos de cozinha residuais representam atualmente cerca de 33% do total de gordura global, o que torna a fabricação de biocombustíveis a partir dessa matéria-prima de baixo custo mais economicamente viável (LYCOURGHIOTIS et al., 2019). A produção geral anual de resíduos de óleo de cozinha já ultrapassou 190 milhões de toneladas métricas (MANNU et al., 2020). Os óleos de cozinha residuais são classificados como substâncias nocivas, portanto, a conversão desses óleos em biocombustíveis pode ajudar na redução de muitos impactos adversos relacionados à poluição da água na saúde humana e no meio ambiente (BEZERGIANNI et al., 2012).

Por meio de reações de transesterificação, craqueamento térmico ou termocatalítico e hidrocraqueamento são obtidos os biocombustíveis. A reação de transesterificação é atualmente muito utilizada devido à maior disponibilidade de matérias-primas ricas em triglicerídeos, mas apresentam algumas desvantagens tais como o custo elevado de operacionalização. Além disso, tem-se a grande quantidade de glicerol, gerado como coproduto da reação, e água de lavagem, efluente proveniente da lavagem do biodiesel bruto (BISWAS et al., 2012; SILVA et al., 2018).

A rota do craqueamento catalítico é usada para produzir biocombustíveis com uma ampla gama de frações como, gasolina, querosene e diesel, de diferentes tipos de óleos sobre

vários tipos de catalisadores. Este método apresenta muitas vantagens sobre os outros métodos mencionados anteriormente. Comparando-se com a pirólise de biomassa, a temperatura de reação do craqueamento catalítico é de aproximadamente 450 °C, que é ligeiramente menor do que o outro processo de pirólise de biomassa (500 °C - 850 °C) (CHEW & BHATIA, 2008).

A transesterificação, a técnica mais comum que convertem os óleos vegetais, óleos residuais ou gorduras animais em ésteres de ácido graxo C_{18} (biodiesel) também são um dos melhores concorrentes na produção de biocombustível. O biodiesel, composto de ésteres, não é aconselhável para uso direto nos motores atuais, pois leva ao entupimento e falha do motor. A expectativa de usar o combustível diretamente no motor sem maior mistura faz do processo de craqueamento catalítico uma boa escolha, pois a menor temperatura de trabalho neste processo em comparação com ao craqueamento térmico eleva a facilidade de trabalho e eficiência energética (AKAH, 2017).

O craqueamento catalítico é considerado uma tecnologia barata no que diz respeito ao consumo de energia através da rota de conversão, e apresenta maior flexibilidade para produzir uma ampla gama de produtos. Os produtos do craqueamento catalítico de óleos vegetais têm diferentes percentuais de matéria orgânica líquida, gás, coque e água, que são altamente influenciados pela composição da matéria-prima, reação da temperatura, tipo de catalisador, entre outros (BIELANSKY et al., 2010; YU et al., 2013).

A reação de craqueamento térmico de óleos vegetais é conduzida na ausência de catalisadores, o que proporciona um produto com alto índice de acidez, e devido a corrosão, seu uso é inviabilizado. Como forma de eliminar esta problemática o craqueamento termocatalítico, isto é, reação com a presença de catalisadores, permite a obtenção de um biocombustível de baixa acidez (BOTTON et al.,2012; SILVA et al., 2018). A qualidade e a proporção dos produtos do craqueamento dependem de diversos fatores, como a composição química da matéria-prima utilizada, a temperatura do processo, o tempo de residência e, também, a presença e tipos de catalisadores (SUAREZ et al., 2009).

Nos últimos anos, as pesquisas estão mais concentradas no craqueamento termocatalítico, onde o foco está dividido basicamente em três frentes: o desenvolvimento de catalisadores com atividade desoxigenante, além de seletivos para as frações líquidas de interesse, como a gasolina e diesel; avaliação da potencialidade de diferentes óleos vegetais para este fim (BEZERGIANNI et al., 2012; CHEN et al., 2019); e a determinação de condições ótimas para a obtenção das citadas frações líquidas (DORONIN, 2013; EMORI et al., 2017; NGUYEN et al., 2021).

Os catalisadores utilizados para o craqueamento desempenham um papel fundamental, pois controla o tipo de combustível a ser produzido bem como seu rendimento. Por este motivo, se torna importante o desenvolvimento de catalisadores cuja estrutura, funções e propriedades (acidez, formato e tamanho dos poros) promovam esse controle (CHEW & BHATIA, 2008). Os catalisadores de peneira molecular que possuem estrutura microporosa ou mesoporosa são os tipos mais empregados no processo do craqueamento catalítico. As zeólitas e a SBA-15, por exemplo, possuem algumas vantagens sobre os outros catalisadores, devido a sua estrutura organizada e sua seletividade, além de oferecer maior vantagem por aumentar a acessibilidade aos sítios ácidos ativos e aumentar a difusão de reagentes e produtos (MAHER & BRESSLER, 2007; ZHAO et al., 2020; KANG et al., 2021)

Em relação ao desenvolvimento dos catalisadores, estudos de Twaiq et al. (2004); Ooi & Bhatia (2007); Dao et al. (2008); Luz Jr. (2010); Luz Jr. (2011) e Zandonai et al. (2019) indicam que sólidos com estrutura ordenada de poros e com sítios ácidos são mais seletivos para as frações líquidas. Neste contexto, a peneira molecular do tipo SBA-15 apresenta-se como um material promissor, já que é um material com elevado diâmetro médio de poros e elevadas estabilidade térmica e hidrotérmica. Além disso, pode passar a ter sítios ácidos quando impregnada por determinados metais (AKTI et al., 2019), como a inserção de alumínio, por exemplo (SOCCI et al., 2019).

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi promover o hidrocraqueamento do óleo de cozinha residual utilizando Al-SBA-15.

Objetivo Geral

- Avaliar a utilização da SBA-15 e Al-SBA-15 com diferentes teores de Al no hidrocraqueamento do óleo de cozinha residual.

Objetivos Específicos

- Caracterização do óleo residual utilizado como matéria-prima da reação de hidrocraqueamento;

- Sintetizar SBA-15 diretamente com isopropóxido de alumínio em 3 diferentes proporções n/n (5, 10 e 20) com ajuste do pH do gel de síntese;

- Caracterizar os catalisadores sintetizados por análises físico-químicas, estruturais e morfológicas;

- Avaliar o desempenho catalítico no hidrocraqueamento dos óleos residual e virgem por meio das análises dos produtos da reação e a formação de coque.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS

O interesse mundial por biocombustíveis é devido ao esgotamento dos combustíveis fósseis e o aumento das preocupações ambientais relacionados com aquecimento global. Estes combustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (NGUYEN et al., 2021).

Dentro deste contexto, destacam-se o biodiesel, biogasolina, biogás, etanol celulósico, bio-óleo entre outros, como exemplos de biocombustíveis que são oriundos de fontes renováveis. Entre estes, tanto o biodiesel quanto a biogasolina podem ser considerados como potenciais combustíveis alternativos, substituindo a demanda no Brasil (SILVA et al., 2018).

Um dos principais dilemas que o desenvolvimento enfrenta é a questão da relação entre segurança alimentar e energia, além da viabilidade econômica e tecnológica (MANSIR, et al., 2018). Países demonstram preocupação no aumento da crise dos alimentos ao que tange a substituição de objetivo das áreas de cultivo, uma vez que essas áreas eram tradicionalmente utilizadas para o cultivo de alimentos. Hoje muitas destas apresentam cultivo de insumos para a indústria dos biocombustíveis (LYCOURGHIOTIS et al., 2019).

Geralmente, os tipos de biomassa utilizados como matérias-primas dos biocombustíveis são as plantas oleaginosas, ou seja, aqueles vegetais que possuem substâncias em formas de óleos e gorduras que podem ser extraídas a partir de determinados processos. Entre os vegetais mais comumente empregados, principalmente no Brasil, estão a cana-de-açúcar, a mamona, a palma, o girassol, o babaçu, a soja, o milho e outros (MOTA, 2013).

Dentro deste contexto, o Brasil já possui tecnologia altamente eficiente para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar desde o Proálcool e, como afirma Suarez (2009), o avanço tecnológico poderá permitir ao nosso país se firmar como um dos líderes mundiais na produção de biocombustíveis sem prejudicar a produção de alimentos.

Embora o etanol tenha maior índice de octanas, temperatura de evaporação, limite de velocidade de queima, as principais limitações são de baixa densidade de energia, altas chances de corrosão, baixa luminescência de combustão e maior tendência para formar mistura azeotrópica com água (SUAREZ, 2009). Além disso, um motor de combustão diferente é necessário para carros funcionando com etanol porque o combustível é feito de bioálcoois e não hidrocarbonetos, resultando em falta de confiança no etanol como o novo combustível

emergente para substituir a gasolina convencional (MOTA, 2013). Portanto, a melhor alternativa seria a biogasolina devido às suas propriedades de hidrocarbonetos semelhantes à gasolina convencional e assim, pode ser usado diretamente nos motores à combustão interna sem a necessidade de modificações. Ademais, está comprovado que possui uma energia de combustão mais alta e mais eficiente em termos de combustível em comparação com o etanol (SINGH et al., 2020).

A seleção da via tecnológica para a produção de biogasolina depende do estado físico da matéria-prima utilizada. No caso de matérias-primas líquidas a produção de biogasolina pode ser realizada diretamente por craqueamento catalítico, hidrocraqueamento ou craqueamento térmico (AMEEN et al., 2017).

Comparativamente, é um fato reconhecido que o método de craqueamento catalítico é superior sobre outras técnicas pelas seguintes razões. As vantagens deste método estão ligados à temperatura baixa apreciável para trabalho (menos de 500 °C), maior alimentação de óleo na reação para proporção de estrutura catalítica, produção de gasolina de alta octanagem que queima de forma limpa, redução da porcentagem de óleos combustíveis com hidrocarbonetos superiores, isomerização dos fragmentos gasosos menores em hidrocarbonetos da gama da gasolina e, por fim, o combustível pode ser utilizado na ausência de misturas, pois é coposto puramente de hidrocarbonetos (BEZERGIANNI et al., 2012; CHEN & WANG, 2019).

O processo de craqueamento de óleos e gorduras é basicamente realizado com o objetivo de produzir biocombustíveis ricos em frações de substâncias similares aos combustíveis produzidos a partir de fontes fósseis, gasolina, querosene e diesel. Para um biocombustível ser utilizado efetivamente como combustível alternativo, ele precisa ser comparado aos combustíveis tradicionais, uma vez que serão utilizados em motores já existentes. O produto líquido orgânico (PLO) ou bio-óleo, obtido a partir do processo de craqueamento pode ser originado de óleos comestíveis e não comestíveis (ONG & BHATIA, 2009).

2.2 ÓLEOS VEGETAIS

As matérias-primas para a produção de biocombustíveis são de custo razoável e sustentáveis em termos de abastecimento. O óleo vegetal é considerado uma matéria-prima comum para a produção de biocombustíveis devido ao seu alto teor de triglicerídeos e disponibilidade (AL-SABAWI & CHEN, 2012). Os triglicerídeos, representados na Figura 1, consistem em uma molécula de glicerol e três ácidos graxos; esses ácidos graxos diferem em termos de teor de carbono e ligações insaturadas (NAJI et al., 2021). Costa Neto e colaboradores

(2000) indicam que os triglicerídeos têm alta energia com teor de oxigênio relativamente menor e, portanto, são mais fáceis de quebrar do que a biomassa celulósica. Os óleos vegetais podem ser coletados de uma ampla gama de plantas oleosas (por exemplo, girassol, soja e mamona), e as sementes de plantas cultivadas para fibras têxteis (por exemplo, algodão).

A adição de óleos vegetais ao biocombustível apresenta as seguintes vantagens: baixo teor de enxofre, baixo teor aromático, alto valor energético, biodegradabilidade, disponibilidade; no entanto, suas principais desvantagens são a alta viscosidade e baixa volatilidade (DEMIRBAS, 2003).



Figura 1 – Molécula de um triglicerídeo. Fonte: (DEMIRBAS, 2003)

Os ácidos graxos de ocorrência natural nos óleos possuem, em geral, uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal, característico dos ácidos orgânicos, o grupo carboxila. Estes ácidos diferem basicamente entre si pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e posição das duplas ligações, sendo classificados em ácidos graxos saturados, insaturados e incomuns (SANTOS, 2013).

Os ácidos graxos de ocorrência natural apresentam uma cadeia linear de ligações de carbono, isto é, sem ramificações. Os ácidos graxos mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora ácidos com menor ou maior número de átomos de carbono possam ser encontrados na natureza na forma de ácidos graxos livres, ou na forma de acilglicerídios (GONZÁLEZ, 2008). A Tabela 1 abaixo mostra os ácidos graxos mais presentes na composição de óleos vegetais.

Ácido Graxo	N° de carbonos (nº de insaturações)
Butírico	4 (0)
Capróico	6 (0)
Caprílico	8 (0)
Cáprico	10 (0)
Láurico	12 (0)
Mirístico	14 (0)
Palmítico	16 (0)
Esteárico	18 (0)
Araquídico	20 (0)
Lignocérico	22 (0)
Palmitoléico	16 (1)
Oléico	18 (1)
Linoléico	18 (2)
Linolênico	18 (3)
Ricinoléico*	18 (1)

Tabela 1 - Número de átomos de carbono e de insaturações nos ácidos graxos mais presentesna composição de óleos vegetais.

* Além da insaturação no carbono nove, o ácido ricinoléico tem uma hidroxila no carbono doze. Fonte: Luz Jr., 2010.

Os ácidos graxos mais comuns na composição química dos óleos vegetais de maior interesse comercial são os ácidos palmítico, oléico e linoléico. O primeiro é encontrado em proporções que alcançam até 50% da composição em ácidos graxos dos óleos provenientes dos frutos de certas espécies de palmeiras, como o óleo de palma. Já o óleo de soja apresenta em sua composição, o ácido oléico e linoléico como os ácidos graxos mais abundantes (COSTA NETO et al., 2000).

Nos óleos vegetais, a maior parcela dos ácidos graxos se encontra esterificada (triglicerídeos). A presença de grandes quantidades de ácidos graxos não-esterificados (ácidos graxos livres) é um indicativo de que alguma reação de degradação ocorreu aos lipídeos que compõem o óleo (COSTA NETO et al., 2000).

O teor de água dos óleos vegetais está geralmente dentro da faixa de 0,03 % a 0,47 %, em massa, o que é muito menor do que o teor de água da biomassa (15 % a 30 %) (AL-SABAWI & CHEN, 2012). Os óleos de origem vegetal não se dissolvem na água, o que facilita a separação, devido à diferença de polaridade entre moléculas de água e óleo vegetal. A viscosidade dos óleos vegetais é relativamente alta por causa da longa cadeia de carbono e grandes moléculas com átomos de oxigênio. Além disso, a densidade de óleos vegetais varia de 0,88 g mL⁻¹ a 0,97 g mL⁻¹, inferior à densidade do biomassas (1,05 g ml⁻¹ a 1,25 g mL⁻¹) (AL-SABAWI & CHEN, 2012).

Viscosidade e densidade são propriedades importantes a serem consideradas devido aos seus efeitos diretos na pulverização de combustível na parte de injeção (em caso de combustível de transporte). A alta viscosidade pode resultar na atomização do combustível através da pulverização, na qual é necessária energia adicional da bomba para fluir. Além disso, a principal razão por trás do uso de óleos vegetais como matéria-prima na produção de biocombustíveis é seu maior valor de aquecimento (NAJI, et al., 2021). O valor de aquecimento de óleos vegetais é maior (37,1 MJ kg⁻¹ a 40,6 MJ kg⁻¹) do que o do óleo biológico (16 MJ kg⁻¹ a 19 MJ kg⁻¹) (AL-SABAWI & CHEN, 2012). O valor da acidez é outro fator crucial na classificação das matérias-primas. A faixa de acidez dos óleos vegetais está entre 0,20 mg KOH g⁻¹ – 27,2 mg KOH g⁻¹.

No Brasil destaca-se a produção do óleo de soja, que possui produtividade considerada relativamente baixa, cerca de 400 a 500 Kg por hectare, a soja é responsável por cerca de 90% da produção brasileira de óleos vegetais, apesar de o óleo ser apenas um subproduto da planta (GONZÁLEZ, 2008). As Tabelas 2 e 3 a seguir mostram a composição do óleo de soja em ácidos graxos e as propriedades físico-químicas do óleo de soja, respectivamente.

Ácido Graxo	Massa (%)	
Palmítico – C16H32O2	11,0	
Esteárico – $C_{18}H_{36}O_2$	2,0	
$Oléico - C_{18}H_{34}O_2$	20,0	
Linoléico – C18H32O2	64,0	
Outros Ácidos	3,0	

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos do óleo de soja.

Fonte: Santos, 2013 (adaptado).

Referências	Unidades	Valores	
Índice de Acidez	mg KOH g ⁻¹	0,5 – 2,5	
Viscosidade Cinemática Viscosidade Dinâmica	cSt.* mm s ⁻²	36,8 39,9 - 40,2	
Densidade	g cm ⁻³	0,916 - 0,922	

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do óleo de soja.

*cSt - Uma unidade correspondente para a viscosidade cinemática (Centstokes), que é equivalente a 1 m².s⁻¹. Fonte: ANVISA, 2009.

2.3 ÓLEO DE COZINHA RESIDUAL

A utilização dos óleos vegetais, gorduras animais e/ou vegetais para a fritura por imersão é largamente usado por transferir rapidamente o calor para os alimentos. Os óleos e gorduras utilizados repetidamente em fritura por imersão sofrem degradação por reações tanto hidrolíticas quanto oxidativas (COSTA NETO et al., 2000). Neste caso, a oxidação, que é acelerada pela alta temperatura do processo, é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo. O óleo se torna escuro, mais viscoso, tem sua acidez alterada e desenvolve odor desagradável, comumente chamado de ranço (CHRISTOFF, 2007).

De acordo com Lago e colaboradores (1997), o processo de fritura expõe os óleos e gorduras a três agentes capazes de provocar alterações em suas composições químicas:

a) água, proveniente do próprio alimento, responsável por alterações hidrolíticas e das quais resultam os ácidos graxos livres, monoglicerídios, diglicerídios e glicerol;

b) oxigênio que entra em contato com o óleo ou gordura a partir de sua superfície e provoca alterações oxidativas. A oxidação envolve reações químicas complexas e é responsável pela formação de produtos organolepticamente inaceitáveis, odores e sabores estranhos;

c) temperatura responsável pelas alterações térmicas. A exposição de óleos e gorduras a temperaturas elevadas pode levar à formação de polímeros, que são constituídos por duas ou mais moléculas de ácidos graxos e são responsáveis pelo aumento da viscosidade do óleo ou gordura.

O processo de fritura é definido como o aquecimento do óleo em temperaturas entre 160 °C e 220 °C na presença de ar durante longos períodos de tempo. Durante o processo de fritura ocorrem alterações físico-químicas no óleo (MOTA, 2013) como: aumento da viscosidade; aumento do calor específico; aumento de insaturações, mudança na tensão superficial; mudança no aspecto (cor); uma alteração no valor da acidez devido à formação de ácidos graxos livres; odor desagradável (ranço); aumento da tendência do óleo em formar espuma (SANTOS, 2009).

O óleo, depois de usado torna-se um resíduo indesejado e sua reciclagem como biocombustível alternativo não só retiraria do meio ambiente um poluente, mas também permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. Assim, duas necessidades básicas da sociedade seriam atendidas de uma só vez (SANTOS, 2013). A reutilização de um modo geral vem se mostrando cada vez mais necessária, quer seja por razões econômicas quer seja pelas ambientais. Parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinado a fabricação de sabões e, em menor volume, à produção de biodiesel. Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartado na rede de esgotos, sendo considerado um crime ambiental inadmissível (NAJI, et al., 2021).

A baixa solubilidade dos óleos vegetais na água constitui um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos. Paralelamente, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento da água. A presença deste material, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo a transferência do oxigênio atmosférico para a água. Somando a isso, os óleos e graxas em seu processo de decomposição reduzem o oxigênio dissolvido elevando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), causando alterações no ecossistema aquático (BOTTON et al., 2012 BEZERGIANNI, et al., 2012; DUJJANUTAT & KAEWKANNETRA, 2020).

A reciclagem é uma forma muito atrativa de gerenciamento de resíduos, pois transforma o material descartado em insumos com diversas vantagens ambientais. Esta atividade pode contribuir para a economia dos recursos naturais, assim como para o bem estar da comunidade, porém outros métodos de reutilização destes resíduos devem ser analisados, a produção de biocombustíveis a partir de métodos como o craqueamento termocatalítico são as melhores opções apresentadas pela literatura (OOI & BHATIA, 2007; BEZERGIANNI et al., 2012; BOTTON et al., 2012; LYCOURGHIOTIS et al., 2019).

Como mencionado anteriormente, alguns parâmetros como viscosidade, densidade e índice de acidez são propriedades importantes a serem consideradas devido aos seus efeitos diretos na qualidade do combustível e devem ser levados em consideração (NAJI et al., 2021). Botton e colaboradores (2012) caracterizaram o óleo residual de fritura antes do craqueamento termocatalítico com uma mistura de lodo de estamparia têxtil e analisou o índice de acidez que apresentou um valor de aproximadamente 1,55 mg KOH g⁻¹. Santos (2013) determinou o índice de acidez, densidade e a viscosidade cinemática do óleo de soja residual de fritura para o craqueamento termocatalítico e observou valores de 0,65 mg KOH g⁻¹, 0,91 g cm⁻³ e 40,98 Cst, respectivamente.

2.4 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

2.4.1 Transesterificação

A reação química que efetivamente está relacionada à transformação de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal, com álcoois de cadeia curta em biodiesel é conhecida como reação de transesterificação. Esse é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (OTERA, 1993).

Na transesterificação de óleos vegetais por exemplo, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol mostrado na Figura 2. Esse processo tem sido largamente utilizado para redução da viscosidade dos triglicerídeos, melhorando as propriedades físicas dos combustíveis para o motor a diesel (OTERA, 1993).



Figura 2 - Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo. Fonte: Leung et al., 2010 (adaptado).

Para o setor energético, a transesterificação de óleos vegetais tem importância estratégica, uma vez que os ésteres produzidos a partir de óleos vegetais e álcoois de cadeia 26 curta (biodiesel) estão se tornando um substituto renovável do óleo diesel mineral (LEUNG et al., 2010).

O processo global de síntese de biodiesel é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis nas quais diglicerídeos e monoglicerídios são formados como intermediários. A estequiometria da reação requer um mol de triglicerídeo para três de álcool. No entanto, excesso de álcool é utilizado para aumentar a conversão em ésteres monoalquílicos. A reação de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, estes podem ser ácidos ou básicos (LEUNG et al., 2010).

Quando os triglicerídeos apresentam baixos teores de ácidos graxos livres, a catálise básica é normalmente empregada na transesterificação. A utilização de catalisadores sólidos e ácidos em processos catalíticos tem recebido atenção especial devido à facilidade de separação do produto do meio reacional, e ao fato de serem menos corrosivos e menos poluentes (REZENDE, 2005). As resinas sulfônicas (trocadoras de cátions), principalmente as macroporosas, são catalisadores versáteis e podem ser utilizadas em substituição ao seu análogo homogêneo (H_2SO_4 ou ácido *p*-tolueno-sulfônico) em diversas reações orgânicas. Geralmente, a pureza do produto e o rendimento são superiores e as resinas apresentam ainda a vantagem de poderem ser empregadas tanto em meio aquoso como não-aquoso (REZENDE, 2005).

Pode-se dizer que o processo de transformação de óleos vegetais ou de gordura animal em biodiesel, por transesterificação, é relativamente simples, mas requer rigor com as características das matérias primas, sobretudo se o objetivo for comercializar um biodiesel que efetivamente atenda às exigências legais do país e do mercado internacional (LEUNG et al., 2010).

O método de transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel tem como vantagens principais a utilização de matéria-prima renovável, tempo de reação relativamente baixo e não são necessários altas temperaturas e pressão. No entanto, possui a necessidade de um pré-tratamento ao processamento do óleo vegetal, o que ocasiona em um aumento dos custos operacionais. O rendimento e performance do produto final em climas mais frios é fraca, além de apresentar problemas de estabilidade, produção de resíduos da água de lavagem do diesel bruto e, por fim, o subproduto gerado (glicerol) é de baixo valor agregado (XU et al., 2016; SONTHALIA & KUMAR, 2019).

2.4.2 Craqueamento

Na indústria do petróleo, o craqueamento é um processo de refino que altera a composição de frações do petróleo, através de processos combinados de temperatura e de pressão; e, em alguns casos, na presença de um catalisador; transformando frações pesadas em frações mais leves (MAHER & BRESSLER, 2007). Esse processo também pode ser utilizado para produção de biocombustíveis a partir matérias primas como óleos vegetais in natura, óleo de cozinha residual, plásticos e tecidos (OOI et al., 2005).

Botton et al. (2012) cita que os biocombustíveis produzidos a partir desta reação de termo conversão utilizando matéria prima de valor residual podem substituir substancialmente os produtos provenientes de fontes fósseis, sendo então esta reação promissora no que tange a possibilidade da formação de frações semelhantes ao diesel de petróleo.

A reação de craqueamento de triglicerídeos consiste na quebra de ligações envolvendo os grupos funcionais éster e, em menor grau, as cadeias carbônicas dos ácidos graxos componentes dos óleos e gorduras, pelo aumento da temperatura do sistema, formando uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados (SUAREZ et al., 2007). Como afirma Santos et al. (2009), a formação do biocombustível a partir do craqueamento térmico ou termocatalítico depende de fatores tais como, temperatura, pressão, presença de catalisador, e assim possui inúmeras rotas e mecanismos reacionais. A Figura 3 mostra um esquema da reação de craqueamento de um triglicerídeo.



Figura 3 - Esquema do craqueamento de um triglicerídeo. Fonte: Suarez, 2009 (Adaptado).

Os ácidos carboxílicos formados são a maioria na composição dos produtos obtidos por craqueamento térmico e catalítico de óleos vegetais – tal como o óleo de soja – e é o grande responsável por algumas propriedades específicas como a acidez total e a viscosidade (SUAREZ et al., 2007).

O aquecimento em ausência de oxigênio (pirólise) de compostos orgânicos provoca a quebra das cadeias originalmente presentes, resultando em uma mistura de moléculas com cadeias menores e alguns produtos de elevada massa molar, precursores na formação de coque. No caso da pirólise de triglicerídeos, as diversas moléculas menores formam uma mistura de hidrocarbonetos com características físico-químicas muito semelhantes àquelas dos combustíveis fósseis, constituindo um ótimo substituinte para geração de energia (QUIRINO et al. 2009).

Os estudos e as aplicações de óleos vegetais no processo de craqueamento vem sendo realizados a partir da década de 1970, quando ocorreu a primeira crise do petróleo. A princípio, o principal processo aplicado à conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos líquidos foi a pirólise (MAHER & BRESSLER, 2007). Desde então essa tecnologia tem sido aprimorada, sendo que os estudos desenvolvidos envolvem principalmente a tecnologia empregada no craqueamento termocatalítico (BISWAS et al., 2012; DORONIN et al., 2012; DORONIN et al., 2012; DORONIN et al., 2012; CHEN & WANG, 2019) e hidrocraqueamento catalítico de óleos de cozinha residuais (BEZERGIANNI & KALOGIANNI, 2009; BEZERGIANNI et al., 2012).

2.4.2.1 Craqueamento térmico ou pirólise

O craqueamento térmico de triglicerídeos caracteriza-se pela pirólise dos óleos, ou gorduras, realizada na ausência de qualquer tipo de catalisador. Neste processo, o efeito térmico é o único responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes. Apesar de ser um processo simples que exige usar apenas altas temperaturas para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto ácido (AKTI et al., 2019). A formação de parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados tais como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos foram observados durante uma decomposição térmica (SANTOS et al., 2009). É um método muito útil no tratamento de substâncias com alto teor de hidrocarbonetos, em que uma mistura contendo longas cadeias são termicamente quebradas em cadeias menores (LAM et al., 2016).

O processo ocorre em duas etapas distintas e sucessivas. A primeira etapa, caracterizada pela formação de espécies ácidas, chamada de craqueamento primário e a segunda etapa, caracterizada pela decomposição dos ácidos produzidos durante a primeira etapa, recebe o nome de craqueamento secundário (SANTOS et al., 2009).

O craqueamento primário representado pela Figura 4 corresponde, principalmente, à formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo ou gordura. Para explicar esse processo, foram propostos dois mecanismos distintos: a transferência de um hidrogênio gama e a eliminação do hidrogênio beta; embora o último seja mais coerente com os produtos obtidos para a reação e com o conceito de acidez e basicidade de Lewis (MELO, 2010).



Figura 4 - Reação global para o craqueamento primário. Fonte: Melo, 2010.

No mecanismo da transferência do hidrogênio gama, cada uma das três cadeias de triglicerídeos são passíveis de eliminar um alceno terminal (verificados dentre os produtos da reação) gerando como subproduto uma molécula de triacetinil (C₉H₁₄O₆), não verificada entre os produtos da reação representadas na Figura 5. Sua ausência pode ser explicada por uma provável degradação posterior a altas temperaturas (QUIRINO et al., 2009).



Figura 5 - Mecanismo da transferência do hidrogênio gama. Fonte: Melo, 2010.

No mecanismo da beta eliminação, uma estrutura intermediária de seis membros fornece estabilidade para a rota reacional considerada. O hidrogênio na posição beta em relação à primeira cadeia de triglicerídeo, por ser mais ácido que os demais, interagem com os pares de elétrons do oxigênio do grupo acila da referida cadeia, formando o intermediário citado. A sequência do mecanismo encontra-se especificada na Figura 6. Uma sequência de duas eliminações beta nas cadeias de um triglicerídeo (A) e um rearranjo final resulta em dois ácidos carboxílicos de cadeia longa (B), uma molécula de acroleína (D) e uma molécula de ceteno (C). O número de átomos de carbono nas cadeias dos ácidos e do ceteno depende diretamente da composição do triglicerídeo em questão, uma vez que a clivagem de ligações C-C demanda uma maior quantidade de energia do que se verifica necessário no rompimento de ligações carbono-oxigênio e, portanto, acontecem com menor frequência (SANTOS et al., 2009; QUIRINO et al., 2009; LAM et al., 2016).



Figura 6 - Mecanismo da beta-eliminação para o craqueamento de triglicerídeos. A = molécula de triglicerídeo onde R, R' e R" são cadeias carbônicas saturadas ou insaturadas. A' = intermediário altamente instável do processo de degradação de óleos e gorduras, B = moléculas de ácido carboxílico formadas durante o processo, C = ceteno, D = acroleína. Fonte: Melo, 2010.

A análise dos produtos das reações de craqueamento de triglicerídeos por Cromatografia em Fase Gasosa (CG) vem revelando que ambas as rotas podem acontecer durante o processo, uma vez que são verificados alcenos terminais, acroleína e uma pequena quantidade de cetenos dentre esses produtos. Durante o craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário. Esse processo de desoxigenação pode acontecer por duas rotas distintas: a descarboxilação e a descarbonilação representados na Figura 7 (QUIRINO et al., 2009).



Figura 7 - Rotas para a degradação dos ácidos formados a partir do craqueamento primário. Fonte: Melo, 2010.

Embora o mecanismo de ambos os processos ainda não tenha sido completamente elucidado, existem evidências indicando que o processo ocorre por meio de reações de radicais mostrado na Figura 8, facilmente formados a elevadas temperaturas e na presença de O₂ (condições essenciais para a pirólise de triglicerídeos) bem como por condensação dos ácidos carboxílicos, originando cetonas simétricas, seguida da transferência do hidrogênio gama. Sabe-se ainda que, os dois mecanismos geram produtos diferentes; enquanto a descarbonilação fornece monóxido de carbono, água e alcenos terminais, a descarboxilação fornece dióxido de carbono e alcanos lineares. Experimentalmente, verificou-se, por meio da composição dos produtos finais, que os dois mecanismos acontecem simultaneamente durante o processo de pirólise, mas que a presença de catalisadores pode fornecer uma determinada rota (WIGGERS et al., 2009; MELO, 2010).



Figura 8 - Mecanismo via formação de radicais para a descarboxilação. Onde R-H representa um hidrocarboneto. Fonte: Melo, 2010.

Lima e colaboradores (2004) realizaram o craqueamento térmico dos óleos de soja, mamona e dendê, a temperaturas de 350°C a 400°C. Os produtos obtidos foram destilados e separados em frações, de acordo com a temperatura de destilação, o que possibilitou isolar as frações que apresentassem propriedades físico-químicas compatíveis com aquelas especificados para combustíveis baseados no petróleo. Os produtos do craqueamento do óleo de mamona apresentaram maior rendimento da fração pesada e maior percentual de ácidos graxos. A identificação dos diferentes produtos obtidos nos experimentos de craqueamento térmico foi feita por Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS), sendo identificados alcanos, alcenos, alcadienos e ácidos carboxílicos, mas não foram detectados compostos aromáticos.

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

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

Asomaning e colaboradores (2013) a fim de obter informações somente sobre o craqueamento térmico, utilizaram o ácido oleico, que é o principal componente de diversos triglicerídeos de óleos vegetais, como os presentes no óleo de soja, a temperaturas elevadas entre 350°C e 450°C, em um reator do tipo batelada, sob atmosfera de nitrogênio. Foi observado que após 8h de reação, quase todo o ácido graxo foi convertido gerando preferencialmente moléculas com 9 e 10 átomos de carbono, tanto de hidrocarbonetos como de ácidos carboxílicos.

Kraiem et al. (2016), realizaram o craqueamento térmico do óleo de cozinha residual para a produção e caracterização de bio-óleo. O craqueamento do óleo foi investigado usando reator de leito fixo. Os resultados obtidos indicaram que o óleo de fritura usado pode ser considerado uma importante matéria-prima para a produção de biocombustíveis em conversão termoquímica. O craqueamento do óleo de cozinha residual mostrou que uma fração líquida obtida de (76% em peso), composta de 63,87% em peso da fração orgânica ou bio-óleo bruto e 12,13% em peso da fração aquosa. Além disso, o bio-óleo produzido tem um importante valor calorífico que incentiva seu uso como combustível líquido renovável. No entanto, com superior acidez e viscosidade em comparação com o padrão de combustíveis convencionais, que limitam seu uso direto em motores a diesel.

2.4.2.2 Craqueamento termocatalítico

O craqueamento termocatalítico, é caracterizado pelo uso de catalisadores na reação, a fim de favorecer determinadas rotas reacionais e que consequentemente alteram a composição final dos produtos, resultando em maior seletividade dos produtos de craqueamento (BISWAS et al., 2012; WITTCOFF et al., 2014). Diversos catalisadores têm sido estudados para a produção de hidrocarbonetos a partir de óleos e gorduras, como zeólitas e aluminas (IDEM et al., 1997; MAHER & BRESSLER, 2007; DRONIN et al., 2014; NABEL et al., 2018). A influência desses sólidos foi estudada na tentativa de encontrar um meio de aprimorar o rendimento das reações de pirólise de óleos vegetais.

Catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, porém sai inalterado do processo (FOGLER, 2009). O catalisador geralmente muda uma velocidade de reação por meio de uma diferente rota molecular (mecanismo) para a reação, o desenvolvimento e o uso de catalisadores consistem na busca constante por novas maneiras de aumentar o rendimento no produto desejado (BISWAS et al., 2012). O uso de um catalisador proporciona um caminho de reação que tem energia de ativação mais baixa do que o da reação não catalisada (ATKINS, 2006). Catalisador pode tanto acelerar como retardar a formação de um produto particular, no entanto o catalisador não altera a composição final do equilíbrio termodinâmico do sistema, e somente modifica a velocidade com que o sistema se aproxima deste equilíbrio (ATKINS, 2006).

No caso de catalisadores sólidos heterogêneos, onde a reação catalítica ocorre na interface sólido-fluido, uma grande área interfacial é quase sempre essencial para atingir significativa atividade (CHEW & BHATIA, 2009). Em muitos catalisadores essa área é provida por uma estrutura porosa interna. Um catalisador que tem uma grande área resultante dos poros é dito ser um catalisador poroso. Algumas vezes, os poros são tão pequenos que admitem apenas pequenas moléculas, impedindo a entrada de moléculas maiores (SANTOS, 2013).

As reações de craqueamento catalítico ocorrem atualmente em maior volume em reatores com leito fluidizado, onde o catalisador, na forma de partículas muito finas, é mantido no fluido reagente pelo fluxo de vapor do mesmo, com tempo de residência na ordem de segundos, a temperaturas em torno de 500°C, e os produtos são rapidamente resfriados para prevenir a sua decomposição (WITTCOFF et al., 2014).

Idem et al. (1997) afirmam que, a formação do biocombustível a partir do craqueamento termo catalítico depende de fatores tais como, temperatura, pressão, tipo de catalisador, e assim possui inúmeras rotas e mecanismos reacionais já relatados em vários trabalhos e estudos referentes ao tema como Christoff (2007) e Chew & Bhatia (2009). Porém é largamente aceito na sociedade acadêmica o mecanismo reacional o qual os triglicerídeos sofrem uma decomposição térmica formando então ácidos graxos, cetenos e acroleína. Os cetenos e a acroleína, após reagir formam cetonas, aldeídos e ácido carboxílico que por sua vez se decompõem formando então os hidrocarbonetos. Os ácidos carboxílicos formados são a maioria na composição dos produtos obtidos por craqueamento térmico e catalítico de óleos vegetais (tal como o óleo de soja) e é o grande responsável por algumas propriedades específicas como a acidez total e a viscosidade (QUIRINO et al. 2009).

Segundo Idem e colaboradores (1997) o craqueamento com a presença de um catalisador envolve a quebra de moléculas de hidrocarbonetos formando moléculas com menor cadeia e núcleos aromáticos, onde a reação tem início pela formação de um íon carbônio, que vem a ser formado tanto pela adição de um átomo de hidrogênio a uma olefina quanto pela
remoção de um hidreto. Ambas que ocorrem pela interação dos hidrocarbonetos com os sítios ácidos presentes no catalisador.

Uma vez formado o íon carbônio, os meios pelos quais a formação dos produtos acontece depende principalmente da forma com que as interações ocorrem, como por exemplo, a isomerização, que pode ocorrer ou por deslocamento de íons hidreto, ou por deslocamento do grupo de metila, que ocorrem rapidamente (WITTCOFF et al., 2014). O que tende a acontecer é a estabilização do íon carbônio, pelo deslocamento da carga em direção ao centro da molécula, que leva à isomerização das olefinas quando ocorre a produção dos íons carbônio. No caso da formação de grupos cíclicos o que vem a ocorrer é a adição de um íon carbônio em uma insaturação, o que pode vir a formar um composto aromático, quando ocorrer a formação de um íon carbônio em uma cadeia cíclica insaturada (SPEIGHT, 2011).

Souza (2001) descreve as principais reações que ocorrem durante o craqueamento catalítico, que são promovidas pelas interações com os sítios ácidos do catalisador. As reações de desidrogenação são promovidas pelos sítios ácidos do tipo de Lewis, uma vez que estes têm a capacidade de remover ânions H⁻ dos hidrocarbonetos. A formação dos íons carbônio tem origem em sítios ácidos do tipo de Brönsted, que têm a capacidade de doar prótons. Gerando uma carga positiva na molécula. Migração dos grupos metila e transferências de hidrogênio ocorrem uma vez que a molécula com a carga tende a se estabilizar. A cisão- β ocorre quando um íon carbônio tem a ligação carbono-carbono fragmentada em condições termodinamicamente favoráveis. As reações são mostradas na Tabela 4 abaixo:

Reações que ocorrem durante o craqueamento termocatalítico						
Desidrogenação para						
alcenos	$R_1 C H_2 - C H_2 R_2 \rightarrow R_1 C H = C H R_2 + H_2$					
Formação do íon	$D C U = C U D + U^+ \rightarrow D C U - C U D^+$					
carbônio	$K_1 C H = C H K_2 + H \rightarrow K_1 C H_2 = C H K_2$					
Migração de grupos metil	$CH_3 - CH_2 - C^+ HR_6 \rightarrow C^+ H_2 CH (CH_3)R_6 \rightarrow CH_3 C^+ (CH_3)R_6$					
Transferência de	$R_1CH_2 - CHR_2 + R_3CH(CH_3)CH_2R_4$					
hidrogênio	$\rightarrow R_1 C H_2 C H_2 R_2 + R_3 C^+ (C H_3) C H_2 R_4$					
Cisão – β	$(CH_3)_2C^+ - CH_2 - CH(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C$					
	$= CH_2 + C^+ H (CH_3)_2$					

Tabela 4 - Reações do craqueamento termocatalítico.

Quanto maior a cadeia dos radicais livres presentes, mais estáveis eles serão, porém, a diferença entre suas estabilidades é pequena. Já para os íons carbônio a diferença entre a cadeia do íon altera substancialmente a sua reatividade e estabilidade, fazendo com que estes tendam a se rearranjar. Assim durante o craqueamento catalítico, a formação de radicais é desfavorecida termodinamicamente por necessitar de mais energia que as outras reações que o íon carbônio participa (WITTCOFF et al., 2014).

Diversos tipos de catalisadores já foram testados. Desde óxidos metálicos (QUIRINO, et al., 2009;), alumina e sílica, amorfos, (IDEM et al., 1997; PRADO & ANTONIOSI FILHO, 2009; NABEL et al., 2018) zeólitas (WILLIAMS e NUGRANAD, 2000; CHEW & BHATIA, 2008; EMORI et al., 2017), materiais mesoporosos (TWAIQ et al., 2003; TWAIQ et al., 2004; OOI & BHATIA, 2007; ZANDONAI et al., 2019) e compósitos destes dois últimos (OOI et al., 2004; TWAIQ et al., 2004).

O craqueamento secundário é bastante intensificado quando ocorre na presença de um catalisador amorfo, o que proporciona aumento na conversão do óleo, diminuição dos produtos oxigenados no produto líquido orgânico e elevação da quantidade de gases, em detrimento da fase líquida orgânica (IDEM et al., 1997; QUIRINO et al. 2009). Tais fatos estão associados à dificuldade de difusão das grandes moléculas de hidrocarbonetos oxigenados pelos poros dos citados sólidos e à adsorção dessas moléculas nos sítios ácidos superficiais dos mesmos, onde reações de desoxigenação são intensificadas (IDEM et al., 1997; WILLIAMS & NUGRANAD, 2000).

Idem et al. (1997) trabalharam utilizando como catalisadores as zeólitas HZSM-5 e alumina-silicatos. O processo para a conversão do óleo de canola foi realizado em um reator de leito fixo, com pressão atmosférica e nas temperaturas que variaram de 400 e 500 °C. Os resultados obtidos mostraram que a estrutura e o tamanho dos produtos finais são determinados principalmente pela característica seletiva de forma do catalisador.

Ooi et al. (2004) examinaram o craqueamento catalítico da mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de palma sobre o catalisador HZSM-5 num micro reator de leito fixo à pressão atmosférica, e temperatura de reação que variaram de 400-450°C, diferenciando a relação ácido graxos/catalisador (6:10), sobre o rendimento de hidrocarboneto líquido. Os principais componentes dos produtos gasosos foram propano, propileno, butano e butileno. O produto líquido orgânico (PLO) obtido continha hidrocarbonetos líquidos, que pertencem à fração de gasolina, querosene e diesel, respectivamente. A distribuição do produto variou à medida que a temperatura e a mistura de ácidos graxos em relação ao catalisador foram

alteradas. O rendimento de produto gasoso aumentou com a temperatura e não foi influenciado com aumento da proporção de ácido graxos/catalisador, enquanto o rendimento de PLO diminuiu de 62,2 para 55,9% em peso. O maior rendimento para gasolina foi obtido a temperatura de 425°C, com uma razão ácido graxos/catalisador 8. Já para o PLO, o maior rendimento foi a 450°C, com uma razão ácido graxos/catalisador 6.

Twaiq et al. (2004) realizaram testes de craqueamento utilizando os catalisadores MCM-41, HZSM-5 e um composto de MCM-41/ZSM5. Os materiais foram testados no processo de craqueamento catalítico do óleo de palma em reator de aço sob fluxo de nitrogênio e pressão atmosférica, com temperatura de 440 °C e velocidade espacial de 2,5 h⁻¹. O material compósito preparado apresentou desempenho comparável ao obtido utilizando materiais como HZSM-5 e MCM-41. A maior atividade catalítica em termos de conversão de óleo de palma foi de 90 -99%, obtida utilizando-se o compósito de ZSM-5 revestido com alumino silicato mesoporoso. Os materiais compósitos contendo menor proporção de revestimento obtiveram destaque e foram selecionados para melhorar o rendimento da fração da gasolina. O catalisador composto demonstrou uma seletividade para a produção da fração gasolina. Entre os diferentes tipos de catalisadores compostos, os compósitos com 10% de sílica apresentaram os maiores rendimentos na fração de gasolina de 47%, contudo o rendimento da fração gasolina diminuiu com o aumento da camada de sílica.

Siswanto e colaboradores (2008) estudaram a obtenção da condição ideal na produção de hidrocarbonetos na fração da gasolina derivada do petróleo, a partir do óleo de palma sob rota tecnológica de craqueamento termocatalítico utilizando, para isto um catalisador mesoporoso. O craqueamento termocatalítico de óleo de palma foi conduzido num micro reator de leito fixo equipado com controladores de temperatura. A temperatura da reação foi fixada em 450°C e com velocidade espacial horária mássica (WHSV) no intervalo de 15 a 25 h⁻¹, enquanto que a relação óleo-catalisador (O/C) foi variada no intervalo de 30 a 50. O rendimento máximo de produto líquido orgânico (PLO) foi de 60,73%, obtido na relação O/C de 32,50 e WHSV de 19,38 h⁻¹ e da gasolina de 43,63% obtido na proporção O/C de 32,00 e WHSV de 19,00 h⁻¹, ocorrendo reação de craqueamento secundário. O óleo de palma foi quebrado em diversos produtos (gás, coque, gasolina, querosene e diesel). Verificou-se que o catalisador MCM-41 é um catalisador promissor para a produção de biocombustíveis a partir de óleo vegetal de palma.

Chew e Bhatia (2009) utilizaram a zeólita HZSM-5 e zeólita beta no craqueamento termocatalítico e evidenciaram que a primeira favoreceu a produção da fração da gasolina,

enquanto que a utilização da zeólita beta favoreceu a produção das frações querosene e diesel. Esses autores também constataram que a distribuição dos produtos e os rendimentos também foram influenciados pela acidez do catalisador. Quanto maior a acidez do catalizador maior será o rendimento do produto líquido formado.

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

Doronin e colaboradores (2012) investigaram as rotas de transformação de óleos vegetais (coco, colza, mostarda e girassol) sob condições de craqueamento catalítico. Foi demonstrado que a introdução de zeólita HZSM5 na composição do catalisador de craqueamento de óleo promove a formação de olefinas leves $C_2 - C_4$ e o rendimento de propileno e butileno aumenta. Durante a craqueamento em catalisadores do tipo bizeólitas (HZSM5/HY) são observados rendimentos elevados de ambas as frações de gasolina e olefinas leves. Os óleos com um índice elevado de instauração foram craqueados no catalisador de bizeólita, produzindo principalmente hidrocarbonetos mono e poliaromáticos. Verificou-se que para a produção máxima de olefinas leves e gasolina é necessário utilizar óleos com uma concentração aumentada de ácidos graxos saturados.

Botton et al. (2012), testaram o craqueamento termocatalítico da mistura de óleo de fritura usado-lodo da estamparia têxtil para a produção de combustíveis com baixo índice de acidez. Os produtos líquidos obtidos foram identificados como compostos distribuídos entre C₄ e C₂₂. As curvas de destilação identificam compostos distribuídos por faixa de temperatura de ebulição, similares ao diesel. Os resultados da caracterização destes mostram que a densidade relativa da fase pesada se situa na faixa paramétrica do diesel. A análise do índice de acidez dos produtos obtidos mostra que este parâmetro é menor se comparado com os dados da literatura e ao experimento realizado sem o lodo, devido, essencialmente, à ação catalítica do lodo de estamparia têxtil. A análise cromatográfica mostrou a presença de hidrocarbonetos na faixa de C₄ a C₁₀. O efeito catalítico de compostos inorgânicos presentes no lodo de estamparia, que reduziu a temperatura ótima de craqueamento, de 500-525 °C para 475 °C reduzindo, também,

o índice de acidez do óleo em mais de 70%. O trabalho apresentou uma viabilidade do uso do processo de craqueamento termo-catalítico para a produção de biocombustíveis com potencial para substituírem os combustíveis fósseis e como estratégia para a destinação final de resíduos de óleo de fritura usado e do lodo de estamparia têxtil.

O craqueamento do óleo de girassol realizado por Doronin et al. (2014) teve como objetivo estudar o efeito da composição de um catalisador híbrido formado pelas zeólitas HY e HZSM-5 em diferentes proporções. A faixa de temperatura reacional variou de 450 - 510 °C e o reator utilizado foi o de leito fixo. A análise dos resultados indicou que o catalisador HY teve uma seletividade maior para os hidrocarbonetos na faixa da gasolina e que a presença da zeólita HZSM-5 no catalisador híbrido promoveu a formação de hidrocarbonetos C₂ – C₄, devido ao craqueamento secundário dos hidrocarbonetos referentes à gasolina.

Nabel e colaboradores (2018) investigaram o desempenho da γ -alumina na reação de craqueamento catalítico dos óleos de mamona (CTO) e de jatropha (JO) para obtenção de biocombustíveis. Os biocombustíveis obtidos foram caracterizados e especificados de acordo com as normas ASTM e foram comparados ao combustível fóssil equivalente. Foram realizadas análises de Cromatografia em Fase Gasosa (CG) dos óleos e dos biocombustíveis produzidos pelo craqueamento. A concentração de catalisadores influenciou significativamente a reação de craqueamento catalítico do CTO e JO para produção de biocombustíveis. Os sítios ácidos ativos no catalisador são responsáveis pela reação de craqueamento dos óleos, o aumento da quantidade do catalisador utilizado aumentou a área reativa do catalisador interagida com os óleos, e também aumentou o número de sítios ácidos ativos que participaram da reação. O estudo cromatográfico mostrou que o biocombustível de CTO tem maior teor de hidrocarbonetos com maiores comprimentos da cadeia de hidrocarbonetos na faixa de C₁₆ - C₁₈ e > C₁₈ (32,39 %), enquanto no caso dos biocombustíveis JO o teor de hidrocarbonetos mais baixas de C₅ - C₁₂ (45,65 %) aumentaram consideravelmente.

Nguyen e colaboradores (2021) investigaram o a produção de biocombustíveis a partir do óleo de cozinha residual (WCO) usando o processo de craqueamento catalítico de fluido gasto (SFCC). O processamento de WCO foi realizado em uma unidade de craqueamento catalítico fluido com temperaturas que variam de 450 a 520 °C. Os rendimentos dos produtos da reação, incluindo o gás e o líquido, foram determinados por sistemas de Cromatografia em Fase Gasosa. A eficiência do processamento de WCO foi avaliada através do rendimento total de produtos rentáveis, como gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina e diesel. O efeito da razão catalisador para WCO (C/O) foi estudado sobre uma temperatura de 450 °C. O rendimento total dos produtos rentáveis aumenta de 63% para 85% com a relação C/O aumentando de 1,5 para 3,5. O aumento do C/O leva a uma diminuição significativa de hidrocarbonetos. Ocorre uma diminuição de 30,7% para C/O de 1,5 para apenas 4,2% para C/O de 3,5, indicando alto desempenho de craqueamento inferiores em C/O alto. C/O superior também aumenta a conversão de gasolina com relação ao diesel e GLP. De fato, em relação à C/O de 3,5, obtiveram rendimentos do diesel, da gasolina e do GLP de 33,4%, 39,5% e 11,7%, respectivamente, enquanto o rendimento do coque foi limitado apenas a 5,3%. Já para a razão de 1,5 de C/O os rendimentos maiores foram para o diesel de 38,8%, 20,4% de gasolina e 3,7% de GLP, com uma formação de coque de 5,1%.

2.4.2.3 Hidrocraqueamento catalítico

Hidrocraqueamento é um processo pelo qual produtos petrolíferos pesados são convertidos em produtos químicos mais leves com pontos de ebulição mais baixos na presença de hidrogênio e um catalisador adequado (GUISNET & RIBEIRO, 2004). Em comparação com o craqueamento térmico, o hidrocraqueamento é realizado a temperaturas relativamente baixas, tem melhor atividade catalítica, e facilita a conversão de combustíveis em produtos de alta qualidade com alta relação hidrogênio/carbono e baixo teor de impurezas (por exemplo, metais) (RANA et al., 2007). Isso elimina os processos de pós-tratamento geralmente exigidos no craqueamento térmico e, portanto, reduz significativamente o custo total de processamento (MOSIEWSKI & MORAWSKI, 2005).

O hidrocraqueamento é um dos processos catalíticos mais antigos conhecidos no refino do petróleo, mas o início de sua aplicação industrial ocorreu na década de 1960. Logo em seguida, a crise do petróleo aumentou demais os custos de seus derivados e do gás natural, matéria-prima necessária para a produção de hidrogênio que, por sua vez, é o principal insumo em processos de hidrorrefino. Esse fato afetou a rentabilidade do processo levando à uma retração na implantação de novas unidades no mundo. As primeiras unidades de hidrocraqueamento foram concebidas inicialmente para converter materiais gordurosos em gasolina e querosene. A melhoria dos catalisadores e as modificações no processo tornaram possível a obtenção de produtos em uma ampla faixa de destilação (SPEIGHT, 2011).

O hidrocraqueamento é predominantemente utilizado no refino de petróleo. Em uma única refinaria pode existir uma ou várias plantas de hidrocraqueamento subjacentes, dependendo da reação desejada. Isso torna, de certa forma, essas plantas subjacentes disponíveis para conversões paralelas de matérias-primas distintas. O rápido avanço da nanotecnologia na última década abriu novos caminhos para a síntese de catalisadores e abriu caminho para novas aplicações, como a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais, óleos residuais e biomassa. (BEZERGIANNI et al., 2018).

O hidrocraqueamento catalítico pode garantir a produção de combustíveis com especificação bastante restrita através do aumento da relação hidrogênio carbono das frações produzidas, a eliminação de heteroátomos e o aumento do rendimento de nafta e destilados médios (na faixa do querosene e do diesel) (SILVA et al., 2007). Complexas reações catalíticas reator de hidroconversão, e térmicas ocorrem no promovendo craqueamento, hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação, hidrodesmetalização, hidrodesoxigenação, hidrodessulfurização, hidrogenação e formação de coque. Nas reações de hidrodesnitrogenação, hidrodesmetalização e hidrodesoxigenação ocorre a retirada do heteroátomo pela hidrogenação das reações químicas. Como consequência destas reações diminui-se a formação de emissões de poluentes na queima do óleo, como NO_x e SO_x (COSTA, 2014).

A tecnologia de hidrocraqueamento catalítico pode converter óleos vegetais, gorduras animais, óleos de algas, óleos residuais dentre outras matérias-primas, em biocombustíveis com alto rendimento. Os triglicerídeos podem ser degradados em n-parafinas e iso-parafinas na faixa do diesel, querosene e gasolina. O produto obtido ainda possui alto poder calorífico, alto índice de cetano, aumento do nível de saturação e estabilidade à oxidação em relação aos combustíveis fósseis e biocombustíveis convencionais (SONTHALIA & KUMAR, 2019).

O hidrocraqueamento emprega alta pressão parcial de hidrogênio, cuja finalidade é reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar compostos aromáticos e polinucleados, bem como olefinas e diolefinas geradas no processo de craqueamento. Além disso, as severas condições de processo proporcionam também a hidrogenação de compostos sulfurados e nitrogenados (SILVA et al., 2007).

Primeiramente, o processo de hidrocraqueamento realiza a saturação das ligações duplas das cadeias carbônicas dos triglicerídeos dos óleos vegetais, além de ocorrer as seguintes reações (DOUVARTZIDES et al., 2019):

 Hidrodessulfurização, remoção de enxofre pela quebra das ligações de carbono e enxofre;

- Hidrodesnitrogenação, remoção de nitrogênio;
- Desoxigenação, remoção de oxigênio;

• Hidrodesmetalização, remoção de metais, principalmente os sulfetados.

A desoxigenação pode ser composta por três reações consecutivas, a hidrodesoxigenação, a descarboxilação e a descarbonilação. A reação de hidrodesoxigenação o oxigênio é removido somente na forma de água, assim os hidrocarbonetos produzidos apresentam cadeias carbônicas de mesmo tamanho dos ácidos graxos dos triglicerídeos. Já a reação de descarboxilação o oxigênio é removido na forma de CO₂, enquanto que a descarbonilação é uma reação para remoção de oxigênio que é liberado na forma de CO e água. Nessas duas etapas, os hidrocarbonetos produzidos possuem cadeia com números de carbonos menores que em relação aos ácidos graxos de origem. Essas etapas estão representadas na Figura 9 (DOUVARTZIDES et al., 2019).



Figura 9 - Reações de desoxigenação de óleos vegetais. (A) descarbonilação, (B) descarboxilação e (C) hidrodesoxigenação. Fonte: Douvartzides et al., 2019 (adaptado).

Os processos de hidrocraqueamento são semelhantes entre si, e podem funcionar com um ou dois estágios de reação, segundo a natureza da carga e o objetivo de produção. Assim, pode-se trabalhar visando a maximização de cortes de GLP, gasolina, querosene de aviação ou diesel. Atualmente, o processo em duas etapas é mais empregado, por permitir maior flexibilidade de cargas e proporcionar a produção de frações diversas de acordo com as necessidades de mercado. A Figura 10 apresenta um processo de hidrocraqueamento em duas etapas (GUISNET & RIBEIRO, 2004). O início do processo se dá com a injeção de hidrogênio à carga, que em seguida passa por um forno e o fluxo entra no primeiro reator. O efluente do reator pré-aquecido segue para um tanque de alta pressão, onde é retirado o excesso de hidrogênio, o qual é comprimido e retorna ao reator, havendo a reciclagem do gás. A corrente líquida segue para um tanque de flash (sistema de coleta para uma variedade de linhas de drenagem de condensado), onde os gases leves se desprendem. O resíduo do tanque de flash é dirigido para uma torre de fracionamento. Pela corrente de topo da torre, saem GLP e nafta leve, há também uma retirada intermediária de nafta pesada, querosene e diesel.

O resíduo que se encontra o fundo da torre, composto por hidrocarbonetos de alta massa molar que não foram convertidos, é enviado ao segundo estágio de craqueamento, onde se realiza a conversão final.



Figura 10 - Processo de hidrocraqueamento em duas etapas. Fonte: Guisnet & Ribeiro, 2004 (adaptado).

Por meio da reação de hidrocraqueamento catalítico é possível reunir as reações de craqueamento com as de hidrogenação com o objetivo de melhorar a composição dos produtos direcionando-os à desoxigenação da matéria prima, como por exemplo: os triglicerídeos, para a obtenção de hidrocarbonetos líquidos para fins de combustíveis. A incorporação de hidrogênio nas cadeias carbônicas diminui a quantidade de aromáticos formados e pela saturação das cadeias promove a linearização das mesmas. É possível também com esse

processamento alcançar concentrações muito baixas de poluentes no produto (ZANDONAI et al., 2016).

Embora este processo necessite da implantação de equipamentos caros e de grande porte devido às drásticas condições do processo e deposição metálica no catalisador, a crescente demanda por destilados de menor massa molar e maior valor agregado, evitando perdas e poluição, faz com que esse processo se torne economicamente vantajoso. Esta tecnologia tem sido aplicada para produzir gasolina de alta qualidade, combustível para aviação, gasóleo e lubrificantes (COSTA, 2014).

Bezergianni e Kalogianni (2009) investigaram o óleo de cozinha usado como matériaprima na reação de hidrocraqueamento, bem como os principais parâmetros que afetam o rendimento do produto e a qualidade desse processo. Em particular, o efeito da temperatura do reator e da velocidade espacial mássica horária (WHSV) e os dias em fluxo sobre os rendimentos e qualidade do produto. O hidrocraqueamento foi realizado em uma unidade de usina piloto de pequena escala. Uma série de experimentos foram realizados para estudar o efeito da temperatura do reator e o WHSV, além disso, os efeitos da desativação do catalisador também foram explorados. A conversão e o rendimento geral dos biocombustíveis foram favorecidos com o aumento da temperatura e a diminuição do WHSV, à medida que a atividade do craqueamento é aumentada. No entanto, temperaturas de reação e WHSVs moderados são mais atraentes se a produção de diesel for direcionada, enquanto temperaturas mais altas e WHSVs menores devem ser empregados se a produção de gasolina for importante. A remoção de heteroátomos (enxofre, nitrogênio e oxigênio) também está aumentando à medida que a temperatura de hidrocraqueamento aumenta, com a desoxigenação particularmente favorável.

A saturação, no entanto, não é favorecida com a temperatura indicando a necessidade de um passo de pré-tratamento (hidrotratamento) antes do hidrocraqueamento, para permitir a saturação das ligações duplas antes da quebra e remoção dos heteroátomos. Por fim, a desativação do catalisador foi observada por meio da conversão de monitoramento, remoção do heteroátomos e eficácia da saturação com o aumento dos dias em fluxo. Em todos os casos, a eficácia do catalisador foi diminuída com o aumento dos dias em fluxo, mas em taxas diferentes. A conversão e a remoção de oxigênio também são significativamente afetadas e sua perda de eficácia parece mais rápida do que os outros mecanismos de reação.

Ortiz e colaboradores (2016) avaliaram a diferença na razão SiO₂/Al₂O₃ durante o hidrocraqueamento do óleo de soja bruto. A reação foi realizada em um reator de leito fixo (PBR) a 450 °C e WHSV de 2,23 h⁻¹ sob atmosfera de hidrogênio. Observou-se que o aumento

na razão SiO₂/Al₂O₃ diminuiu a acidez das zeólitas, a área especifica e diâmetro de poros do catalisador, evidenciando que embora a estrutura cristalina das zeólitas seja igual, a distribuição dos produtos de reação foi diferente por causa dos diferentes valores de acidez presentes.

Dujjanutat e Kaewkannetra (2020) utilizaram o óleo de palma pré-tratado e refinado (RPO) e o óleo de palma (PKO) como matérias-primas para investigar a produção de querosene via reação de hidrocraqueamento. Os resultados revelaram que a temperatura teve efeito fortemente significativo no rendimento e a condição ótima foi encontrada em 477 ° C, 5,6 MPa e 1,5 h⁻¹ de WHSV. Posteriormente, o biocombustível bruto foi separado por destilação fracionada, o rendimento do biocombustível foi obtido em aproximadamente 90%. O querosene foi o produto predominante obtido de ambas as matérias-primas. A maior seletividade de querosene obtida foi de 55,35% quando o PKO foi usado, enquanto no caso de RPO a seletividade de querosene foi de 49,59%. Além disso, a maior seletividade da bio gasolina foi encontrada quando o RPO foi utilizado, em contraste, foi obtida a menor seletividade de diesel (6,03%). Por outro lado, a matéria-prima PKO obteve a menor seletividade para a bio gasolina com 25,46% e proporcionou o diesel mais alto com 19,19%. Esses resultados mostraram que o PKO forneceu produtos de cadeia de hidrocarbonetos mais pesados do que o RPO quando foi usado como matéria-prima inicial através da reação de hidrocraqueamento, portanto o RPO apresentou matéria-prima mais adequada para a produção de querosene do que PKO devido às propriedades de seus produtos. Além disso, a remoção de oxigênio influenciou a perda de carbono na amostra porque o átomo de oxigênio pode ser transformado em CO e CO₂.

Istadi e colaboradores (2021) realizaram o estudo da reação hidrocraqueamento para a produção de biocombustíveis de baixa oxigenação a partir do óleo de palma, usando catalisadores de craqueamento catalítico de fluido residual (RFCC) aprimorados. Os autores concluíram que a acidez total dos catalisadores não afetou significativamente a conversão de óleo de palma através do processo de hidrocraqueamento, enquanto o tipo de sítio ácido dos catalisadores tem um papel significativo. Quanto mais sítios ácidos de Brønsted, menor a conversão do óleo de palma e menor atividade de desoxigenação. Caso contrário, os sítios ácidos de Lewis tem um papel significativo no mecanismo de reação de desoxigenação. A introdução de gás hidrogênio no sistema de reação tem um papel significativo na desoxigenação, quebrando as ligações duplas. Além disso, os compostos de hidrocarbonetos aumentam com a temperatura do reator, na qual os hidrocarbonetos de cadeia menor se formaram.

2.5 CATALISADORES PARA CRAQUEAMENTO

O catalisador pode tanto acelerar como retardar a formação de um produto particular, este não afeta o equilíbrio, somente altera a velocidade da reação. Uma vez que a reação catalítica ocorre na interface sólido-fluido, uma grande área interfacial é quase sempre essencial para atingir significativa velocidade de reação. Em muitos catalisadores essa área é provida pela estrutura porosa interna ((MAHER & BRESSLER, 2007). Um catalisador que possui uma grande área resultante dos poros é considerado mais apropriado para este tipo de reação (BISWAS et al., 2012). Algumas vezes, os poros são tão pequenos que admitem pequenas moléculas, mas evitam a entrada das grandes. Materiais com esse tipo de poro são chamados de peneiras moleculares, que podem ser substâncias naturais, tais como determinadas argilas e zeólitas, ou totalmente sintéticas, tais como alumino silicatos cristalinos (FOGLER, 2009).

Inúmeros tipos de catalisadores foram propostos para o processo de craqueamento catalítico de óleos vegetais. Esses catalisadores são geralmente classificados em quatro tipos; catalisadores homogêneos, catalisadores heterogêneos, biocatalisadores e nanocatalisadores, que são chamados de substâncias em qualquer forma com uma seção transversal inferior a 100 nm (GALADIMA, et al., 2015; ISHIHARA, 2019).

Catalisadores heterogêneos e homogêneos são os mais utilizados na reação de craqueamento catalítico de óleos vegetais, podendo ser classificados em diferentes categorias (BISWAS et al., 2012). O óleo vegetal pode ser catalisado usando catalisadores homogêneos e heterogêneos, mas a taxa de reação é mais rápida com um catalisador homogêneo do que com um catalisador heterogêneo. A principal desvantagem de um catalisador homogêneo é a sua recuperação após a reação de craqueamento. Em contrapartida, a fase de um catalisador heterogêneo é diferente da dos reagentes, facilitando o processo de separação, que pode ser alcançado em várias etapas (CHI et al., 2021). Além disso, um catalisador heterogêneo pode ser reutilizado após um simples processo de lavagem. Os produtos de craqueamento podem resultar da aplicação de um catalisador heterogêneo devido ao menor teor dos íons dissolvidos nos produtos em comparação com o uso de um catalisador homogêneo (ZHANG et al., 2020).

Dadas as suas vantagens acima mencionadas, catalisadores heterogêneos são considerados eficazes e rentáveis no craqueamento catalítico de óleos vegetais em comparação com catalisadores homogêneos (ISHIHARA, 2019). No entanto, a distorção da microestrutura da superfície catalisadora e o bloqueio de alguns sítios ácidos ativos devido à formação de coque impõem limitações à aplicabilidade dos catalisadores heterogêneos (ZHANG et al.,

2020). Assim, a fabricação de catalisadores heterogêneos ativos e passivos de regeneração é uma tarefa importante no craqueamento catalítico dos óleos vegetais.

Os catalisadores empregados no processo de craqueamento apresentam características em comum. Destas é possível citar a presença de sítios ácidos, a elevada área específica, a composição de aluminosilicatos, a estabilidade térmica e a capacidade de fragmentar moléculas orgânicas, esta conferida principalmente pela acidez. Os catalisadores de peneira molecular são os tipos mais empregados no processo de pirólise/craqueamento catalítico (ISHIHARA, 2019). As zeólitas e SBA-15, por exemplo, possuem algumas vantagens sobre os catalisadores amorfos de alumina, devido a sua estrutura cristalina e sua seletividade, o que pode conferir a reação de hidrocraqueamento um resultado melhor (MAHER & BRESSLER, 2007).

2.5.1 SBA-15

A primeira síntese de peneiras moleculares mesoporosas ordenadas foi relatada na literatura em 1969, porém devido à falta de análise esta descoberta não foi reconhecida. Foi então que Kresge e colaboradores (1992), sintetizaram uma nova família de materiais, chamados peneiras moleculares mesoporosas da família M41S. Estes sólidos foram preparados por reações hidrotérmicas de géis de aluminossilicato em presença de tensoativos catiônicos (sais de amônio quaternário), sendo que o tamanho de seus poros pôde ser controlado pelo tamanho da cadeia carbônica do tensoativo. Variando-se as condições de síntese como por exemplo o pH, a temperatura, o tempo e os agentes direcionadores de estrutura, pôde-se obter materiais mesoporosos com estruturas diferentes entre elas, a forma hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50). Estes novos sólidos despertaram um grande interesse devido à uniformidade dos tamanhos de poros, além do arranjo espacial dos poros a longo alcance (KRESGE et al., 1992; BECK et al., 1992). É representado na Figura 11 as estruturas mais comuns dos materiais da família da M41S.



Figura 11 - Estruturas mais comuns dos materiais da família M41S. A – Hexagonal, B – Cúbica e C – Lamelar. Fonte: Tattershall et al., 2001.

Foi no ano de 1998 que Zhao et al. (1998) descobriram uma nova família de materiais porosos, denominados SBA (*Santa Bárbara Amorphus*). Dentre estes materiais o que mais ganhou visibilidade foi a SBA-15, principalmente devido sua estrutura hexagonal. Os materiais do tipo SBA constituem uma família de peneiras moleculares mesoporosos a base de sílica, com estrutura de poros altamente ordenada, com diâmetro médio de poro variando de 2 a 30 nm e grande estabilidade térmica e hidrotérmica (DAO et al., 2008).

A SBA-15 contém mesoporos com arranjos hexagonais uniformes e paredes espessas, o que proporcionam uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica que a sílica mesoporosa convencional MCM-41, conforme mostrado na Figura 12. Os agentes direcionadores de estruturas utilizados para a síntese da SBA-15 são relativamente mais baratos, não tóxicos e biodegradáveis, quando comparados aos usados na preparação da MCM-41 (ZHAO et al., 1998a).



Figura 12 - Estrutura hexagonal dos canais da MCM-41 e SBA-15. Fonte: Ogura et al., 2005 (adaptado).

Materiais mesoporosos ordenados podem ser preparados por uma variedade de procedimentos e sobre uma extensa faixa de composições, usando-se para isso vários direcionadores de estrutura diferentes. Os direcionadores de estrutura orgânicos mais utilizados são: surfactantes (catiônicos, aniônicos e neutros), templates poliméricos (copolímeros em bloco, dendrimeros e látex) e sistemas biológicos (proteínas, polissacarídeos, bactérias e vírus) (SOUSA, 2009). Os direcionadores de estrutura possuem uma estrutura molecular consistindo de um grupo funcional hidrofóbico (cauda apolar) junto a um grupo hidrofílico (cabeça polar). Essa estrutura e conhecida como anfifílica. Moléculas anfifílicas são constituídas de uma região hidrofóbica (cadeia carbônica), não polar, e uma hidrofílica (grupo terminal), polar. Devido a estas características, importantes propriedades físicas e químicas ocorrem quando estas moléculas entram em contato com a água (SOUSA, 2009).

Dentro da família de materiais do tipo aluminosilicatos, a SBA-15 vem recebendo maior atenção da comunidade científica em decorrência da sua estrutura mesoporosa unidirecional e também pelo seu elevado volume e diâmetro médio de poros. Os seus mesoporos, ordenados hexagonalmente e interligados por microporos, como apresentado na Figura 13, possibilitam o alojamento ou a difusão de grandes moléculas; o que confere a este material uma grande potencialidade na área de catálise (FORNÉS et al., 2003; DAO et al., 2008).



Figura 13 - Estrutura hexagonal de poros da SBA-15. Fonte: Luz Jr., 2010 (adaptado).

Este silicato mesoporoso, SBA-15, pode ser preparado facilmente a baixas temperaturas entre 35 e 80°C resultando em uma ampla gama de tamanhos dos poros e espessuras de paredes uniformes, usando uma variedade de copolímeros tribloco sendo o mais apropriado o Pluronic 123. As etapas de sínteses do material SBA-15 têm inicialmente uma organização das moléculas de surfactantes para formar micelas (Luz Jr., 2010). Posteriormente, as micelas se agrupam formando tubos cilíndricos e estruturas semelhantes a bastonetes, apresentado na Figura 14.

Em soluções aquosas, os copolímeros formam micelas e dependendo das condições de síntese podem ser cilíndricas e se organizarem em fases altamente ordenadas. Com a adição de precursor de silicato à solução do surfactante, o silicato condensa e se polimeriza preenchendo o espaço entre as micelas do surfactante. Finalmente com a remoção do surfactante, obtém-se uma estrutura oca com grande área específica e volume de poros. O copolímero, que é composto por três partes de polímero com segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos, é utilizado como direcionador de estrutura em meio ácido elevado (ZHAO et al. 1998).



Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura da SBA-15, sintetizada com copolímero tribloco P123. Fonte: Zhao et al., 1998a.

A SBA-15 é normalmente sintetizada em meio fortemente ácido, utilizando o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica e o copolímero tribloco Pluronic P123 (EO20PO70EO20) como direcionador (ZHAO et al., 1998). Desde a primeira síntese, realizada por Zhao et al. (1998), o processo de síntese desta peneira molecular é tradicionalmente realizado da seguinte forma: inicialmente, o direcionador é solubilizado, sob agitação e aquecimento brando, em uma solução aquosa concentrada de ácido clorídrico. Em decorrência desta solubilização e da natureza tensoativa do copolímero utilizado como direcionador, há formação de uma estrutura micelar, constituída de um domínio hidrofóbico e outro hidrofílico. Depois desta etapa, acrescenta-se a fonte de sílica, que é hidrolisada no meio fortemente ácido e, posteriormente, passa a interagir com as micelas do direcionador orgânico e a condensar sobre as mesmas. Então, o gel obtido a partir destas etapas iniciais é submetido a um tratamento hidrotérmico a 100 °C, durante o qual, observa-se uma intensificação da condensação das espécies de sílica sobre a estrutura micelar do direcionador orgânico, a qual dá origem à estrutura mesoporosa da SBA-15.

Após o tratamento térmico, o material obtido é lavado para remoção do excesso de direcionador e, em seguida, seco a temperatura ambiente. A remoção das micelas aprisionadas no material inorgânico, e consequente desobstrução dos mesoporos da peneira molecular, é realizada por meio de uma etapa de calcinação, exemplificado na Figura 15.



Figura 15 - Mecanismo de formação SBA-15 Fonte: Araújo et al., 2016 (adaptado).

Os materiais constituídos por sílica pura são de uso limitado para aplicações catalíticas, devido à falta de sítios catalíticos ativos e relativamente baixa estabilidade hidrotérmica. Para seu uso como catalisador faz-se necessário à sua modificação (AKTI et al., 2019).

De acordo com Quintella (2012), um dos métodos mais empregados para modificar as propriedades dos materiais mesoporosos é incorporar heteroátomos na rede de sílica. Este procedimento pode acontecer por diferentes métodos e o objetivo é obter materiais mesoestruturados semelhantes aos que contém só silício, mas com novas propriedades resultantes da incorporação de um heteroátomo, segundo os trabalhos de Dao e colaboradores (2008), Araújo e colaboradoes (2016) e Akti e colaboradores (2019), estes são os principais métodos de síntese:

a) Método Hidrotérmico ou síntese direta: É um método de síntese direta que consiste na condensação do precursor do íon metálico junto com o precursor da espécie de silício na presença do surfactante antes da etapa de síntese hidrotérmica. O objetivo que se pretende é substituir isomorficamente na rede da sílica os átomos de silício pelos correspondentes íons metálicos. b) Método de Impregnação: É o método convencional utilizado para preparação de catalisadores suportados e é provável que seja um dos mais usados para incorporar diferentes tipos de fases ativas. No entanto, não se pode assegurar de que com este método os componentes ativos se encontram localizados exclusivamente nos canais dos materiais mesoporosos.

c) Deposição química a vapor: Este é um processo pós síntese onde os precursores inorgânicos ou organometálicos são depositados na superfície dos materiais mesoporosos mediante sublimação a vácuo.

Existem diferenças significativas entre as zeólitas com heteroátomo e os materiais mesoporosos com átomos de silício substituídos por íons metálicos. Em particular, enquanto que na maioria das zeólitas as posições ativas se encontram todas expostas sobre a parede interna dos canais e são acessíveis aos substratos que participam da reação, nos materiais mesoporosos uma grande parte destas posições se encontra incluída na parede sendo inacessível aos substratos (QUINTELLA, 2012).

2.6 CRAQUEAMENTO SOB SBA-15 FUNCIONALIZADA

Conforme relatado anteriormente, a aplicação da SBA-15 em processos em que envolvem moléculas grandes é fortemente vantajoso. Consequentemente ela vem sendo objeto de estudo no processo de craqueamento catalítico de óleos vegetais. A incorporação de heteroátomos tem como objetivo melhorar as características do material, favorecendo a conversão e seletividade dos produtos.

Ooi e colaboradores (2005) com o objetivo de comparar o desempenho catalítico de dois materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15, funcionalizados com alumínio, realizaram o craqueamento do óleo de palma. A conversão do óleo sobre a SBA-15 se mostrou fortemente dependente das razões nSi/nAl, pois enquanto a SBA-15 pura teve uma conversão de pouco mais de 61% em massa, a Al-SBA-15 com razão nSi/nAl igual a 10, apresentou uma conversão maior de que 88%. Também foi observado que a incorporação do metal diminuiu a formação de coque. Em relação ao produto final, foram produzidas frações de gasolina com cerca de 40%, de querosene com aproximadamente 20 % e diesel por volta de 10 %. Por meio desses resultados, os pesquisadores concluíram que a Al-SBA-15 foi melhor em termos de estabilidade, seletividade e atividade com relação à Al-MCM-41.

Luz Jr. (2010) estudou a síntese em duas etapas da SBA-15 com lantânio com diferentes razões nSi/nLa (25, 50 e 75) com a finalidade de aplicá-las no craqueamento do óleo de buriti. Em cada teste catalítico foram utilizados 100 g de óleo e 1 g de catalisador. O óleo e o

catalisador foram colocados num sistema de destilação sem agitação e aquecidos da temperatura ambiente à 450 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os vapores formados saíram do balão e passaram por um condensador. Foram obtidas duas frações líquidas, uma aquosa e uma orgânica. As caracterizações dos catalisadores mostraram que a incorporação do lantânio aumentou a área específica e diminuiu o diâmetro médio dos poros. Sítios ácidos de Lewis foram detectados e foram aumentando conforme a quantidade de lantânio na estrutura. As frações obtidas pelas reações foram relativas ao diesel, indicando que os poros com maior diâmetro médio da SBA-15 inibem o craqueamento das cadeias carbônicas em frações menores.

Zandonai et al. (2019) realizaram o craqueamento catalítico do óleo de soja bruto, com a utilização de Zr-SBA-15 e avaliaram as razões de nSi/nZr (20, 40 e 100). As sínteses de SBA-15 incorporadas com zircônio geraram matérias com a organização típica do material, o que proporcionou acidez. O aumento do teor de Zr aumentou a acidez, mas desorganizou a estrutura porosa para as razões menores. O craqueamento com Zr-SBA-15 mostrou que o diâmetro de poros grandes contribuiu para um melhor acesso dos triglicerídeos, gerando uma conversão elevada para uma vazão mássica de óleo 20 vezes maior que a carga de catalisador. Foi possível observar que a acidez do material melhorou a produção de combustíveis. Vale ressaltar também que o aumento da acidez elevou a produção de gases e gasolina, como observado para as razões nSi/nZr de 20 e 40 que apresentaram maiores valores de acidez. Já para a razão nSi/nZr de 100, foi produzida uma maior quantidade de diesel e querosene.

Zhao e colaboradores (2020) trabalharam na síntese hidrotérmica direta da SBA-15 com ferro (Fe). A síntese ocorreu em duas etapas, primeiro o Pluoronic P123 foi dispersado em água deionizada e mantido sob agitação por 4 h, à 45 °C (solução A). Depois uma determinada quantidade de cloreto férrico foi adicionada, juntamente com TEOS, em água deionizada e agitada até que a solução fosse uniformemente misturada (solução B). Posteriormente a solução B foi adicionada na solução A. Essa nova solução foi mantida em agitação, a 45 °C, por 12 h. A etapa de envelhecimento, filtração e secagem foram seguidas conforme a síntese clássica (ZHAO et al., 1998). O material mesoporoso foi obtido com sucesso devido a acidez da hidrólise do íon Fe. A área específica da Fe-SBA-15 estava entre 890 e 750 m² g⁻¹ e o tamanho médio dos poros foi de 8–10 nm. Em relação ao teor ácido das amostras, observou-se que o aumento da razão nFe/nSi era proporcional ao aumento dos sítios ácidos. A atividade catalítica foi testada pelo craqueamento de poliolefinas. O desempenho do catalisador foi satisfatório na seletividade do produto e mostrou-se altamente estável.

Shengbo et al. (2022) em seu trabalho tiveram como objetivo craquear o óleo de cozinha residual (WCO) utilizando o catalisador CaO/SBA-15 impregnado, para produzir hidrocarbonetos líquidos com alta porcenagem de fração de biogasolina. Além disso, investigaram a capacidade da fração de biogasolina, bem como a biogasolina misturada a gasolina comum no aumento de sua eficiência. Os testes foram realizados em um reator de leito fixo, a uma temperatura de 450 °C em WHSV de 4,6 h⁻¹. Observou-se que o catalisador CaO/SBA-15 apresentou melhor resultado com relação aos demais materiais (SBA-15 e CaO). O CaO/SBA-15 aumentou o rendimento líquido, mas reduziu o rendimento de gás e coque, enquanto o CaO mostrou a tendência oposta. O óxido básico CaO converteu 44% do óleo residual em 27% do produto líquido com 24% de fração de biogasolina. A SBA-15 converteu cerca de 63 % do óleo em 41% de combustível líquido com 30,4% de biogasolina. Os autores observaram um aumento acentuado no rendimento do produto ao usar o catalisador composto CaO/SBA-15. O CaO/SBA-15 (2%) converteu 94% da WCO em 66% do combustível líquido e com aumento adicional na carga (4%), a conversão aumenta para 97% e rendimento de aproximadamente 69,7%. Os estudos realizados das misturas de biogasolina com a gasolina comum em motores a combustão se mostraram positivos, podendo ser usadas em um futuro próximo.

Alguns trabalhos foram realizados com utilização de heteroátomos de alumínio incorporados na estrutura da SBA-15, a fim de melhorar o desempenho do catalisador. Um estudo da síntese de Al-SBA-15 mesoporosa por Lin et al. (2011), que sistematicamente investigaram a influência de diversos parâmetros de síntese (razão atômica Si/Al proporção molar P₁₂₃/SiO₂ e a temperatura de envelhecimento), as propriedades dos materiais finais e também a estabilidade hidrotérmica. Nas condições estudadas, o papel das espécies de alumínio combinado com o controle da etapa de hidrólise provou ser eficaz para a obtenção de Al-SBA-15 altamente ordenada, com o alumínio localizado principalmente em sítios de coordenação tetraédricos apresentando alta estabilidade hidrotérmica. A ordenação aumentou com quantidades crescentes de sulfato de alumínio, que foi utilizado como a fonte de metal na síntese.

Liu e colaboradores (2020) sintetizaram Al-SBA-15 ultraestável e fortemente ácida para o craqueamento catalítico de polietileno de baixa densidade (LDPE). O Al-SBA-15 resultante sintetizado em meio relativamente neutro exibiu um teor de alumínio muito maior, uma força ácida mais forte e especialmente as propriedades ácidas Brønsted predominantes em comparação com aquelas sintetizadas sob as condições ácidas tradicionais. Com relação a atividade catalítica, o Al-SBA-15 sintetizado em meio de pH relativamente neutro (6 - 8), apresentou melhores resultados, em que a diferença na atividade pode ser atribuída à variação da acidez e da morfologia do catalisador. Em primeiro lugar, ambos possuem grande quantidade de sítios ácidos e propriedades ácidas de Brønsted dominantes, que são favoráveis para a reação de quebra da cadeia lateral, especialmente para os grandes reagentes de moléculas que têm que superar a forte resistência à difusão. Em segundo lugar, as diferentes atividades catalíticas do Al-SBA-15 sintetizados sem ácido estão notavelmente relacionadas com as variações morfológicas, que foram por conta dos tipos de fontes de Al utilizadas na síntese (sulfato de alumínio).

Kang e colaboradores (2021) avaliaram a funcionalização da SBA-15 com a incorporação direta de alumínio. Al-SBA-15 foi produzida por meio de duas soluções. Na solução A foi realizada a dispersão, sob agitação e 40 °C, do P123. A solução B, a fonte de silício (TEOS) e o sal de alumínio foram misturados e hidrolisados por 4 h. Posteriormente, a solução B foi injetada na solução A, sob agitação, e mantidas a 40 °C por 24 h. A etapa de envelhecimento foi realizada por 24 h. Após essa etapa, o precipitado foi filtrado e seco (120 °C) e calcinada à 550 °C sob fluxo de ar sintético por 6 h. As propriedades catalíticas das amostras foram estabelecidas na reação de hidroisomerização do n-octano. Os sítios ácidos de Brønsted obtidos pela funcionalização com Al resultaram em um catalisador com bom desempenho catalítico, ou seja, uma atividade catalítica relativamente estável com relação a conversão de n-octano e alta seletividade de isômeros, além de acelerar a reação na direção dos isoalcanos enquanto reduz o tempo de residência dos intermediários e produtos.

No Quadro são apresentadas informações sobre a reação de craqueamento catalítico utilizando os catalisadores do tipo SBA-15 funcionalizados.

Catalisador	Óleo Vegetal	Temp.	Reator	Conversão	Referência
SBA-15 Al-SBA-15	Óleo de palma	450°C	FBR	61% 88%	Ooi et al., 2005
Al-SBA-15(5) Al-SBA-15(10) Al-SBA-15(20)	Óleo de palma	450°C	FBR	96% 86% 72%	Ooi & Bhatia, 2007
SBA-15 La-SBA-15(25) La-SBA-15(50) La-SBA-15(100)	Óleo de buriti	450°C	Batelada	70% 79% 83% 81%	Luz Jr et al., 2011
SBA-15 Zr-SBA-15 (20) Zr-SBA-15 (40) Zr-SBA-15 (100)	Óleo de Soja Bruto	450°C	FBR	37%* 46%* 49%* 48%*	Zandonai et al., 2019
CaO-SBA-15	Óleo de Cozinha Residual	450°C	FBR	94%	Shengbo et al., 2022

Resultados obtidos pela utilização da SBA-15 funcionalizada

*Seletividade para hidrocarbonetos

WHSV: Velocidade Espacial Horária Mássica

FBR: Reator de Leito Fixo

2.7 RESUMO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em resumo, a utilização da peneira molecular SBA-15 como catalisador na reação de craqueamento de óleos vegetais tem recebido maior atenção nos últimos anos, justamente por suas propriedades relacionadas a quebra e fragmentação de moléculas maiores e de elevado peso molecular, em hidrocarbonetos que estão dentro da faixa dos combustíveis fósseis. Entretanto, por si só a SBA-15 pura possui baixo índice de acidez, o que pode diminuir seu rendimento e seletividade, para suprir essa desvantagem se faz necessário a incorporação de metais. A utilização do alumínio se torna interessantes para tal funcionalização, pois é um metal

abundante, barato e possuí características favoráveis à reação de hidrocraqueamento. A técnica de ajuste do pH do gel durante a síntese do catalisador pode favorecer a incorporação direta do metal na rede da sílica, possibilitando um melhor aproveitamento do material. É válido ressaltar que a utilização do óleo de soja residual como matéria prima se demonstra uma alternativa relevante, principalmente como forma de reaproveitamento e atribuição de valor agregado para um resíduo que até então é problemático, tanto para saúde humana quanto para o meio ambiente.

Dentre os demais catalisadores funcionalizados, Al-SBA-15 se destaca devido a sua elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, estrutura hexagonal com a presença de mesoporos interligados com microporos que facilitam a difusão de grandes moléculas, potencializando sua utilização na catálise, além de sua acidez, proveniente da introdução do átomo de alumínio em sua estrutura. A escolha do método e as condições de síntese desempenham um papel importantíssimo, de modo que um equilíbrio entre as fases ácida e metálica darão origem a um catalisador mais seletivo em relação aos produtos. Testes catalíticos em reator de leito fixo foram realizados utilizando a SBA-15 e Al-SBA-15 na reação de hidrocraqueamento do óleo de soja virgem e residual a 450 °C. A temperatura de reação foi determinada- baseando-se em trabalhos do mesmo segmento presentes na literatura que obtiveram melhores desempenhos. O desempenho catalítico na conversão dos óleos foi determinado pelo rendimento e seletividade para os hidrocarbonetos líquidos de interesse. Além disso, outros pesquisadores do grupo também avaliaram o efeito da adição de outros tipos de metais, como o zircônio, o cobre e o lantânio afim de melhorar o desempenho do catalisador visando, principalmente, o aumento da seletividade de produtos líquidos dentro da faixa dos biocombustíveis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os materiais a serem utilizados neste trabalho foram de pureza analítica, exceto o óleo de cozinha residual.

Os reagentes químicos utilizados foram:

- Ácido Bórico PA H₃BO₃ (Synth);
- Ácido Clorídrico HCl 36% (Synth);
- Ácido Fluorídrico HF 50% (Exodo);
- Ácido Fórmico CH₂O₂ 98% (Sigma-Aldrich);
- Ácido Nítrico HNO₃ 65% (Hades Química);
- Ácido Sulfúrico H₂SO₄ 95% (QHEMIS);
- Ácido Trifluoroacético C₂HF₃O₂ 99% (Oakwood Chemical);
- Brometo de Potássio KBr (Sigma-Aldrich);
- Cloreto de Amônio NH₄Cl (Sigma-Aldrich);
- Cloreto de Sódio NaCl (Synth);
- Clorofórmio-*d* CCl₃D 99,8% (Cambridge Isotope Laboratories);
- Éter 18-coroa-6 C₁₂H₂₄O₆ (Sigma-Aldrich);
- Fenolftaleína C₂₀H₁₄O₄ PA-ACS (Synth);
- Hexano CH₃(CH₂)₄CH₃ 98% (Sigma-Aldrich);
- Hidróxido de Amônio PA NH4OH 30% (Hades Química);
- Hidróxido de Sódio NaOH PA (Synth);
- Isopentano C₅H₁₂ 99% (Fisher Chemical);
- Isopropanol C₃H₈O 99,5% (Sigma-Aldrich);
- Isopropóxido de Alumínio C₉H₂₁O₃Al 98% (Acros Organics);
- Metanol CH₂OH 99,8% (Sigma-Aldrich);
- Pluronic P123 EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (BASF Co.);
- Tetraetilortosilicato TEOS, C₈H₁₂O₄Si 98% (Sigma-Aldrich);
- Tolueno C₆H₅CH₃ PA-ACS 99,8% (Synth).

3.1 PROPRIEDADES DO ÓLEO DE COZINHA RESIDUAL

O óleo de soja residual de fritura foi coletado em um restaurante da cidade de Presidente Prudente – SP. O óleo em questão não tinha mais utilidade para fritura dos alimentos e posteriormente seria descartado. Apenas a filtragem com papel filtro foi necessária para remover as impurezas sólidas provenientes principalmente dos alimentos. Para a remoção da umidade foi realizada a secagem do óleo em uma estufa por 2 horas a 120 °C.

3.1.1 Índice de Acidez

O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 grama de amostra de óleo. O índice de acidez foi determinado segundo o método da AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS) Cd 3d-63 (AOCS, 1997), que é aplicável a óleos vegetais e animais e vários produtos derivados deles. Cada amostra foi analisada em triplicata, tomando-se alíquotas de 1 g diluídas em 10 g de solvente composto de uma mistura 1:1 de tolueno (Synth) e isopropanol (Sigma), segundo o proposto pelo método. Com o auxílio de 3 gotas de indicador fenolftaleína (Synth) a 1% em isoprapanol (Sigma), realizou-se a titulação, sob agitação, até a observação do ponto de viragem. O volume de titulante consumido em cada determinação foi anotado e utilizado para obtenção do índice de acidez por meio da Equação 1:

$$IA = \frac{V.C.56,1}{m} (1)$$

Em que:

V: Volume do titulante utilizado (mL);

C: Concentração do titulante (mol L^{-1});

m: Massa da amostra (g).

3.1.2 Densidade

A densidade (ρ) do óleo foi determinada a uma temperatura de 20 °C com o auxílio de um picnômetro de volume igual a 10 mL, o experimento foi realizado em triplicata para registro dos valores.

3.1.3 Viscosidade Cinemática

A viscosidade do óleo foi determinada pelo método de viscosímetro de bola, em que a viscosidade é analisada a partir da medida do tempo t necessário para que uma pequena esfera percorra uma certa distância entre duas marcas indicadas no tubo do viscosímetro preenchido com o líquido. O princípio de funcionamento deste viscosímetro baseia-se num balanço de forças efetuado sobre uma esfera em queda livre (velocidade constante) num meio fluido, conforme indicado na Figura 16.



Figura 16 - Balanço das forças que atuam na esfera no viscosímetro.

A equação para o cálculo da viscosidade é:

$$\mu = t(\rho_s - \rho_l)K$$

Em que:

- μ A viscosidade dinâmica em *cP*;
- ρ_s A densidade da esfera ($g \ cm^{-3}$);
- ρ_l A densidade do líquido sob temperatura de medição ($g \ cm^{-3}$);
- *t* Tempo de queda da esfera em segundos (*s*);
- *K* A constante conexão da esfera ($cm^2 s^{-2}$).

Encontrando o valor da viscosidade dinâmica (μ) é possível então calcular a viscosidade cinemática pela equação:

$$\eta = \frac{\mu}{\rho}$$

 η - Viscosidade cinemática ($mm^2 s^{-1}$);

 μ - A viscosidade dinâmica em *cP*;

 ρ - Densidade do material ($g \ cm^{-3}$).

3.1.4 Análise dos Triglicerídeos (TAGs) e Ácidos Graxos (AGs)

A determinação dos triglicerídeos, e ácidos graxos do óleo de cozinha residual foi realizada de acordo com o método proposto por Tonin e colaboradores (2018), pelo método de injeção direta em Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (DI-ESI-MS), no Laboratório Fenn de Espectrometria de Massas, Universidade Federal do Paraná – Jandaia do Sul (UFPR). A fim de testar as condições de sistema, o ácido fórmico e o ácido trifluoroacético (TFA; Merck) foram testados em três níveis (0,1, 0,3 e 0,5%) para otimizar a ionização. Ácido fórmico a 0,1% v/v TFA foi selecionado como o melhor indutor de ionização para as amostras do óleo residual de fritura. Testes com éter 18-coroa-6 (Sigma-Aldrich) como agente sequestrante de íons sódio e potássio foram realizados para favorecer íons protonados.

A solução estoque da amostra foi preparada solubilizando 10,0 μ L do óleo residual em 25,0 mL de metanol (Sigma-Aldrich) em frascos volumétricos. Foi realizada uma diluição de 1,9 mL de metanol acidificado com 0,1% (v / v) de TFA e 50,0 μ L da solução estoque de 18coroa-6 (0,68 mg mL⁻¹) em tubo Eppendorf. Foram injetados manualmente 5 μ L da solução final no equipamento de Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray, para análises dos TAGs. Esse procedimento foi realizado em triplicata. A solução transportadora era composta por metanol 0,1% TFA e 0,034 mg mL⁻¹ 18-coroa-6.

Os TAGs nas amostras reagiram por transesterificação com metanol, usando o método de Hartiman e Lago (1973), adaptado por Maia e Rodriguez-Amaya (1993). Resumidamente, 100 mg de óleo foram pesados em um tubo de ensaio e 4,0 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹ em metanol foram adicionados. O frasco contendo a mistura foi aquecido em banho-maria em ebulição por 5 min, com posterior resfriamento em água. Cerca de 5,0 mL do reagente esterificante (NH₄Cl / H_2SO_4 / Metanol) foram adicionados em um tubo de ensaio; o sistema foi novamente aquecido em banho-maria por 5 min e resfriado em água. Em seguida, 4,0 mL de solução saturada de

NaCl e 5,0 mL de hexano foram adicionados aos tubos e agitados vigorosamente por 30 segundos. Finalmente, o éster metílico de padrão interno (Sigma) foi adicionado. Após a separação de fases, a fase superior foi coletada para injeção no cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama.

Para o cálculo dos componentes principais, os dados de abundância dos íons foram normalizados, por conversão em porcentagem de íons. Para este cálculo, apenas os íons com abundância acima de 3% na região m/z de 830-930, onde os TAGs estão localizados, foram considerados.

As análises foram realizadas em espectrômetro de massa Premier XE triplo-quadrupolo (Waters) com resolução unitária nas condições otimizadas: voltagem capilar 3,5 kV, voltagem do cone 50V, voltagem do extrator 5V, temperatura de dessolvatação de 400 °C, e fluxo de gás do cone 300 L h⁻¹. O nitrogênio foi usado como nebulizador e gás de dessolvatação. As análises foram realizadas com o espectrômetro de massas operando em modo de varredura completa.

Para permitir a estimativa semiquantitativa, todos os TAGs tiveram a capacidade de ionização corrigida com os resultados da Cromatografia em Fase Gasosa. Desta forma, os resultados obtidos puderam mostrar a composição do óleo pela porcentagem individual de cada TAG. Esses valores (% de intensidade) para cada TAG identificado, obtidos pelos espectros foram convertidos para as intensidades individuais dos ácidos graxos para cada íon de TAG, e um fator de correção calculado foi aplicado usando a porcentagem da composição originada das análises de Cromatografia em Fase Gasosa.

O cromatógrafo a gás (Thermo Scientific) foi equipado com um detector de ionização de chama, injetor split/splitless e coluna capilar de sílica fundida CP-7420 (Agilent Select FAME). Os parâmetros de operação foram os seguintes: temperatura da coluna 165 °C por 18 min, aquecida a 235 °C, (4 °C min⁻¹) e mantida por 20 min; as temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 230 e 250°C, respectivamente. Os fluxos de gás foram de 1,2 mL min⁻¹ para gás de arraste (H₂), 30 mL min⁻¹ para gás de reposição (N₂) e 30 e 300 mL min⁻¹ de gás (H₂) e ar sintético, respectivamente, no detector de ionização. As amostras foram injetadas em modo split (proporção de 40: 1). O volume de injeção foi de 1,0 μ L. A identificação e quantificação dos ácidos graxos livres foram realizadas comparando o tempo de retenção com os padrões internos e externos.

3.2 SÍNTESE DA SBA-15

Os materiais utilizados para a síntese da SBA-15 foram, ácido clorídrico, direcionador de estrutura copolímero Pluronic P123, tetraetilortosilicato (TEOS) e água deionizada.

O procedimento de síntese conforme o método proposto por (ZHAO et al., 1998a), mostrado na Figura 17, que consiste na dissolução de 4 gramas do direcionador Pluronic P123 em 30 gramas de água deionizada e 120 gramas de HCl 2 Mol L⁻¹, a 40°C e sob agitação por 4 horas. Após este período de tempo, adiciona-se 8,5 gramas de TEOS (fonte de silício), ainda mantendo a mistura sob agitação, a 40°C, por 24 horas para devida cristalização do material. O gel obtido foi então colocado em autoclaves de aço inoxidável com copos de Teflon internos, no qual foram aquecidos a 100 °C em uma estufa, durante a etapa de envelhecimento, por 48 horas. Decorrida a etapa de envelhecimento, o material obtido foi resfriado a temperatura ambiente, filtrado a vácuo e lavado com água deionizada em excesso. Em seguida, o sólido foi seco em estufa a 100 °C, por 24 horas. Por fim, para a retirada do template do sólido, a amostra foi calcinada a 550 °C, rampa de 10 °C min⁻¹, por 6 horas a atmosfera de ar.



Figura 17 - Método de síntese da SBA-15 proposto por (ZHAO et al., 1998a). Fonte: Coslop, 2021 (adaptado).

3.3 SÍNTESE DOS CATALISADORES AI-SBA-15

O catalisador MeSBA-15 (Me = Alumínio) foi produzida em 3 razões diferentes de nSi/nAl (5, 10 e 20), baseando-se nos trabalhos de Ooi et al. (2005) e Ooi & Bhatia (2007), com

o propósito de avaliar a influência da quantidade de metal na acidez do material e, consequentemente, nos testes catalíticos. O Isopropóxido de Alumínio foi utilizado como fonte de alumínio. O método utilizado na síntese direta dos metais na SBA-15 foi adaptado dos trabalhos desenvolvidos por Li e colaboradores (2008) e Zanatta e colaboradores (2021), representado na Figura 18.

Primeiramente, em um recipiente de teflon, adicionou-se 4 gramas do direcionador de estruturas Pluronic 123 em 100 mL de HCl 2 mol L⁻¹, visando sua dissolução. Esta solução, nomeada de Solução A, foi mantida sob agitação magnética por 4 horas e temperatura de 40 °C. Simultaneamente, outra solução, nomeada de Solução B, foi preparada também em um béquer de teflon, adicionando-se 8,5 gramas de tetraetilortosilicato, TEOS e a quantidade de isoporpóxido de alumínio para a razão Si/Al desejada em 10 mL de HCl 2 mol L⁻¹, mantendo-se também em agitação magnética por 4 horas, entretanto a temperatura ambiente. Transcorrido o tempo de agitação, adicionou-se a Solução B, gota a gota, na solução A, observando a formação de um gel, o qual foi mantido a temperatura de 40 °C e a agitação utilizada previamente na Solução A, porém por 24 horas nesta etapa.

Depois de terminado este processo, o gel foi transferido para autoclaves de aço inoxidável com tubos internos de Teflon e mantidos a 100 °C por 24 horas. Após esta primeira etapa, o gel foi resfriado em temperatura ambiente, a acidez foi ajustada ainda nos recipientes de Teflon com hidróxido de amônio NH₄OH concentrado, que é menos agressivo a solução, até atingir o pH = 6 e então retornado à autoclave por mais 24 horas a 100 °C. O sólido precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada em excesso e seco em estufa a 100 °C por 24 horas.

Para a retirada do direcionador (P123) dos poros do sólido, a amostra foi previamente homogeneizada e calcinada sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min⁻¹) por 2 horas, a 550 °C (rampa de 10 °C min⁻¹) e posteriormente sob fluxo de ar sintético (100 mL min⁻¹) a mesma temperatura por mais 2 horas de acordo com (AKTI et al., 2019).



Figura 18 - Método de síntese MeSBA-15 adaptado de (LI et al., 2008; ZANATTA et al., 2021). Fonte: Coslop, 2021 (adaptado).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores produzidos é de fundamental importância para compreender se de fato o material com as características desejadas foi obtido, e principalmente, embasar as discussões dos resultados obtidos nesse trabalho. As amostras sintetizadas foram submetidas às análises de: Difração de raios X (DRX), análise Textural de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio, Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (NH₃-DTP), Oxidação à Temperatura Programada (OTP), Espectrometria Absorção Atômica (EAA), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

O estudo da organização estrutural do material foi realizado por meio da difração de raios X. Essa técnica ocorre por meio da incidência de um feixe de raios X sobre a amostra, que resulta de um processo de espalhamento no qual os raios são dispersos pelos elétrons dos átomos sem alteração no comprimento de onda. A análise das posições do efeito de difração leva imediatamente a um conhecimento do tamanho, forma e orientação da célula

unitária. A caracterização da SBA-15 foi realizada em baixo e alto ângulo onde é possível confirmar a característica amorfa do material.

A análise em baixo ângulo foi conduzida no difratômetro Shimadzu XDR 7000, com radiação Cu-K α , no laboratório de análises de Difração de Raios X no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), com range 2 θ de 0,5–10°, passo de 0,02° e velocidade de 1° min⁻¹. Em relação aos difratogramas em alto ângulo, esses também foram realizados no laboratório do COMCAP/UEM, utilizando o equipamento difratômetro Shimadzu LabX 6000, radiação Cu-K α , com passo de 0,02°, velocidade de 10° $\leq 2\theta \leq 80^\circ$.

3.4.2 Análise Textural: Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A análise textural do catalisador se baseia no processo de adsorção, que permite a determinação para sólidos em forma de pó, da área específica, diâmetro de poros, distribuição do tamanho e do volume dos poros. Em resumo, o método se baseia no volume de nitrogênio adsorvido no material em baixa temperatura, em que o nitrogênio se condensa sobre o material, e a pressão parcial do meio é variada, tanto na etapa de adsorção quanto na dessorção.

Área específica e volume de poros foram determinados pela análise de fisissorção de nitrogênio (Linde, pureza > 99.999%) a 77 K e pressões de 1.2×10^{-3} a 0.092 MPa utilizando o analisador Micromeritics ASAP 2020. Anteriormente à análise, a amostra foi submetida a um tratamento no Flow-Prep sob fluxo de nitrogênio e calor para secagem da superfície do material. A amostra de catalisador foi desgaseificado a 1.3×10^{-4} MPa e 300 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, por 3 horas. A área específica foi determinada utilizando a equação de BET (BRUNAUER et al., 1938) e o volume de poros foi calculado utilizando a adsorção de ponto único a *P*/*P*₀ = 1. Essa análise foi realizada no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica LATI-DEQ/UEM.

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

Essa análise teve por objetivo avaliar a acidez dos materiais, pela capacidade que os sítios ácidos de um material sólido têm de adsorver amônia (NH₃), e em seguida dessorver esse mesmo composto em temperaturas superiores à da adsorção. Dessa forma, é possível determinar tanto a quantidade dessorvida quanto a força ácida dos sítios presentes no catalisador. As etapas que consistem esse método são detalhadas a seguir. Primeiramente foram pesados 0,2 gramas

de amostra, a qual foi submetida a um pré-tratamento, com objetivo de remover a umidade contida na amostra, a temperatura de 300 °C, com vazão de 19 mL min⁻¹ de nitrogênio durante 1 hora. Posteriormente, foi iniciado a adsorção da amônia, sob temperatura de 100 °C. A remoção do excesso ocorre na mesma temperatura, sob fluxo de nitrogênio, por 2 horas. Por fim, executou-se a etapa de dessorção da amônia quimissorvida, por meio de aquecimento, até 700 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A quantificação da acidez se deu pela integração da área da curva do gráfico gerado. O equipamento utilizado para a análise foi o CHEMBET 3000 da QuantaChrome Instruments no Laboratório de Sistemas e Processos Químicos - LSPQ do DEQ-UEM.

3.4.4 Oxidação à Temperatura Programada (OTP)

A determinação da reatividade do coque formado foi realizada mediante ensaios de Oxidação à Temperatura Programada no Laboratório de Sistemas e Processos Químicos, em um equipamento CHEMBET 3000 da Quantachrome, acoplado a um espectrômetro de massas THERMOSTARTM da Pfeiffer Vacuum. Foram introduzidos 50 mg de catalisador em um reator de quartzo em formato de "U" para todas as análises. As mostras de catalisador coqueificado foram pré-tratadas a 300 °C por 1 hora, com fluxo de nitrogênio de 20 mL min⁻¹. Em seguida a reação ocorreu sob fluxo de uma mistura de 5% O₂/Ar a 15 mL min⁻¹, com uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹, de 100°C até 900 °C, onde foi mantida na temperatura final até completa oxidação, ou seja, até que o monóxido e o dióxido de carbono não fossem mais detectados. De modo a se quantificar o reagente e os produtos da reação de oxidação, um padrão de CO₂ foi injetado no equipamento em quantidades de 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 e 2,50 mL, sempre em triplicatas, para se obter uma média do valor das áreas para cada quantidade injetada.

Em seguida, a área de cada injeção foi relacionada com o seu respectivo volume para a construção de uma reta de calibração. Com a equação desta reta foi possível analisar a quantidade do gás detectado no espectro ao longo da reação, obtendo-se assim a quantidade de carbono em cada amostra de catalisador. Foram realizadas análises com os catalisadores utilizados no hidrocraqueamento do óleo residual e do óleo virgem, para efeito de comparação do tipo e quantidade de coque formado em ambos.

3.4.5 Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

A composição química *bulk* dos catalisadores foi determinada pela técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica, que consiste na absorção de comprimentos de onda específicos de cada átomo no estado fundamental. Por meio dessa técnica é possível determinar a quantidade de átomos de cada elemento presente no material sintetizado. A princípio foi realizada a abertura das amostras que consiste em adicionar 0,5 mL de água régia (HNO₃ e HCl na proporção de 1:3) e 3 mL de ácido fluorídrico em um recipiente de Teflon contendo 0,2 g de amostra e colocar em uma chapa de aquecimento. Após o volume reduzir significativamente e a amostra se solubilizar, a solução foi resfriada a temperatura ambiente. Posteriormente, adicionou-se 10 mL de água deionizada, 5 mL de H₃BO₃ (4%), 1 mL de HCl concentrado e segue-se novamente para aquecimento. A solução foi então retirada do aquecimento assim que apresenta um aspecto límpido. Na sequência, a solução foi transferida para um balão volumétrico de plástico de 100 mL, completando o seu volume com água deionizada. As concentrações dos íons metálicos solubilizados foram então determinadas por espectrometria de absorção atômica em chama no equipamento Spectra AA, modelo 50B da Varian, no Laboratório do COMCAP/UEM.

3.4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier é uma técnica utilizada para identificação de compostos ou grupos funcionais orgânicos ou inorgânicos que fazem parte da estrutura de um composto, por meio das vibrações sensíveis e insensíveis à estrutura através de radiação no espectro do infravermelho (IR). As vibrações sensíveis correspondem à topologia da estrutura mesoporosa do material, às vibrações das ligações externas entre tetraedros, enquanto as insensíveis à estrutura correspondem às vibrações internas aos tetraedros. As amostras de SBA-15 e Al-SBA-15 foram misturadas e pastilhadas utilizando Brometo de Potássio (KBr) de grau analítico da Sigma-Aldrich na proporção 1;3200 (m/m). As varreduras de IR das amostras foram realizadas no equipamento Vertex 70v da marca Bruker, disponível no Laboratório do Departamento de Física da UEM, intervalo espectral de 400 e 4000 cm⁻¹, 4 cm⁻¹ de resolução, 124 varreduras, 5 KHz de frequência e background realizado com padrão de KBr.

3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas visando a obtenção de micrografias da estrutura, morfologia e organização dos poros do suporte mesoporoso. A análise foi realizada para os catalisadores SBA-15 pura e Al-SBA-15 nas três razões de Si/Al. A técnica foi sucedida na Central de Microscopia do COMCAP/UEM, utilizando o microscópio Shimadzu SuperScan SS-550. Prévio à análise, as amostras foram submetidas ao processo de liofilização com nitrogênio líquido por cerca de 24 horas para retirada total de umidade das amostras, diminuindo assim a possível interferência durante as varreduras do material, em seguida foram colocadas em tubos de teflon e armazenadas em dessecador/congelador. Posteriormente, as amostras foram fixadas a um suporte de alumínio/aço inoxidável (Stub) com fita adesiva condutora de carbono e então recobertas com ouro via metalização pela técnica *sputtering*.

3.4.8 Granulometria

A definição da granulometria do catalisador é importante para reações em leito fixo, uma vez que essa tem influência direta nas condições operacionais que envolvem um processo catalítico. Após a síntese e calcinação, os catalisadores foram peletizados em uma prensa hidráulica, sob compressão de 3000 kgf cm⁻², no próprio Laboratório de Sistemas e Processos Químicos DEQ/UEM. A faixa granulométrica estabelecida foi de 0,15 - 0,30 mm, conforme as regras estabelecidas por (TRIMM, 1980), para minimizar os efeitos difusionais de massa e calor em reatores de leito fixo.

3.5 TESTES CATALÍTICOS

O desempenho catalítico das amostras obtidas foi determinado através do hidrocraqueamento do óleo de cozinha virgem e residual em um módulo disponível no Laboratório de Sistemas e Processos Químicos DEQ/UEM, similar ao representado esquematicamente na Figura 19. Esse módulo é formado por um reator de leito fixo inserido na parte interna de um forno com controle PID de temperatura. Foram inseridos 0,5 g do catalisador no reator e cerca de 0,05 g de sílica acima do leito catalítico para evitar o contato inicial direto do fluxo do óleo com o catalisador. Inicialmente, o catalisador foi pré-aquecido na temperatura de reação (450 °C) sob fluxo de nitrogênio por 1 hora, para remover quaisquer
resquícios de umidade no interior dos poros da SBA-15. Em sequência, o fluxo do gás nitrogênio é interrompido, o hidrocraqueamento foi conduzido a presença de gás hidrogênio, sob fluxo de 42 mL min⁻¹ e uma velocidade espacial horária mássica (WHSV) de 3,6 h⁻¹ para as amostras de óleo, controlada por uma bomba peristáltica. Cada teste foi conduzido por 60 min e as amostras coletadas a cada 30 min. Os produtos líquidos e gasosos eram separados na saída do reator, por um separador de fases inserido em tubo de vidro e em banho de água e gelo, conforme os trabalhos de Emori et al. (2017), Zandonai et al. (2016), Zandonai et al. (2019) e Coslop (2021).



Figura 19 - Representação esquemática da unidade de hidroprocessamento.

3.6 ANÁLISE DOS PRODUTOS

3.6.1 Ressonância Magnética Nuclear da Fase Líquida

Para uma melhor análise dos produtos líquidos obtidos a partir dos óleos vegetais, estes foram submetidos a uma análise por Ressonância Magnética utilizando hidrogênio, de modo a classificar e quantificar as espécies segundo os grupos funcionais (HACKBART, 2001). O equipamento utilizado na análise foi o Espectrômetro Bruker Avance III HD, operando a 300 MHz para o núcleo de ¹H, com uma janela espectral de 6009.615 Hz (20 ppm). As amostras foram preparadas em clorofórmio-*d* (Cambridge Isotope Laboratories), a uma concentração de 200 μ L/mL (v/v).

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN-¹H) é baseada na medida de absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência aproximadamente entre 4 a 900 MHz. Ao contrário da absorção no ultravioleta, no visível e no infravermelho, os núcleos dos átomos, em vez dos elétrons externos, são envolvidos no processo de absorção. Além disso, para que o núcleo adquira o estado de energia requerido para ocorrer absorção, é necessário colocar a amostra em um campo magnético intenso (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). Os produtos obtidos pela reação foram analisados por RMN-¹H com a finalidade de se determinar as classes de compostos orgânicos presentes.

3.6.2 Cromatografia em Fase Gasosa com Detector TCD (GC-TCD)

A caracterização do produto gasoso foi realizada mediante Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Condutividade Térmica (GC-TCD) do Laboratório de Sistemas e Processos Químicos DEQ/UEM. O equipamento utilizado foi o cromatógrafo a gás Trace CG da marca Thermo Finnigan que possui detector de condutividade térmica e duas colunas empacotadas em série, Porapak N e Peneira Molecular 13X. A identificação dos picos dos compostos foi realizada com injeção de misturas gasosas padrões de hidrogênio (50%), monóxido de carbono (2%), dióxido de carbono (2%), metano (5%), etano (10%), eteno (10%) e nitrogênio (21%) e padrão de propano (6%), propeno (60%) e butano (34%) da Synth. A análise seguiu conforme a seguinte programação: temperatura inicial de 130 °C, por 4 min, seguido de uma rampa de 20 °C min⁻¹ até atingir 160 °C e mantida por 10 min.

3.6.3 Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS)

Para a execução da análise dos produtos líquidos, foi necessária a realização de um prétratamento das amostras coletadas. Isso devido à presença de ácidos graxos, que por sua vez, atacam a fase polar da coluna cromatográfica. Esse pré-tratamento trata-se de uma derivatização por metilação e catálise ácida, proposta por Hartman & Lago (1973), modificado por Maia & Rodriguez-Amaya (1993). A metilação ocorre da seguinte forma: inicialmente são adicionados 100 µg do produto líquido em um tubo de ensaio de rosca e em seguida adicionados 2 mL de solução de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹, o tubo é então fechado e aquecido em banho, a 90 °C, por 5 min. Decorridos os 5 min, o tubo é resfriado em água corrente e então são adicionados 3 mL do agente de esterificação (composição: 33,33 g de cloreto de amônio e 50 mL de ácido sulfúrico em 1 L de metanol). A amostra volta novamente para aquecimento em banho, a 90 °C, por 3 min e, após resfriamento, foram adicionados 2 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio, para a separação das fases. Por fim, foram adicionados 3 mL do solvente isopentano, etapa realizada com extrema cautela devido a volatilidade alta do solvente.

A análise foi realizada no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica da UEM, sendo executada por Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS) em um sistema Thermo-Finigan composto por um cromatógrafo a gás, Thermo Scientific Trace Ultra CG (Thermo Electron), com coluna DB-5 (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro de tubo e 0,25 µm de fase estática), acoplado a um espectrômetro de massas DSQ II (Thermo Electron Corp.), com detector com fonte de ionização por impacto de elétrons de 70 V e analisador de massas do tipo quadrupolo.

A injeção das amostras foi realizada por um amostrador automático (Thermo Electro Co), modelo Triplus AS e as condições de injeção foram: temperatura fonte de ionização em 270 °C, temperatura do injetor em 250 °C e volume de injeção 1,5 µL. A programação do forno teve a temperatura inicial de 50 °C, mantida por 1 min; rampa de aquecimento de 4 °C min⁻¹ até 250 °C, mantida por 10 min. Os componentes foram identificados nos cromatogramas de acordo com a massa de seus íons empregando a base de dados do programa "Xcalibur" ("Thermo Electron").

3.6.4 Conversão, Rendimento e Seletividade

A conversão, rendimento e seletividade dos produtos obtidos foram calculadas utilizando as frações mássicas do óleo alimentado e os produtos da reação de acordo com o trabalho de Shengbo et al. (2022). A conversão apresentada pela Equação 2, relaciona a soma de produtos líquidos e gasosos pela massa de óleo residual. Já o rendimento foi calculado por meio da Equação 3, em que se relaciona o rendimento em massa, dos produtos desejados obtidos, que são os hidrocarbonetos líquidos e/ou gasosos pela massa de óleo alimentado e por fim a seletividade que está representada pela Equação 4, relaciona massa da fração de combustível, seja gasolina, querosene ou diesel, pela massa de combustível líquido produzido.

$$Conversão(\%) = \frac{\text{soma do combustível líquido (g) + gás (g) + água (g)}}{\text{massa de óleo alimentado (g)}} (2)$$

Rendimento (%) =
$$\frac{\text{massa do combustível líquido (g) + massa de gás (g)}}{\text{massa de óleo alimentado (g)}}$$
 (3)

Seletividade (%) =
$$\frac{\text{massa da fração de gasolina ou querosene ou diesel (g)}}{\text{massa de combustível líquido (g)}}$$
 (4)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL

O óleo de cozinha residual foi caracterizado através de análises de algumas propriedades físico-químicas que são relevantes para o estudo: viscosidade cinemática e dinâmica, densidade e índice de acidez, afim de avaliar quais parâmetros foram alterados significativamente após a sua utilização. Os resultados das análises do óleo residual são apresentados na Tabela 5.

Referência	Unidade	Valores
Índice de Acidez	mg KOH g ⁻¹	1,55
Viscosidade Dinâmica	Cst.	59,5
Viscosidade Cinemática	mm s ⁻²	61,8
Densidade	g cm ⁻³	0,963

 Tabela 5 - Caracterização do óleo de cozinha residual.

O baixo índice de acidez do óleo residual corrobora com a escolha da reação de hidrocraqueamento cujo objetivo é a produção de hidrocarbonetos. A utilização de óleos com essa característica é vantajosa, pois a quantidade de ácidos graxos livres provavelmente não causa interferência na reação favorecendo a formação de produtos de interesse, como os biocombustíveis, por exemplo. Portanto a produção de hidrocarbonetos através da reação de hidrocraqueamento termocatalítico é uma escolha apropriada ao que tange o índice de acidez da matéria-prima.

O índice de acidez é um parâmetro é importante para o óleo e os produtos da reação de hidrocraqueamento, uma vez que elevada acidez dificulta a reação de produção de hidrocarbonetos na faixa dos combustíveis, como também um combustível ácido pode levar à saponificação, a depósitos e à corrosão dos motores à combustão (SANTOS et al., 2009).

Botton e colaboradores (2012) caracterizaram o óleo residual de fritura antes da reação de craqueamento termocatalítico com uma mistura de lodo de estamparia têxtil, analisando o índice de acidez encontrou um valor de aproximadamente 1,55 mg KOH g⁻¹, sendo semelhante ao valor da acidez do óleo de cozinha residual utilizado neste trabalho. Santos (2013) em seu trabalho determinou o índice de acidez do óleo residual de fritura para o craqueamento termocatalítico e observou um valor de 1,15 mg KOH g⁻¹.

Botton e colaboradores (2012) relataram que o uso do produto líquido orgânico (produto líquido craqueado) direto nos motores é visto como uma desvantagem do produto derivado do craqueamento térmico devido ao elevado índice de acidez. Isto ocorre por razão da presença de ácidos graxos de cadeia curta. Neste contexto, demanda-se o uso de catalisadores a busca de implementar condições operacionais adequadas para garantir a redução do teor de ácidos para os níveis aceitáveis de qualidade destes biocombustíveis.

Com relação a análise dos triglicerídeos que compõe o óleo residual, os espectros obtidos pela análise de Injeção Direta em Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (DI-ESI-MS), permite a visualização de uma similaridade entre o óleo de soja convencional e o óleo residual utilizado como matéria-prima, evidenciando que os principais TAGs presentes nesse óleo ainda são encontrados após a sua utilização. É importante ressaltar que o perfil para o óleo residual possui outros picos de menor intensidade, que representam a presença de ácidos graxos livres.

A análise dos triglicerídeos foi realizada em modo DI-ESI-MS. Assim sendo possível determiná-los por meio das análises dos espectros de massas referentes às regiões m/z de 830 a 930 do óleo de soja residual e também do óleo virgem, representados nas Figuras 20 e 21, respectivamente, a fim de se obter uma comparação.



Figura 20 - Perfil de TAGs obtidos para óleo de soja residual.



Figura 21 - Perfil de TAGs obtidos para o óleo de soja virgem. Fonte: Tonin et al., 2018

Para o perfil de íons nestes casos, o espectro completo não foi avaliado, mas a região de interesse m/z 830-930, considerando m/z 879 e 881 os íons de maior abundância, atribuídos como pico base $[M+H]^+$ com três ácidos linoleicos, esterificados do glicerol (C54:6) e o triglicerídeo formado pelos ácidos oleico e linoleico (C54:5), respectivamente. Este perfil de TAGs é característico do óleo de soja (Li et al., 2014).

Os triglicerídeos observados foram denominados em relação à somatória de carbonos dos ácidos graxos que os compõem e através da abreviação do nome desses ácidos graxos. Outros TAGs também foram detectados pela análise, os principais observados possuem maior abundância de íons [M+H]⁺, estes foram atribuídos através da utilização da plataforma LipidMaps®, o óleo residual apresentou os seguintes TAGs: triglicerídeo formado pelos ácidos palmítico e linoleico - PLL (C52:4, m/z 855), triglicerídeo formado pelos ácidos palmítico oleico e linoleico - POL (C52:3, m/z 857), triglicerídeo PLL (C52:4, m/z 872), triglicerídeo formado pelos ácidos linoleico e linolênico - LLLn (C54:7, m/z 877), triglicerídeo formado pelo ácido linoleico - LLL (C54:6, m/z 879), triglicerídeo formado pelos ácidos oleico e linoleico - OLL (C54:5, m/z 881), triglicerídeo formado pelos ácidos esteárico e linoleico - SLL (C54:4, m/z 883) ou triglicerídeo OLL (C54:4, m/z 883). O óleo de soja virgem nas regiões m/z em predominância apresentou os TAGs: triglicerídeo formado pelos ácidos palmitoleico e linoléico PoLL (C52:5, m/z 853), triglicerídeo PLL (C52:4, m/z 855), triglicerídeo POL (C52:3, m/z 857), triglicerídeo POO (C52:2, m/z 859), triglicerídeo LLLn (C54:7, m/z 877), triglicerídeo LLL(C54:6, m/z 879), triglicerídeo OLL (C54:5, m/z 881), triglicerídeo SLL (C54:4, m/z 883) e triglicerídeo OOO (C54:3, m/z 885).

Esses espectros se mostraram bem definidos e sem grandes adulterações, pois além de apresentarem o mesmo pico base [M+H]⁺ (para uma janela utilizada) m/z 879 (triglicerídeo LLL), que segundo a literatura, os ácidos graxos que compõem esse TAG estão presentes em

mais de 50% do montante do total de ácidos graxos presentes nas combinações dos TAGs (Damodaran, 2010).

Os íons adicionais são típicos dos TAGs que compõem esse óleo, completando a maioria (97-99%) de sua composição total, o que faz do óleo de soja um dos óleos mais ricos em TAGs entre todos os óleos vegetais conhecidos (DAMODARAN, 2010; GUNSTONE, 2011). Analisando os espectros obtidos e os principais triglicerídeos presentes no óleo de cozinha residual, fica evidente que existe uma similaridade com o óleo de soja convencional, ressaltando a ausência de grandes alterações da estrutura do óleo após a sua utilização.

4.2 CARATERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Difração de Raios X

Os difratogramas em alto ângulo e baixo ângulo das amostras de SBA-15 pura e Al-SBA-15 com as razões de Si/Al de 5, 10 e 20 são apresentadas a seguir na Figura 22 e 23, respectivamente.



Figura 22 - Difratogramas de Raios X a alto ângulo dos catalisadores SBA-15 e Al-SBA-15.

Por meio dos difratogramas obtidos na região de alto ângulo, é possível observar um sinal um pouco mais amplo em torno do ângulo 2 Theta $\approx 23^\circ$, implicando na natureza amorfa

do silicato mesoporoso. Nas amostras em que foi adicionado o alumínio, nenhum sinal de difração referente ao metal foi identificado, sugerindo que as espécies do metal podem ter sido incorporadas na estrutura da rede da sílica ou dispersas uniformemente e distribuídos na superfície da SBA-15 (BHANGE et al., 2011; GAUDIN et al., 2016), necessitando de outras análises para concluir essa observação. Os picos de difração associados ao Isopropóxido de Alumínio (C₉H₂₁O₃Al) e Alumina (Al₂O₃) não puderam ser observadas para quaisquer amostras de Al-SBA-15, indicando a ausência de Isopropóxido de Alumínio e fases de Alumina ou que estejam em formas amorfas (BHANGE et al., 2011).

Com relação a análise de difração em baixo ângulo, todas as amostras de catalisadores apresentaram três picos bem definidos que são indexados aos planos cristalográficos (100) que possui maior intensidade, (110) e (200), estes planos são característicos dos materiais mesoporosos organizados hexagonalmente (ZHAO et al., 1998a). Este fato evidencia que a adição do alumínio na estrutura do material e o ajuste do pH durante a síntese não comprometeram e/ou modificaram a organização estrutural do material. Analisando os difratogramas, é possível estabelecer em qual ângulo os picos são formados na SBA-15. O plano cristalográfico (100) está presente em $2\Theta = 0,84^{\circ}$, o plano (110) se encontra em $2\Theta = 1,70^{\circ}$ e por fim, o plano (200) em $2\Theta = 2,05^{\circ}$. No entanto, a SBA-15 impregnada com alumínio mostrou picos ligeiramente distorcidos e deslocados para ângulos de difração maiores. O aumento do carregamento de Al na SBA-15 em 3 proporções, resultaram em picos intensos em ângulos menores e picos deslocados para ângulos de difração maiores (LI et al., 2020; RAKNGAM et al., 2021)

A presença de estruturas organizadas em forma de canais hexagonais bem ordenados fornece difratogramas com estes picos bem definidos, por outro lado, os difratogramas formados por estruturas onde os canais estão dispostos desordenadamente não apresentam a formação supracitada neste formato (ABBASPOUR et al., 2012). A presença do alumínio reduz o grau de ordenação da estrutura do suporte SBA-15, conforme evidenciado nos difratogramas pela diminuição do pico de reflexão (100), entretanto com a permanência dos demais picos de reflexão (110) e (200), pode-se confirmar a manutenção da estrutura mesoporosa do composto (ABBASPOUR et al., 2012).



Figura 23 – Difratogramas de Raios X a baixo ângulo dos catalisadores SBA-15 e Al-SBA-15.

4.2.2 Análise Textural: Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de Adsorção-Dessorção de nitrogênio para todas as amostras estão presentes nas Figura 24 a Figura 27. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quatro tipos de isotermas (I, II, IV e VI) são comumente encontradas em caracterização de catalisadores (ROUQUEROL et al., 1994). As isotermas apresentadas são do tipo IV, que ocorrem em materiais mesoporosos. Neste caso ocorre inicialmente a cobertura de uma monocamada. O segundo degrau de adsorção indica a adsorção na faixa dos mesoporos. Normalmente esse tipo de isoterma apresenta um "loop" de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção.

Segundo a IUPAC as histereses observadas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com P/P₀ de 0 a 1 se subdividem em quatro tipos. As histereses do tipo H1 e H2 são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais (SONWANE & LUDOVICE, 2005). Em ambos os casos os poros podem ter tamanho uniforme (tipo H1) ou tamanho não uniforme (Tipo H2), os catalisadores SBA-15 e Al-SBA-15 são classificados como tipo H1, por possuírem alto grau de uniformidade do tamanho dos poros com diâmetro superior a 4 nm (KRUK, 2001). Além disso,

a formação desses loops para as amostras de Al-SBA-15 foi em uma pressão relativa maior em comparação com a SBA-15 pura, implicando que a incorporação de espécies de alumínio em SBA-15 aumentou o tamanho dos poros (XING et al., 2017; SOCCI et al., 2019). Estes resultados estão em conformidade com os padrões de Difração de Raios X dos catalisadores e intensificam a afirmação de que a adição do alumínio nas amostras de SBA-15 não provocou alterações destrutivas na estrutura das peneiras moleculares.



Figura 24 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da SBA-15.



Figura 25 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da Al-SBA-15(20).



Figura 26 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da Al-SBA-15(10).



Figura 27 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da Al-SBA-15(5).

Na Tabela 6 são apresentados os valores de área específica B.E.T (S_{B.E.T.}), área total de poros (Ap), volume total de poros (Vp) e diâmetro médio dos poros (Dp) para os catalisadores utilizados. A área específica das amostras em que o alumínio foi adicionado foram menores em comparação com a SBA-15 pura, estes resultados são similares aos trabalhos de e Socci et al. (2019) e Rakngam et al. (2021). Como consequência, a área total dos poros dos catalisadores Al-SBA-15 também foram inferiores. Com relação ao volume de poros, houve aumento para os catalisadores com o alumínio, evidenciando que a adição do metal proporcionou melhora deste parâmetro, esse aumento pode ser atribuído à ocorrência de modificações e melhora da organização dos mesoporos e microporos das amostras. Com relação ao diâmetro de poros, houve um aumento nos catalisadores Al-SBA-15, o catalisador com a razão Si/Al igual a 10 obteve o maior aumento do diâmetro médio dos poros em relação a SBA-15. Apesar de ocorrer a redução da área do material, os valores de volume de poros e diâmetro médio de poros aumentaram, além disso, estão em acordo com os reportados, na ordem de 0,8 - 1,1 cm³ g⁻¹ e 7 - 9 nm, respectivamente, indicando que o método de síntese preserva a estrutura mesoporosa do material que é essencial para a sua aplicação catalítica.

Amostra	Sb.e.t. (m ² .g ⁻¹)	Ap (m ² .g ⁻¹)	Vp (cm ³ .g ⁻¹)	Dp (nm)
SBA-15	666,3	391,9	0,896	7,97
Al-SBA-15 (20)	638,1	378,3	0,961	8,38
Al-SBA-15 (10)	619,6	369,0	1,052	8,66
Al-SBA-15 (5)	607,8	306,1	0,954	8,03

Tabela 6 - Análise textural das amostras de catalisadores

4.2.3 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada

Os perfis de Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP-NH₃), fornecem informações com relação a acidez superficial dos catalisadores, uma vez que a amônia possui uma elevada basicidade, o que permite a sua interação com a maioria dos sítios ácidos das amostras (KUMARAN et al., 2008). As Figuras 28 e 29 ilustram o diagrama da quantidade de amônia dessorvida em função da temperatura dos materiais SBA-15 e Al-SBA-15.



Figura 28 - Diagramas de dessorção de amônia à temperatura programada dos catalisadores SBA-15 e Al-SBA-15(20).



Figura 29 - Diagramas de dessorção de amônia à temperatura programada dos catalisadores Al-SBA-15 (10) e Al-SBA-15 (5).

O material SBA-15 apresentou um pico na região de 430 a 450°C, com uma intensidade muito pequena, o que é esperado, já que a quantidade de sítios ácidos presentes no catalisador puro é muito menor. Com relação as amostras contendo alumínio em sua composição, pode-se observar uma semelhança nos picos formados, que estão dentro da faixa de 300 a 400°C. A dessorção da amônia se intensificou de acordo com o aumento da incorporação do metal, justamente pela maior quantidade de sítios ácidos e acidez total dos catalisadores. A acidez ocorre devido à substituição isomórfica dos cátions Si⁺⁴ por Al⁺³ na estrutura do material, levando à formação de ligações de Si-O-Al. Esta introdução de alumínio cria heterogeneidade de superfície e geração de sítios ácidos de Brønsted que são identificáveis com a molécula básica de NH₃ (KURAMAN et al., 2008).

De acordo com (Li et al., 2012), os sítios ácidos são classificados de acordo com a temperatura em que a amônia é dessorvida, sítios fracos (100-250 °C), médios (250-400 °C) e fortes (>400 °C). Na tabela 7 são apresentados os valores de acidez específica de cada um dos catalisadores.

Catalisadar	Acidez Média	Acidez Forte	Acidez Total
Catalisauoi	mmol de NH3 g _{cat} ⁻¹		
SBA-15	0,002	0,021	0,02
Al-SBA-15 (20)	0,122	0,126	0,25
Al-SBA-15(10)	0,321	0,207	0,53
Al-SBA-15(5)	0,456	0,561	1,02

 Tabela 7 - Valores específicos de acidez de cada catalisador.

Analisando a Tabela 7, é possível observar a diferença de sítios ácidos presentes em cada catalisador, que tiveram troca com a amônia durante a reação. A principal mudança pela adição do metal em diferentes razões de Si/Al foi o aumento da quantidade de amônia moderadamente e fortemente adsorvida, indicando um aumento do número de sítios ácidos moderados e fortes, sem a modificação significativa da quantidade de sítios ácidos fracos. Segundo Li e colegas de trabalho (2012) a acidez moderada e forte de materiais mesoporosos como a Al-SBA-15, é desejável para as reações de craqueamento e hidrocraqueamento, favorecendo o desempenho do catalisador e a seletividade para hidrocarbonetos dentro da faixa dos combustíveis.

4.2.4 Espectrometria de Absorção Atômica

A composição química das peneiras moleculares mesoporosas sintetizadas diretamente com o alumínio, foram avaliadas por meio da análise de Espectrometria de Absorção Atômica. As proporções encontradas de Si/Al para cada amostra, bem como os teores de metal na amostra, são exibidas na Tabela 8. A quantidade de metal introduzido no material é extremamente importante devido as características ácidas que o alumínio proporciona ao catalisador, que influenciam diretamente na reação de craqueamento dos óleos vegetais.

Catalizadan	mSi/mAl no gel Absorção atômica		o atômica
Catansador	de síntese	nSi/nAl amostra	% de Al na amostra
Al-SBA-15 (20)	20,0	20,32	98,42
Al-SBA-15 (10)	10,0	12,08	82,78
Al-SBA-15 (5)	5,00	6,15	81,30

Tabela 8 - Composição química das amostras de catalizador Al-SBA-15.

Após a análise dos resultados presentes na Tabela 8 nota-se que as razões molares Si/Al nos sólidos aumentaram em relação ao que foi adicionado no gel de síntese, ou seja, a quantidade de metal efetivamente adicionado nos catalisadores foi inferior. Percebe-se também que houve uma diminuição mais expressiva da porcentagem de alumínio efetivamente introduzido na amostra a partir do aumento de metal adicionado no gel de síntese. Entretanto, se comparado com os resultados obtidos por outros autores que não realizaram o ajuste do pH (BHANGE et al., 2011; XING et al., 2017), o resultado obtido é bastante satisfatório, uma vez que as condições hidrotérmicas ácidas durante a síntese da SBA-15 impediriam a incorporação dos metais por dissociação iônica (UNGUREANU et al., 2012).

Segundo Ungureanu e colaboradores (2012), as amostras de Al-SBA-15 calcinadas sintetizadas pelo método de "ajuste de pH" indicaram a incorporação quase completa de átomos de alumínio do gel de síntese inicial nos sólidos finais, evidenciando ainda a baixa eficiência da "síntese direta" em meios fortemente ácidos para introduzir alumínio na estrutura siliciosa do SBA-15.

4.2.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das amostras de Al-SBA-15 são comparados com o da SBA-15 pura, como ilustrado na Figura 30. Espectros no infravermelho são úteis para verificar a presença de vários tipos de grupos funcionais, na região-quadro dos espectros FTIR registrada de 400 a 4000 cm⁻¹. É possível observar que os espectros são muito semelhantes entre si. Primeiramente devemos ressaltar que a ausência de bandas entre os comprimentos de onda 2000 e 3000 cm⁻¹, representa que o direcionador de estrutura Pluronic P123, utilizado na síntese foi removido em sua totalidade após a calcinação do material. O direcionador Pluronic P123 por

ser uma grande molécula, pode vir a interferir no desempenho catalítico, assim sua remoção é necessária (PRABHU et al., 2009).

Todas as amostras apresentam quatro bandas de absorção em ~1080, 960, 800 e 460 cm⁻¹ que são atribuídos aos modos de vibrações de estiramento assimétrico do Si-O-Si, vibrações de estiramento simétrico Si-OH e Si-O, às vibrações de estiramento simétrico T-O devido à vibração intrínseca do TO₄ tetraédrica contendo Al e Si e a correspondia à vibração de dobra do Si-O-Si, respectivamente (XING et al., 2017). As bandas em 3440 e 1630 cm⁻¹ são atribuídos à vibração de estiramento da banda OH a partir da água adsorvida e à vibração de flexão das bandas de água adsorvida, respectivamente (XING et al., 2017). A intensidade de banda em 960 cm⁻¹ para todas as amostras de Al-SBA-15 é menor do que para a SBA-15 sem adição de metal. Esses resultados indicaram que a incorporação e substituição isomorfa do alumínio na estrutura do catalisador Al-SBA-15 resultou na redução dos grupos silanol em comparação com a SBA-15 (RAKNGAM et al., 2021), esse fato evidencia que a inserção do metal na estrutura foi realizada com sucesso.

Além disso, é importante notar que a intensidade da banda de absorção em ~1080 cm⁻ ¹ diminuiu após a introdução das espécies de metal, o que foi atribuído à interação de Si-O-Si com espécies de metal (Al) para formar uma nova banda Si-O-Me (ROSCHAT et al., 2016).



Figura 30 - Espectros na região do infravermelho da SBA-15 e das amostras de Al-SBA-15.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada com o objetivo de se obter imagens de alta resolução da superfície dos catalisadores. As Figuras 31 e 32 ilustram as micrografias dos catalisadores SBA-15 e Al-SBA-15. As imagens reveladas pela análise demonstraram partículas relativamente homogêneas, em formato cilíndrico, semelhante a bastonetes e também espaços vazios que caracterizam os canais na estrutura. A morfologia dos materiais está de acordo com o que se encontra na literatura (SINGH et al., 2018).

Comparando-se a SBA-15 com os demais materiais é possível identificar que não houve modificações significativas na estrutura, mesmo após o controle do pH, aquecimento do material e a incorporação do metal na rede da sílica, entretanto, pode-se observar em algumas imagens a formação de aglomerados nas estruturas que podem estar relacionados a correção do pH do gel durante a síntese (AKTI et al., 2019).



Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura para (a) SBA-15 e (b) Al-SBA-15(20).



Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura para (c) Al-SBA-15(10) e (d) Al-SBA-15(5). 91

4.2.7 Oxidação à Temperatura Programada (OTP)

A formação de coque é algo característico do processo de craqueamento. Analisar a formação de coque é de extrema relevância para o estudo em questão, o coque depositado na superfície do catalisador pode diminuir consideravelmente a capacidade catalítica do material. Pela análise é possível quantificar a deposição de elementos carbonáceos no catalisador, além de identificar a temperatura em que o catalisador pode ser regenerado.

Duas regiões podem ser identificadas de acordo com as temperaturas de oxidação do carbono presente no catalisador, a formação de picos abaixo de 500 °C são atribuídos à oxidação de carbono amorfo reativos às reações, e picos formados acima 500 °C, que são referentes a oxidação de carbonáceos de natureza oligoméricas cuja combustão necessita de altas temperaturas (CALLES et al., 2014; ZHENG et al., 2017).

Os diagramas obtidos com a SBA-15 e Al-SBA-15(20) encontram-se na Figura 33. As temperaturas em que os picos de oxidação foram detectados indicam a formação de coque formado por resíduos carbonáceos que abrangem as duas regiões de oxidação. Os picos formados pela oxidação do catalisador SBA-15 indicam uma maior formação de coque de oxidação moderada, já com relação ao catalisador Al-SBA-15 (20), a formação de coque de oxidação forte foi predominante.



Figura 33 - Diagramas de oxidação à temperatura programada de SBA-15 e Al-SBA-15(20) utilizadas no hidrocraqueamento do óleo residual.

Os diagramas de oxidação a temperatura programada dos catalisadores Al-SBA-15 (10) e Al-SBA-15 (5) são ilustrados pela Figura 34, os dois apresentam formação de picos de oxidação

que abrangem ambas as faixas de temperatura, o Al-SBA-15 (10) apresentou a formação de coque predominante de oxidação moderada, assim como o catalisador Al-SBA-15 (5), como mostra a Tabela 9.



Figura 34 – Diagramas de oxidação à temperatura programada de Al-SBA-15(10) e Al-SBA-15(5) utilizadas no hidrocraqueamento do óleo residual.

Os diagramas dos catalisadores SBA-15 e Al-SBA-15 submetidos ao hidrocraqueamento catalítico do óleo de soja virgem são ilustrados pelas Figuras 35 e 36, todos estes apresentaram a formação de picos de oxidação em ambas as faixas de temperatura. Em todos os casos, os catalisadores submetidos a reação com o óleo de soja virgem apresentaram picos que indicam uma maior formação de coque de oxidação forte.



Figura 35 - Diagramas de oxidação à temperatura programada de SBA-15 e Al-SBA-15(20) utilizados no hidrocraqueamento do óleo virgem.



15(5) utilizados no hidrocraqueamento do óleo virgem.

A quantificação do coque produzido por cada catalisador, após 60 minutos de reação sob fluxo de hidrogênio a 450 °C, foi classificada em oxidação média e oxidação forte conforme as temperaturas de ocorrência dos picos e os resultados estão compilados na Tabela 9.

Catalisador	Oxidação Média	Oxidação Forte	Total		
Catalisauu	$\mathrm{mg}_{\mathrm{coque}}$. g_{cat}^{-1}				
SBA-15	48,15	24,75	72,9		
Al-SBA-15(20)	20,00	50,16	70,16		
Al-SBA-15(10)	49,98	31,66	74,64		
Al-SBA-15(5)	54,88	25,84	80,72		
SBA-15 *	23,77	31,30	55,07		
Al-SBA-15(20) *	8,18	65,16	73,34		
Al-SBA-15(10) *	22,91	58,81	81,72		
Al-SBA-15(5) *	38,79	45,77	84,56		

Tabela 9 - Oxidação à temperatura programada dos catalisadores após a reação dehidrocraqueamento.

* Catalisadores utilizados no hidrocraqueamento do óleo de soja virgem

Analisando a Tabela 9, é possível observar que nos catalisadores com incorporação de metal em sua composição é estabelecido um padrão, em que a deposição de coque é intensificada em função do aumento da acidez total do catalisador, uma vez que o maior número de sítios ácidos provocou esse aumento, ou seja, quanto menor a razão nSiO₂/nAl₂O₃ maior é quantidade de coque depositado no material, e por sua vez, esse coque formado é mais facilmente oxidado pelo processo de regeneração. Narksri e colaboradores (2021) introduziram níquel em SBA-15 e notaram que quanto maior a quantidade de metal introduzido no catalisador, maior a suscetibilidade para a formação de coque, durante a reação de hidrocraqueamento catalítico.

A SBA-15 utilizada no hidrocraqueamento do óleo de cozinha residual apresentou uma formação de coque próxima aos demais catalisadores utilizados nessa reação, já a SBA-15 utilizada no processo com o óleo de virgem, apresentou um valor consideravelmente menor do que os outros catalisadores que contém o metal.

É importante ressaltar que todos os catalisadores empregados na reação de hidrocraqueamento, apresentaram quantidades de coque produzidos abaixo de 100 mg g⁻¹_{cat}, e comparando com outros trabalhos do mesmo segmento presentes na literatura Li et al. (2016), Ishihara et al. (2018) e Nguyen et al. (2021) esse valor é considerado baixo, confirmando uma boa resistência a formação do coque o que favorece a regeneração dos catalisadores e posterior reutilização, que não foi escopo deste trabalho.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear ¹H

Com o objetivo de se obter a matéria-prima petroquímica, os produtos líquidos orgânicos são agrupados pela estrutura química como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, além disso, após a reação de hidrocraqueamento é possível identificar compostos glicerídeos e ácidos (SILVA et al., 2011). Os resultados qualitativos da análise de RMN de hidrogênio são apresentados na Tabela 10, a quantificação dos produtos foi aproximada. Observando os resultados, nota-se que a presença de hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos alifáticos no produto líquido é superior quando o catalisador com alumínio é utilizado na reação, por outro lado, a formação de produtos glicerídeos é maior quando o catalisador SBA-15 sem inserção do metal é utilizado, o que representa uma maior conversão dos triglicerídeos presentes no óleo vegetal pelos catalisadores com alumínio. Com relação a produção de ácidos no produto

líquido, há uma relação com a produção de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, os catalisadores que apresentam maior formação destes compostos também originaram um produto contendo menor quantidade de ácidos, o que pode estar relacionado a maior quebra completa de moléculas durante a reação, diminuindo a formação de ácidos fragmentados, ou seja, de produtos oxigenados.

Catalisador	Aromáticos (%)	Alifáticos (%)	Glicerídeos (%)	Ácidos (%)
SBA-15	19,84	8,84	4,92	7,62
Al-SBA-15 (20)	32,93	2,27	0,64	2,81
Al-SBA-15 (10)	37,56	1,66	0,33	2,35
Al-SBA-15 (5)	35,46	2,21	0,46	2,49
SBA-15 *	21,49	8,09	4,38	7,09
Al-SBA-15 (20) *	36,81	2,39	0,58	2,62
Al-SBA-15 (10) *	41,19	2,22	0,39	2,29
Al-SBA-15 (5) *	37,08	1,97	0,51	2,42
ÓLEO RESIDUAL	0,10	2,81	27,97	9,29
ÓLEO VIRGEM	0,13	3,61	29,19	5,75

 Tabela 10 - Distribuição dos átomos de hidrogênio no produto líquido.

* Catalisadores utilizados no hidrocraqueamento do óleo de soja virgem

Os resultados demonstram que a quantidade de compostos glicerídeos no produto líquido diminuiu consideravelmente após a reação de hidrocraqueamento, principalmente nos casos em que houve a utilização dos catalisadores com alumínio, isso representa que os TAGs foram convertidos durante a reação, principalmente em compostos aromáticos e alifáticos que estão presentes dentro da faixa dos hidrocarbonetos semelhantes aos combustíveis (Buzetzki, et al. 2011).

Para o catalisador SBA-15 a quantidade de hidrocarbonetos alifáticos produzidos foi significativamente superior, isso ocorre pela baixa acidez e capacidade de craqueamento, que promoveu uma quantidade menor de desidrogenações na reação (XU et al., 2016). Os catalisadores sintetizados com alumínio apresentaram maior formação de hidrocarbonetos aromáticos, estes resultados foram obtidos devido a presença de sítios ácidos e maior acidez

dos materiais, além do diâmetro de poros que favoreceram a reação, sendo destaque o catalisador Al-SBA-15(10), que obteve o melhor resultado no craqueamento de ambos os óleos vegetais.

4.3.2 Cromatografia em Fase Gasosa com Detector TCD

Com relação aos produtos gasosos do hidrocraqueamento do óleo residual, que foram determinados pela análise de Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Condutividade Térmica, os compostos de interesse analisados foram: Hidrogênio, gases (C_1 - C_4), monóxido e dióxido de carbono (CO_x) e água ($H_2O_{(g)}$). Os resultados do hidrocraqueamento com a SBA-15 e Al-SBA-15 com os óleos de soja virgem e residual são apresentados na Tabela 11.

Catalisador	Hidrogênio (%)	(C1-C4) (%)	CO _x (%)	$H_2O_{(g)}(\%)$	
SBA-15	69,92	12,10	9,69	8,29	
Al-SBA-15(20)	79,03	7,12	8,59	5,24	
Al-SBA-15(10)	83,42	5,09	7,46	4,03	
Al-SBA-15(5)	80,83	6,42	8,07	4,68	
SBA-15 *	69,63	11,85	9,92	8,59	
Al-SBA-15(20) *	80,12	6,25	8,19	5,43	
Al-SBA-15(10) *	84,82	4,91	7,12	3,14	
Al-SBA-15(5) *	82,97	5,07	7,61	4,35	

Tabela 11 - Produtos gasosos da reação de hidrocraqueamento dos óleos vegetais.

* Catalisadores utilizados no hidrocraqueamento do óleo de soja virgem

A presença de hidrogênio predominante na composição dos produtos gasosos é algo esperado, principalmente por ser o gás utilizado durante a reação de hidrocraqueamento. Analisando a tabela de resultados nota-se que a maior formação de compostos de Hidrogênio e C_1 - C_4 foi constatada na utilização dos catalisadores com alumínio da reação com o óleo residual, ou seja, o aumento da acidez da peneira pode ter favorecido uma maior produção desses gases (Zandonai et al., 2019). Com relação a produção de compostos CO_x houve maior formação quando os catalisadores da reação com o óleo de soja residual foram utilizados, principalmente a SBA-15 pura. Com relação a produção de água, os valores foram variáveis e

não seguiram um padrão, entretanto o catalisador SBA-15 apresentou a maior média na reação com os dois tipos de óleo. Em contrapartida, o catalisador Al-SBA-15(10) apresentou os menores valores. Em geral, os catalisadores utilizados no hidrocraqueamento do óleo residual apresentaram maiores médias de produção de compostos C_1 - C_4 e água com relação ao óleo de soja virgem que apresentou maior formação de compostos CO_x .

4.3.3 Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS)

A avaliação do desempenho catalítico dos materiais foi analisada pela reação de craqueamento do óleo de soja virgem e residual. Os principais produtos esperados para esse tipo de reação consistem em duas fases: gasosa e líquida. A fase gasosa é composta geralmente por CO, CO₂, água e hidrocarbonetos leves (C1-C5). Já a fase líquida também é composta por água, produtos oxigenados e hidrocarbonetos pesados. Esses hidrocarbonetos foram categorizados entre frações de gasolina, querosene e diesel (C6-C18). Os grupos oxigenados são formados a partir dos ácidos que compõem os triglicerídeos do óleo de soja (ácidos do óleo), aqueles com a cadeia carbônica menor do que o óleo, mas que antes do craqueamento não estavam presentes são os ácidos fragmentados, e o por último os radicais oxigenados.

4.3.3.1 Craqueamento sobre a SBA-15

A distribuição dos produtos obtidos dos testes catalíticos realizados com o catalisador SBA-15 pura utilizando o óleo residual e virgem é apresentada na Tabela 12 e 13, respectivamente. Por não apresentar sítios ácidos, é esperado que a reação com a SBA-15 pura produziu apenas frações resultantes do craqueamento térmico do óleo vegetal à 450 °C. Podese observar que em ambas condições, durante os primeiros 30 minutos de reação, o rendimento de hidrocarbonetos líquidos, conforme a classificação, foram bem semelhantes, atingindo aproximadamente 50% dos produtos, destacando-se a produção de diesel. Aos 60 minutos de reação, o corre uma diminuição da produção de hidrocarbonetos líquidos e aumento da produção de hidrocarbonetos gasosos e ácidos do óleo na composição dos produtos, isso ocorre devido a formação de coque que bloqueia os poros do catalisador, diminuindo sua atividade. Vale ressaltar que a produção e seletividade para o diesel aumentou com o tempo de reação, porém houve diminuição da produção de gasolina e querosene.

Produtos	30 minutos	60 minutos
Gás (C1-C4) (%)	10,7768	13,4259
Gasolina (%)	16,5176	14,4219
Querosene (%)	15,9883	14,0704
Diesel (%)	17,8153	19,1241
CO x (%)	9,4106	9,9750
Água (%)	8,1044	8,4764
Ácidos Fragmentados (%)	7,1138	6,1773
Ácidos do Óleo (%)	8,9378	9,6962
Produtos Oxigenados (%)	5,3354	4,6330
Rendimento (%)	61,0980	61,0422
Conversão (%)	69,2024	69,5186
Seletividade (%) - Gasolina	32,8091	30,3041
Seletividade (%) - Querosene	31,8463	29,5437
Seletividade (%) - Diesel	35,3446	40,1523

Tabela 12 - Distribuição dos produtos da reação de hidrocraqueamento utilizando a SBA-15

Tabela 13 - Distribuição dos produtos da reação de hidrocraqueamento utilizando a SBA-15*

Produtos	30 minutos	60 minutos
Gás (C1-C4) (%)	10,8119	13,0168
Gasolina (%)	16,9046	14,6629
Querosene (%)	15,8283	15,2341
Diesel (%)	19,4846	20,9006
COx (%)	9,1225	9,6765
Água (%)	8,9966	8,2988
Ácidos Fragmentados (%)	6,4263	5,3615
Ácidos do Óleo (%)	7,6055	8,8276
Produtos Oxigenados (%)	4,8197	4,0211
Rendimento (%)	63,0294	63,8145
Conversão (%)	72,0260	72,1133
Seletividade (%) - Gasolina	32,3734	28,8653
Seletividade (%) - Querosene	30,3122	29,9898
Seletividade (%) - Diesel	37,3143	41,1449

*Catalisador utilizado no hidrocraqueamento do óleo de soja virgem

Com relação a conversão e rendimento dos produtos, estes foram superiores quando o óleo virgem foi utilizado na reação, consequentemente, a presença de ácidos do óleo, a quantidade de ácidos fragmentados e produtos oxigenados também foi menor, evidenciando a maior conversão do óleo pela reação. Ainda assim, é importante salientar que a baixa conversão e rendimentos podem ser explicadas pela ausência de sítios ativos fortes na composição da SBA-15 pura. De acordo com Williams e Horne (1995) e Idem et al. (1997), a presença de sítios ácidos fortes favorece as reações de ciclização, aromatização e poli-condensação, que propiciam a formação de hidrocarbonetos líquidos.



Figura 37 - Frações dos hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene e diesel) produzidos na reação com a SBA-15

* Catalisador utilizado no hidrocraqueamento do óleo de soja virgem

O craqueamento dos óleos vegetais utilizando a SBA-15 produziu hidrocarbonetos de C5 a C18 possibilitando a classificação dos combustíveis em gasolina, querosene e diesel. As frações desses combustíveis produzidas durante os 60 minutos de reação estão presentes na Figura 37. Nota-se que a seletividade para a faixa do diesel foi um pouco maior em ambos os casos, comparada com a de gasolina e querosene, chegando a 20,6% dos produtos. Também é possível observar que a reação teve um rendimento superior de produtos desejados nos primeiros 30 minutos. A produção de hidrocarbonetos líquidos foi maior para o óleo de soja virgem, evidenciando que as alterações causadas pela utilização do óleo interferiram na reação de

craqueamento. A conversão do óleo residual utilizando a SBA-15 foi de 69,5% e a do óleo virgem foi de 72,1%, em relação ao rendimento dos produtos, o óleo residual obteve 61% e o óleo virgem 63,8%.

4.3.3.2 Craqueamento sobre Al-SBA-15(20)

A adição de alumínio durante a síntese direta da SBA-15, de fato, alterou a estrutura organizacional, área específica, o diâmetro de poros e elevou a acidez do material. A distribuição dos produtos do hidrocraqueamento utilizando o catalisador Al-SBA-15 (20) para o óleo residual e virgem estão apresentadas nas Tabela 14 e Tabela 15, respectivamente. É possível observar que a formação e composição dos produtos é semelhante em relação a SBA-15 pura, entretanto a distribuição dos produtos mostrou uma variação, indicando a ação catalítica que a SBA-15 adquiriu após as modificações com o alumínio.

Produtos	30 minutos	60 minutos
Gás (C1-C4) (%)	6,9779	7,2616
Gasolina (%)	26,5987	24,8752
Querosene (%)	21,3376	18,1900
Diesel (%)	24,7856	29,5577
COx (%)	8,6480	8,5498
Água (%)	5,7930	4,7018
Ácidos Fragmentados (%)	1,8366	1,9243
Ácidos do Óleo (%)	2,6452	3,4964
Produtos Oxigenados (%)	1,3774	1,4432
Rendimento (%)	79,6998	79,8846
Conversão (%)	85,4928	84,5863
Seletividade (%) - Gasolina	36,5759	34,2511
Seletividade (%) - Querosene	29,3411	25,0455
Seletividade (%) - Diesel	34,0831	40,7035

Tabela 14 - Distribuição dos produtos da reação de hidrocraqueamento utilizando Al-SBA-15(20)

15(20)*		
Produtos	30 minutos	60 minutos
Gás (C1-C4) (%)	5,9982	6,5089
Gasolina (%)	29,2572	26,8043
Querosene (%)	19,0364	19,8743
Diesel (%)	28,5409	30,5168
COx (%)	8,6958	7,7025
Água (%)	5,2207	5,6416
Ácidos Fragmentados (%)	0,9918	0,7673
Ácidos do Óleo (%)	1,5152	1,6088
Produtos Oxigenados (%)	0,7438	0,5754
Rendimento (%)	82,8327	83,7044
Conversão (%)	88,0534	89,3460
Seletividade (%) - Gasolina	38,0782	34,7227
Seletividade (%) - Querosene	24,7759	25,7454
Seletividade (%) - Diesel	37,1459	39,5319

Tabela 15 - Distribuição dos produtos da reação de hidrocraqueamento utilizando Al-SBA-15(20)*

*Catalisador utilizado no hidrocraqueamento do óleo de soja virgem

Os testes catalíticos utilizando o catalisador Al-SBA-15(20) produziram maiores frações de hidrocarbonetos líquidos e uma quantidade menor de hidrocarbonetos gasosos, em relação ao catalisador sem o metal. As quantidades de ácidos do óleo, ácidos fragmentados e produtos oxigenados foram consideravelmente menores, evidenciando uma melhora na desoxigenação e conversão dos óleos. É válido destacar que nos primeiros 30 minutos de reação houve maior produção de gasolina, chegando até 29,25% dos produtos. No decorrer do processo aos 60 minutos de reação o diesel apresentou maior seletividade, chegando a produzir aproximadamente 30,5% dos produtos totais da reação. A fração de querosene em ambos os casos ficou entre 18% e 21% dos produtos, afirmando uma maior seletividade para os combustíveis gasolina e diesel. Analisando os dados quantitativos relativos as frações dos processos de craqueamento, nota-se que pelo fato da SBA-15 pura haver maior formação de água e produtos oxigenados do que o Al-SBA-15, ela favorece a reação de descarbonilação. Este fato pode ser explicado pela presença de sítios ácidos de Brönsted e Lewis, possibilitando a desoxigenação dos compostos provenientes do craqueamento primário, o que proporciona uma diminuição da fragmentação destes compostos (OOI et al., 2004; CHEW e BHATIA, 2009).

A conversão e rendimento dos produtos do craqueamento do óleo residual foram menores em relação ao óleo virgem. A conversão foi de 85,5% e de 89,3% e o rendimento foi

de 79,9% e 83,7%, respectivamente. É evidente que a introdução do metal no catalisador favoreceu a conversão e principalmente o rendimento dos produtos desejados, ocasionado pelo aumento da acidez e modificação no volume e diâmetro de poros. Socci e colaboradores (2019) concluíram em seu trabalho, que o grau de craqueamento da matéria-prima teve forte relação com a quantidade de alumínio presente no catalisador e, em particular, da quantidade de acidez de Brønsted. Assim, os materiais SBA-15 ricos em Al produziram predominantemente hidrocarbonetos na faixa da gasolina. Portanto, devido ao aumento do tamanho dos poros e ao aumento da acidez alcançados pelo Al-SBA-15, a aplicação desses catalisadores para o craqueamento catalítico se mostrou mais eficiente.

Diferentemente da SBA-15 pura, o Al-SBA-15(20) obteve uma maior seletividade para o combustível na temperatura de ebulição da gasolina e do diesel. As frações obtidas de gasolina, querosene e diesel sobre a Al-SBA-15(20) no craqueamento do óleo residual e do óleo virgem, estão presentes nas Figura 38.



Figura 38 - Frações dos hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene e diesel) produzidos na reação com a Al-SBA-15(20)

* Catalisador utilizado no hidrocraqueamento do óleo de soja virgem

É evidente que os perfis da distribuição dos biocombustíveis sobre o catalisador foram semelhantes, com uma redução das frações de gasolina durante o tempo de reação e aumento da produção de diesel, a produção de querosene se manteve estável. Comparando os resultados da reação utilizando os dois tipos de óleo, é relevante ressaltar o melhor desempenho para o óleo virgem, produzindo 8,85% a mais de gasolina e 8,67% a mais de diesel comparado ao óleo residual.

4.3.3.2 Craqueamento sobre Al-SBA-15(10)

A incorporação do alumínio na SBA-15 promoveu modificações que favorecem a reação de desoxigenação e conversão do óleo, principalmente em relação a acidez do material, por isso, se faz necessário a utilização de diferentes proporções de Si/Al no material para avaliar as interferências que diferentes níveis de acidez podem proporcionar a reação de craqueamento. A distribuição e seletividade dos produtos provenientes das reações de craqueamento do óleo residual e virgem utilizando o Al-SBA-15(10) são apresentadas nas Tabela 16 e Tabela 17.

Produtos	30 minutos	60 minutos
Gás (C1-C4) (%)	5,4067	4,7669
Gasolina (%)	30,0192	28,2067
Querosene (%)	19,5295	21,0640
Diesel (%)	28,4688	30,0443
COx (%)	7,8326	7,0838
Água (%)	4,5308	3,5315
Ácidos Fragmentados (%)	1,4690	1,9001
Ácidos do Óleo (%)	1,6417	1,9775
Produtos Oxigenados (%)	1,1017	1,4251
Rendimento (%)	83,4242	84,0819
Conversão (%)	87,9550	87,6134
Seletividade (%) - Gasolina	38,4775	35,5630
Seletividade (%) - Querosene	25,0335	26,5598
Seletividade (%) - Diesel	36,4890	37,8772

Tabela 16 - Distribuição dos produtos da reação de hidrocraqueamento utilizando Al-SBA-15(10)

Produtos	30 minutos	60 minutos
Gás (C1-C4) (%)	4,6786	5,1498
Gasolina (%)	34,8712	31,3601
Querosene (%)	20,7517	21,8117
Diesel (%)	26,8666	30,0487
COx (%)	7,5712	6,6719
Água (%)	3,2616	3,0273
Ácidos Fragmentados (%)	0,8577	0,7858
Ácidos do Óleo (%)	0,4980	0,5555
Produtos Oxigenados (%)	0,6433	0,5893
Rendimento (%)	87,1681	88,3702
Conversão (%)	90,4297	91,3975
Seletividade (%) - Gasolina	42,2735	37,6831
Seletividade (%) - Querosene	25,1568	26,2095
Seletividade (%) - Diesel	32,5697	36,1073

Tabela 17 - Distribuição dos produtos da reação de hidrocraqueamento utilizando Al-SBA-15(10)*

* Catalisador utilizado no hidrocraqueamento do óleo de soja virgem

A princípio, nota-se que os catalisadores sintetizados diretamente com uma menor razão de Si/Al, ou seja, com maior nível de acidez, tiveram uma seletividade maior para hidrocarbonetos na faixa da gasolina, indicando que tanto os sítios ácidos, quanto o volume e diâmetro de poros, contidos no material favoreceram a formação e seletividade desse produto. Com relação ao catalisador de razão Si/Al = 20, este teve maior rendimento de hidrocarbonetos líquidos, cerca de 7,9%, além da diminuição de ácidos do óleo e produtos oxigenados presentes na fração líquida, evidenciando que a conversão e rendimento estão ligados diretamente a acidez presente no catalisador.

Durantes os 30 primeiros minutos de reação, a produção de gasolina foi predominante, chegando até 34,9% dos produtos formados, em seguida o diesel com 28,5%. Um fator que influencia significativamente na composição da fração líquida orgânica é a composição da matéria prima, neste caso o óleo vegetal. Óleos e gorduras com elevada quantidade de ácidos graxos insaturados e com cadeias carbônicas relativamente pequenas favorecem a obtenção da fração gasolina com elevado teor de aromáticos, as insaturações facilitam o craqueamento da cadeia carbônica e as reações de ciclização e posterior aromatização (IDEM et al., 1996).

Aos 60 minutos a seletividade para o diesel aumentou, ultrapassando os 30% dos produtos do craqueamento. A quantidade de querosene produzida se manteve estável durante toda a reação, cerca de 21%, demonstrando que o aumento da acidez do catalisador não interferiu na conversão de hidrocarbonetos presentes nessa faixa. É importante destacar que os resultados obtidos pelo craqueamento do óleo virgem apresentaram melhores resultados comparados aos do óleo residual, principalmente em relação a produção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina.

A conversão do craqueamento do óleo residual foi de aproximadamente 88%, e do óleo virgem atingiu 91%, já o rendimento foi de 84% e 88%, respectivamente. Seguindo o mesmo sentido dos testes anteriores, a reação com o óleo virgem apresentou um desempenho 3,6% melhor em relação a conversão e 4,8% em rendimento. Comparando estes resultados com aqueles obtidos pela reação com o catalisador de razão Si/Al = 20, pela de Si/Al = 10 nota-se um aumento considerável da atividade catalítica, associado ao maior nível de acidez, tamanho e volume de poros. Por meio da Figura 39, pode-se avaliar de forma mais apropriada a seletividade das três frações de hidrocarbonetos líquidos utilizando a Al-SBA-15(10), e comparar os resultados obtidos pelo craqueamento dos dois tipos de óleo.



Figura 39 - Frações dos hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene e diesel) produzidos na reação com Al-SBA-15(10)

* Catalisador utilizado no hidrocraqueamento do óleo de soja virgem

A reação utilizando o óleo virgem produziu aproximadamente 13% de gasolina a mais, comparado aos resultados da reação com o óleo residual. Em relação a produção de querosene, não se teve diferença significativa entre os dois tipos de óleo utilizados. Já a produção de diesel foi cerca de 2,8% menor no craqueamento do óleo virgem, justamente pela maior seletividade aos hidrocarbonetos na faixa da gasolina.

4.3.3.2 Craqueamento sobre Al-SBA-15(5)

O Al-SBA-15(5) foi o catalisador mais ácido utilizado na reação de hidrocraqueamento. Os resultados anteriores demonstraram que o maior nível de acidez interferiu diretamente beneficiando o desempenho da reação, entretanto é válido ressaltar que a maior concentração do metal modificou algumas características do catalisador, diminuindo o diâmetro e volume de poros, consequentemente diminuindo a atividade catalítica do material. A distribuição e seletividade dos produtos provenientes das reações de craqueamento do óleo residual e virgem utilizando o catalisador Al-SBA-15(5) são apresentados nas Tabela 18 e 19, respectivamente.

Tabela	18 -	Distribuição	dos proc	lutos da	a reação	de	hidrocraqueamento	utilizando	Al-SBA-
15(5)									

Produtos	30 minutos	60 minutos
Gás (C1-C4) (%)	6,7666	6,0637
Gasolina (%)	28,0566	26,5794
Querosene (%)	20,7171	18,6853
Diesel (%)	26,4651	29,8582
CO x (%)	8,1245	8,0241
Água (%)	4,8336	4,5308
Ácidos Fragmentados (%)	1,8059	2,2585
Ácidos do Óleo (%)	1,8763	2,3060
Produtos Oxigenados (%)	1,3544	1,6939
Rendimento (%)	82,0053	81,1867
Conversão (%)	86,8389	85,7174
Seletividade (%) - Gasolina	37,2933	35,3859
Seletividade (%) - Querosene	27,5328	24,8738
Seletividade (%) - Diesel	35,1739	39,7402

Produtos	30 minutos	60 minutos
Gás (C1-C4) (%)	5,2921	4,8556
Gasolina (%)	30,5718	28,3481
Querosene (%)	21,9821	20,7126
Diesel (%)	27,6079	30,9811
COx (%)	8,0443	7,1760
Água (%)	4,3529	4,3436
Ácidos Fragmentados (%)	0,8562	1,3955
Ácidos do Óleo (%)	0,6504	1,1409
Produtos Oxigenados (%)	0,6422	1,0466
Rendimento (%)	85,4539	84,8973
Conversão (%)	89,8068	89,2409
Seletividade (%) - Gasolina	38,1376	35,4167
Seletividade (%) - Querosene	27,4221	25,8772
Seletividade (%) - Diesel	34,4403	38,7061

Tabela 19 - Distribuição dos produtos da reação de hidrocraqueamento utilizando Al-SBA-15(5)*

*Catalisador utilizado no hidrocraqueamento do óleo de soja virgem

De início é possível notar que o Al-SBA-15(5) obteve maior seletividade para a gasolina e diesel durante a reação, semelhante aos demais catalisadores sintetizados com o alumínio. Analisando as Tabelas 18 e 19 percebe-se que o desempenho catalítico do material não foi melhor do que o catalisador com razão Si/Al = 10, esse fato evidencia que a maior acidez não necessariamente produzirá maiores porcentagens dos produtos de interesse, ou seja, há um nível ótimo de acidez que corrobora com a reação.

Após 30 minutos de reação, a gasolina representou aproximadamente 28,1% dos produtos do craqueamento do óleo residual e 30,6% dos produtos da conversão do óleo virgem, já o diesel compôs 26,5% e 27,6% dos produtos, respectivamente. Aos 60 minutos de craqueamento dos óleos, a produção de gasolina diminuiu, sendo mais seletivo a formação de diesel. A fração de gasolina nos produtos da conversão do óleo residual foi de 26,6% e 28,4% para o óleo virgem, já o diesel representou 29,9% e 30,9% dos produtos, respectivamente, superando a produção de gasolina em 10,5%.

A produção de querosene foi bem semelhante entre os catalisadores com o alumínio (Si/Al = 10 e 20), nesse caso o catalisador produziu frações que variaram de 18,7% a 21,9%.
Com o decorrer da reação os hidrocarbonetos nessa faixa tendem a serem menos produzidos, priorizando a seletividade para o diesel.

Com relação a conversão e rendimento do catalisador Al-SBA-15(5), o craqueamento com o óleo residual apresentou uma conversão de 86,3% e um rendimento de produtos de 81,6%, já para o óleo virgem os valores foram superiores, a conversão foi de 89,5% e o rendimento dos produtos foi de 85,2%. Os testes catalíticos com o óleo virgem obtiveram melhor desempenho em relação a conversão e rendimento de produtos de interesse, entretanto, os resultados obtidos com o óleo residual também foram relevantes.

Os dados indicam uma semelhança na composição dos produtos obtidos no craqueamento utilizando o catalisador SBA-15 sem modificações, e o catalisador mesoporoso com alumínio em sua estrutura, confirmando a ideia de que a introdução do metal não alterou significativamente a composição dos produtos do craqueamento do óleo vegetal, como relatado na literatura (TWAIQ et al., 2003; IDEM et al., 1997; QUIRINO, 2006; CHEW e BHATIA, 2009; KUBICKA e KALUZA., 2010). Por outro lado, demonstra que a distribuição dos produtos é modificada pela ação dos catalisadores com alumínio.



Figura 40 - Frações dos hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene e diesel) produzidos na reação com Al-SBA-15(5)

* Catalisador utilizado no hidrocraqueamento do óleo de soja virgem

Analisando os dados da cromatografia provenientes dos processos catalíticos nota-se a diferença de resultados após a utilização dos catalisadores Al-SBA-15. Este comportamento fica mais evidente quando os dados são comparados em termos de seletividade para os hidrocarbonetos de interesse.

5 CONCLUSÕES

A matéria-prima óleo de cozinha residual apresentou características como viscosidade e densidade alteradas com relação aos óleos virgens, entretanto possuindo um índice de acidez relativamente baixo, o que é desejável, e que favorece o hidrocraqueamento catalítico possibilitando um aumento da seletividade e rendimento de produtos de interesse.

A síntese da peneira molecular SBA-15 e a síntese com a adição do alumínio na estrutura da rede da sílica por síntese direta foi realizada com sucesso. O ajuste do pH do gel de síntese favoreceu as ligações de Si-Al, isso evidenciou que a técnica foi apropriada mesmo com lixiviação de parte do óxido metálico. Os difratogramas foram capazes de evidenciar a organização estrutural além do arranjo hexagonal característico da SBA-15 e análises de microscopia eletrônica das peneiras moleculares indicaram que os poros das amostras apresentam uma regularidade no espaço, por fim, que a incorporação do metal não modificou a estrutura organizacional do material, como visto pela Espectrometria de Absorção Atômica.

A adição do metal no catalisador melhorou significativamente a conversão e rendimento dos produtos pela reação de hidrocraqueamento dos óleos vegetais residual e virgem, destacando-se a produção de hidrocarbonetos semelhantes a gasolina e o diesel. Fica evidente que a utilização do óleo residual para a conversão em hidrocarbonetos líquidos pela reação de hidrocraqueamento é promissora, além de ser sustentável, uma vez que há a produção de biocombustíveis e a reutilização de um resíduo problemático para a saúde humana e ambiental.

O catalisador Al-SBA-15(10) foi o que obteve o melhor desempenho com relação a conversão dos óleos vegetais e maior rendimento de hidrocarbonetos líquidos, a seletividade para a gasolina foi de 42,3%, por exemplo. Comparado ao catalisador SBA-15 pura, a conversão foi 28% mais eficiente e o rendimento 41% maior, essa comparação entre os catalisadores evidenciou que as características mais relevantes para o melhor desempenho do processo de hidrocraqueamento foram a acidez e o tamanho de poros do catalisador. Para os catalisadores com sítios ácidos fortes e maior tamanho de poros, a desoxigenação é mais eficiente e a capacidade de craqueamento é maior.

6 REFERÊNCIAS

ABBASPOUR, S.; NOURBAKHSH, A. A.; KALBASI, R. J.; GOLESTANI-FARD, F.; MACKENZIE, K. J. D. CRN synthesis of β -SiAlON from a nanocomposite precursor of mesoporous silica–alumina (Al-SBA-15) with poly 4-vinyl pyridine. **J. Porous Mater**, v. 19, p. 775–780, 2012.

AKAH, A. Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review. **Journal of Rare Earths**, v. 35, ed. 10, p. 941-956, 2017.

AKTI, F.; BALCI, S.; DOGU, T. Effect of synthesis media pH and gel separation technique on properties of copper incorporated SBA-15 catalyst. **Materials Chemistry and Physics**, 236, 2019

AL-SABAWI, M.; CHEN, J. Hydroprocessing of Biomass-Derived Oils and Their Blends with Petroleum Feedstocks: A Review. **Energy Fuels**, v. 26, n° 9, p. 5373-5399, 2012.

ALVES, M. Síntese e caracterização de ferrissilicatos mesoporosos. Tese (Doutorado em Química). 2002. 159f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.

AMEEN, M.; AZIZAN, M. T.; YUSUP, S.; RAMLI, A.; YASIR, M. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: an approach to clean diesel fuel production. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 80, 1072–1088, 2017.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY - AOCS, 5 ed. Champaign, 2001. Section C: Commercial Fats and Oils; Cd 3d -63.

ARAÚJO, M. M.; SILVA, L. K. R.; SCZANCOSKI, J. C.; ORLANDO, M. O.; LONGO, E.; SANTOS, A. G. D.; SÁ, J. L. S.; SANTOS, R. S.; LUZ JR, G. E.; CAVALCANTE, L. S. Anatase TiO2nanocrystals anchored at inside of SBA-15 mesopores and their optical behavior. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 1137–1147, 2016.

ATKINS, P; DE PAULA, J. Físico química, LTC, v. 2, ed. 08, 2006.

ATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY. P. Estimation of free fatty acid content in oils, fats, and biodiesel by ¹H NMR **Spectroscopy**, v. 44, p. 2273-2277, 2009.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, 10834, 1992.

BEZERGIANNI, S.; DIMITRIADIS, A.; KIKHTYANIN, O.; KUBIČKA, D. Refinery coprocessing of renewable feeds. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 68, p. 29-64, 2018.

BEZERGIANNI, S.; KALOGIANNI, A.; DIMITRIADIS, A. Catalyst evaluation for waste cooking oil hydroprocessing, **Fuel** v. 93, p. 638-641, 2012.

BEZERGIANNI, S; KALOGIANNI, A. Hydrocracking of Used Cooking Oil for Biofuels Production. **Chemical Process Engineering Research Institute** – **CPERI**, Center for Research and Technology Hellas, Greece, 2009.

BHANGE, P.; BHANGE, D. S.; PRADHAN, S.; RAMASWAMY, V. Direct synthesis of wellordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity. **Appl. Catal. Gen.**, v. 400, p. 176-184, 2011.

BIELANSKY, P.; REICHHOLD, A.; SCHÖNBERGER, C. Catalytic cracking of rapeseed oil to high octane gasoline and olefins. **Chem. Eng. Process**. Process Intensif, p. 873-880, 2010.

BISWAS, S.; BISWAS, P.; KUMAR, A. Catalytic cracking of soybean oil with zirconium complez chemically bonded to alumina support without hidrogen. **International Journal of Chemical Sciences and Applications**, v. 3, n. 2, p. 306–313, 2012.

BOTTON, V.; RIVA, D.; SIMIONATTO, E. L.; WIGGERS, V. R.; ENDER, L.; MEIER, H. F.; BARROS, A. C. Craqueamento termo catalítico da mistura óleo de fritura usado-lodo de estamparia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n° 4, 2012.

BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1974.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

BUZETZKI, E.; SIDOROVÁ, K.; CVENGROŠOVÁ, Z.; KASZONYI, A.; CVENGROS, J. The influence of zeolite catalysts on the products of rapeseed oil cracking. **Fuel processing technology**, v. 92 n° 8, 1623-1631, 2011.

CALLES, J. A.; CARRERO, A.; VIZCAÍNO, A. J.; GARCÍA-MORENO, L. Hydrogen production by glycerol steam reforming over SBA-15-supported nickel catalysts: Effect of alkaline earth promoters on activity and stability. **Catalysis Today**, v. 227, p. 198 – 206, 2014.

CATHARINO, R. R., HADDAD, R., CABRINI, L.G., CUNHA, I. B. S., SAWAYA, A.C.H.F., & EBERLIN, M. N. Characterization of Vegetable Oils by Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting: Classification, Quality, Adulteration, and Aging. **Analytical Chemistry**, 77, 22, 7429-7433, 2005.

CHEN, R. X.; WANG, W. C. The production of renewable aviation fuel from waste cooking oil. Bio-alkane conversion through hydro-processing of oil. **Renew Energy** 135, 819–83, 2019.

CHEW, T. L.; BHATIA, S. Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 7911–7922, 2008.

CHEW, T. L.; BHATIA, S. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 9, p. 2540–2545, 2009.

CHI, N. T. L.; ANTO, S.; AHAMED, T. S.; KUMAR, S. S.; SHANMUGAM, S.; SAMUEL, M. S.; MATHIMANI, T.; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A. A review on biochar

production techniques and biochar-based catalyst for biofuel production from algae, **Fuel**. v. 287 p. 119411, 2021.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia. Curitiba, 2007

COSLOP, T. F. Hidroprocessamento do óleo de soja bruto sobre peneira molecular mesoporosa SBA-15 funcionalizada. Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UEM, 2021.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S; ZAGONEL, G.F; RAMOS, L.P. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. In: Revista **Química Nova**, n° 23, ed. 4, 2000.

COSTA, J.G. Aperfeiçoamento da distribuição de hidrogênio em reatores do tipo coluna de lama borbulhante aplicado ao hidrocraqueamento das frações pesadas do petróleo através da fluidodinâmica computacional. UTFPR, 2014.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R.; Química de Alimentos, 4^a ed.; Artmed: Porto Alegre, 2010.

DAO, L.; GUOPING, C.; XINGYI, W. Incorporation of lanthanum into SBA-15 and its catalytic activity in trichloroethylene combustion. **Journal of Rare Earth**, v. 26, p. 717-721, 2008.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Convers. Manage**, v. 44, p. 2093-2109, 2003.

DORONIN, V. P. POTAPENKO, O. V.; LIPIN, P. V.; SOROKINA, T. P. Conversion of vegetable oils under conditions of catalytic cracking. **Catalysis in Industry**, v. 6, n° 1, p. 53–59, 2014.

DORONIN, V. P.; POTAPENKO, O. V.; LIPIN, P. V.; SOROKINA, T. P. Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil. **Fuel**, v. 106, p. 757–765, 2013.

DORONIN, V. P.; POTAPENKO, O. V.; LIPIN, P. V.; SOROKINA, T. P.; BULUCHEVSKAYA, L. A. Catalytic cracking of vegetable oils for production of high-octane gasoline and petrochemical feedstock. **Petroleum Chemistry**, v. 52 n°6, p. 392-400, 2012.

DOUVARTZIDES, S. L.; CHARISIOU, N. D.; PAPAGERIDIS, K. N.; GOULA, M. A. Green Diesel: Biomass Feedstocks, Production Technologies, Catalytic Research, Fuel Properties and Performance in Compression Ignition Internal Combustion Engines. **Energies**. v. 12, n°5 809, 2019.

DUJJANUTAT, P.; KAEWKANNETRA, P. Production of bio-hydrogenated kerosene by catalytic hydrocracking from refined bleached deodorised palm/palm kernel oils. **Renewable Energy**, v. 147, p. 464-472, 2020.

EMORI, E. Y; HIRASHIMA F. H; ZANDONAI, C. H; BRAVO, C. A. O; MACHADO, N. R. F; SCALIANTE, M. H. N. O. Catalytic cracking of soybean oil using ZSM5 zeolite. **Catalysis Todays**, v. 279 p. 168-176, 2017.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Revista **Química Nova**, v.28 ed.1, p.19-23, 2005.

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das reações Químicas. LTC, 4 ed., 2009.

FORNÉS, V.; LÓPEZ, C.; LÓPEZ, H. H.; MARTÍNEZ, A. Catalytic performance of mesoporous VOx/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v. 249, p. 345-354, 2003.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: a review, **J. Ind. Eng. Chem**. V. 29 p. 12–23, 2015

GAUDIN, L.; MICHELIN, L.; JOSIEN, L.; NOUALI, H.; DORGE, S.; BRILHAC, J. F.; FIANI, E.; VIERLING, M.; MOLIERE, M.; PATARIN J. Highly dispersed copper species supported on SBA-15 mesoporous materials for SOx removal: Influence of the CuO loading and of the support. **Fuel Process. Technol.**, v. 148, p. 1-11, 2016.

GONZÁLEZ, W.A; MACHADO, C.R; BORGES, L. E. P; SANTOS, C. M. C; SILVA, R.M. Tecnologia de Aproveitamento de Coproduto da Palma como Catalisador para Produção. In: Wilma de Araújo González. (Org.). Biodiesel e óleo vegetal in natura (Soluções Energéticas para Amazônia). Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia, 2008.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitas: Um nanomundo ao serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 221, 2004.

GUNSTONE, F. D.; Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses, 3rd ed.; Blackwell Publishing: Oxford, 2011.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. Laboratory practice, v. 22(6), p. 475–6, 1973.

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

ISHIHARA, A. Preparation and reactivity of hierarchical catalysts in catalytic cracking, **Fuel Process. Technol.** v. 194 p. 106116, 2019.

ISHIHARA, A.; TSUKAMOTO, T.; HASHIMOTO, T.; NASU, H. Catalytic cracking of soybean oil by ZSM-5 zeolite-containing silica-aluminas with three layered micro-meso-meso-structure, Catalysis Today, v. 303, p. 123-129, 2018.

ISTADI, I.; RIYANTO, T.; KHOFIYANIDA, E.; BUCHORI, L.; ANGGORO, D. D.; SUMANTRI, I.; PUTRO, B. H. S.; FIRNANDA, A. S. Low-oxygenated biofuels production from palm oil through hydrocracking process using the enhanced Spent RFCC catalysts. **Bioresource Technology Reports**, v. 14, 100677, 2021.

JOSHI, N.; LAWAL, A. Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil in a microreactor. **Chemical Engineering Science – Elsevier**, v. 74, p. 1–8, 2012.

KANG, Y., RAO, X.; YUAN, P.; WANG, C.; WANG, T.; YUE, Y. Al-functionalized mesoporous SBA-15 with enhanced acidity for hydroisomerization of n-octane. **Fuel Processing Technology**, v. 215, n. February, p. 106765, 2021.

KRAIEM, T.; HASSEN, A. B.; BALAYOUNI, JEGUIRIM, M. Production and characterization of bio-oil from the pyrolysis of waste frying oil. Springer-Verlag **Berlin Heidelberg**, v. 24 p. 9951–9961, 2016.

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C; BRECK. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, Nature, p.710-712, 1992.

KRUK, M. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. **Chem. Mater.** v. 13, p. 3169-3183, 2001.

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

KULPRATHIPANJA, S. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

KUMARAN, G. M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; GUPTA, J. K.; SHARMA, L. D.; RAO, K. S. R.; DHAR, G. M. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, p. 103-109, 2008.

LAGO, R. C. A.; Técnicas Cromatográficas aplicadas à análise e identificação de óleos e gorduras. Rio de Janeiro: Embrapa. 1997.

LAM, S. S. LIEW, R. K.; JUSOH, A.; CHONG, C. T.; ANI, F. N.; CHASE, H. A. Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 53, p. 741–753, 2016.

LEUNG, D. Y.C.; WU X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Applied Energy, v. 87, n° 4, p.1083-1095, 2010.

LI, D.; CHEN, G.; WANG, X. Incorporation of lanthanum into SBA-15 and its catalytic activity in trichloroethylene combustion. **Journal of Rare Earths**, v. 26, n. 5, p. 717–721, 2008.

LI, L.; YAN, B.; LI, H.; YU, S.; GE, X. Decreasing the acid value of pyrolysis oil via esterification using ZrO₂/SBA-15 as a solid acid catalyst, **Renewable Energy**, v. 146, p. 643-650, 2020.

LI, M.; BUTKA, E.; WANG X. Comprehensive quantification of triacylglycerols in soybean seeds by electrospray ionization mass spectrometry with multiple neutral loss scans. **Sci Rep**. v.4, n. 1, 2014.

LI, Y.; PAN, D.; YU, C.; FAN, Y.; BAO, X., "Synthesis and hydrodesulfurization properties of NiW catalyst supported on high-aluminum-content, highly ordered, and hydrothermally stable Al-SBA-15". **Journal of Catalysis**, v. 286, p. 124 – 136, 2012.

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

LIN, S.; SHI, L.; RIBEIRO, M. M. L.; CARROTT, P. J. M; ROCHA, J.; M.R. LI, X. D. Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**. 142 526–534 2011.

LIU, R.; CAI, W.; NI, X.; SHI, L.; WANG, R.; LIN, S. Ultrastable and strongly acidic Al-SBA-15 with superior activity in LDPE catalytic cracking reaction. **Journal of Solid-State Chemistry**, v. 286, 121319, 2020.

LUZ Jr., G. E. Thermal catalytic cracking of buriti oil (Mauritia flexuosa L.) over LaSBA-15 mesoporous materials. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n°10, p. 2099-2104, 2011.

LUZ Jr., G. E.; LIMA, S. H.; MELO, A. C. R.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES Jr.; V. J. Direct synthesis and characterization of LaSBA-15 mesoporous molecular sieves. **Journal of materials Science**, v. 45, p. 1117-1122, 2010.

LYCOURGHIOTIS, S.; KORDOULI, E.; SYGELLOU, L.; BOURIKAS, K.; KORDULIS, C. Nickel catalysts supported on palygorskite for transformation of waste cooking oils into green diesel, **Appl. Catal. B.** v. 259, 118059. 2019.

MAHER K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource technology**, v. 98, n. 12, p. 23, 51–68, 2007.

MAIA, E. L; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Avaliação de um método simples e econômico para a metilação de ácidos graxos com lipídios de diversas espécies de peixes. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 53(1/2), p. 27-35, 1993.

MANNU, A.; FERRO, M.; DUGONI, G. C.; PANZERI, W.; PETRETTO, G. L.; URGEGHE, P.; MELE, A. Improving the recycling technology of waste cooking oils: chemical fingerprint as tool for non-biodiesel application, **Waste Manag**. v. 96, 2019.

MANNU, A.; GARRONI, S.; PORRAS, J. I.; MELE, A. Available technologies and materials for waste cooking oil recycling, Processes 8-366, 2020.

MANSIR, N.; TEO, S. H.; RASHID, U.; SAIMAN, M. I.; TAN, Y. P.; ALSUTAN, G.A.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Modified waste egg-shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review, **Renew. Sustain. Energy Rev**. v. 82, p. 3645-3655, 2018.

MELO, A. C. R. Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol (Hellianthus annus L.) sobre materiais micro e mesoporosos. Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 2010.

MOSIEWSKI, J. M.; MORAWSKI, I. Study on single-stage hydrocracking of vacuum residue in the suspension of Ni–Mo catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 283, ed. 1-2, p. 147-155, 2005.

MOTA, S. A. P. Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais em Diferentes Escalas de Produção. Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais, Universidade Federal do Pará, UFPR, 2013.

NABEL, N. A.; RABIE, A. M.; MOHAMMED, E. A. Molecular interaction of heterogeneous catalyst in catalytic cracking process of vegetable oils: chromatographic and biofuel performance investigation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, p. 36-45, 2018.

NAJI, S. Z.; TYE, C. T.; ABD, A. A. State of the art of vegetable oil transformation into biofuels using catalytic cracking technology: Recent trends and future perspectives, **Process Biochemistry**, v. 109, p. 148-168, 2021.

NARKSRI, P.; ANGNANON, S.; GUNTASUB, J.; WIJITRATTANATRI, K.; KINGPUTTAPONG, S.; PHUMPRADIT, S.; HINCHIRANAN, N. Production of alternative liquid fuels from catalytic hydrocracking of plastics over Ni/SBA-15 catalyst. **Materials Today: Proceedings**, 2021.

NGUYEN L. P.; TRI V. T.; THIEN T. P.; PHUONG T. N.; QUAN L. M. H.; THUY N. L.; THINH H. T.; TUAN T. P. High-efficient production of biofuels using spent fluid catalytic cracking (FCC) catalysts and high acid value waste cooking oils, **Renewable Energy**, v. 168, 57-63, ISSN 0960-1481, 2021.

OGURA, M.; ZHANG, Y.; ELANGOVAN, S.P.; NAIK, S.P.; OKUBO, T.; Preparation of zeolitic mesoporous aluminosilicate by vapor phase transport method, **Stud. Surf. Sci. Catal**. v. 158, p. 493-500, 2005.

ONG, Y. K.; BHATIA, S. "The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils". **Energy** n° 35 p 111 - 119, 2009.

OOI, Y. S. ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of fatty acids mixture to liquid fuel and chemicals over composite microporous/mesoporous catalysts. **Energy and Fuels**, v. 19, n. 3, p. 736–743, 2005.

OOI, Y.; BHATIA, S. Aluminum-containing SBA-15 as cracking catalyst for the production of biofuel from wastes used palm oil. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 102, p. 310-317, 2007.

OOI, Y.; ZAKARIA, R; MOHAMED, A.R.; BHATIA, S. Synthesis of composite material MCM-41/Beta and its catalytic performance in waste used palm oil cracking. **Applied Catalysis A: General**, v. 274, p. 15-23, 2004.

ORTIZ, C. A. B.; ZANDONAI, C. H.; BRANIZ, T. de S.; SCALIANTE M. H. N. O.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Craqueamento catalítico de óleo de soja bruto empregando zeólita ZSM5 com diferentes razões SiO₂/Al₂O₃ na produção de biocombustíveis. XXV Congreso Iberoamericano de catálisis. Montevideo, Uruguay, 2016.

OTERA, J. Transesterification. Chem. Rev. v. 93, v. nº 4, p. 1449–1470, 1993.

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

QUINTELLA, S. A.; SABOYA, R. M. A.; SALMIN, D. O.; NOVAES, D. S.; ARAUJO, A. S.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; CAVALCANTE JR., C. L. Transesterification of soybean oil using ethanol and mesoporous silica catalyst. In: **Renewable Energy**, v. 38, p. 136-140, 2012.

QUIRINO, R.L.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Studying the influence of alumina catalysts doped with tin and zinc oxides in the soybean oil pyrolysis reaction. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 86, n° 2, 2009.

RAKNGAM, I.; OSAKOO, N.; WITTAYAKUN, J.; CHANLEK, N.; PENGSAWANG, A.; SOSA, N.; BUTBUREE, T.; FAUNGNAWAKIJ, K.; KHEMTHONG, P. Properties of mesoporous Al-SBA-15 from one-pot hydrothermal synthesis with different aluminium precursors and catalytic performances in xylose conversion to furfural, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 317, 2021.

RANA, M. S.; SÁMANO, V.; ANCHEYTA, J.; DIAZ, J. A. I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. **Fuel**, v. 86, ed. 9, p. 1216-1231, 2007.

REZENDE, S. M. Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. **Polímeros**, v. 15, p. 186-192, 2005.

ROQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. M.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. Pure & Appl. Chern, v. 66, p. 1739-1758, 1994.

ROSCHAT, W.; SIRITANON, T.; YOOSUK, B.; PROMARAK, V. Rice husk-derived sodium silicate as a highly ecient and low-cost basic heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Energy Convers. Manage**., v.119, p. 453-462, 2016.

SANTOS, A. L. F. Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal. Instituto de Química, Universidade de Brasília, UNB, 2007.

SANTOS, C.D.; BOFIM, L.M.; MOTTA, J.A.S.; RODRIGUES, G.; NASCIMENTO, A.R.; ARAÚJO, A.S. PEDROSA, A.M.G.; SOUZA, M.J.B. "Estudo da pirólise de óleo de soja sobre peneiras moleculares micro e mesoporosas". **Scientia Plena**. v. 5, nº 11, 2009.

SANTOS, W. G. Craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual. Dissertação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 2013.

SHENGBO G.; RAMYA G.; MANIGANDAN S.; CHANGLEI X.; SABARATHINAM S.; MISHAL A.; KATHIRVEL B. Blending and emission characteristics of biogasoline produced using CaO/SBA-15 catalyst by cracking used cooking oil. **Fuel**, v. 307, 121861, 2022.

SILVA, A. S.; ARAÚJO, J. R.; MAPOSSA, A. B.; COSTA, A. C. F. M.; Avaliação do Desempenho de Catalisadores Ferromagnéticos no Craqueamento Catalítico do Óleo de Soja. **REMAP**, v. 13, n°02, 2018.

SILVA, R. M. C. F.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F. A network of chemical reactions for modeling hydrocracking reactors, Proceedings of European Congress of Chemical Engineering, **Proceedings of the European Congress of Chemical Engineering**, **6th**, 2007.

SILVA, S. L.; SILVA, A. M. S.; RIBEIRO, J. C.; MARTINS, F. G.; SILVA, F. A.; SILVA, C. M. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: a review. **Anal Chim. Acta**, v. 707 p. 18-37, 2011.

SINGH, S.; KUMAR R.; SETIABUDI, H. D.; NANDA, S.; VO, D. N. Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review. **Applied Catalysis A: General**, v. 559, n. March, p. 57–74, 2018.

SINGH, H. K. G.; YUSUP, S.; QUITAIN, A. T.; ABDULLAH, B.; AMEEN, M.; SASAKI, M.; KIDA, T.; CHEAH, K. W. Biogasoline production from linoleic acid via catalytic cracking over nickel and copper-doped ZSM-5 catalysts, **Environmental Research**, v. 186, 109616, 2020.

SISWANTO D. Y.; SALIM, G. W.; WIBISONO, N.; HINDARSO, H.; SUDARYANTO, Y.; ISMADJI, S. Gasoline production from palm oil via catalytic cracking using MCM-41: determination of optimum condition. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**. v. 3, n° 6, 2008.

SOCCI, J.; OSATIASHTIANI, A.; KYRIAKOU, G.; BRIDGWATER, T. The catalytic cracking of sterically challenging plastic feedstocks over high acid density Al-SBA-15 catalysts, **Applied Catalysis A: General**, v. 570, p. 218-227, 2019.

SONTHALIA, A.; KUMAR, N. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n° 1, p. 1–17, 2019.

SONWANE, C. G.; LUDOVICE, P. J. A note on micro and mesopores in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemica**l, v. 238, p. 135-137, 2005.

SOUSA, B. V. Desenvolvimento de Catalisadores (Co/MCM-41) Destinados a Reação de Fischer-Tropsch. Campina Grande-PB. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos. UFCG, 2009.

SOUZA, M. J. B. DE. Beneficiamento da fração C^{5+} do polo de Guamaré a partir de reações de craqueamento catalítico sobre zeólitas ácidas, 2001.

SPEIGHT, J. G. Hydrocracking. The Refinery of the Future, p. 275-313, 2011.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v 30, p. 667-676. 2007.

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

TATTERSHALL, C.E.; JEROME, N.P.; BUDD, P.M. Oxyethylene/oxybutylene block copolymers as structure directing agents in the preparation of mesoporous silica. J. Mater. Chem. v. 11, ed. 1, p. 2979-2984, 2001.

TIAN, H.; LI, C.; YANG, C.; SHAN, H. Alternative Processing Technology for Converting Vegetable Oils and Animal Fats to Clean Fuels and Light Olefins. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n° 3, p. 394–400, 2008.

TONIN, A.; RIBEIRO, M.; POLISELI, C.; SILVEIRA, R.; VISENTAINER, J.; SILVA, V.; RIBEIRO, L.; SOUZA, R.; OLIVEIRA, C.; MEURER, E. Fast Triacylglycerol Screening and Semi-Quantitative Analysis of Fatty Acids in Commercial Oils by DIMS with 18-Crown-6 Ether/Trifluoracetic Acid Dopants. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 30 (2), p. 350-358, 2018.

TRIMM, D. L. Design of Industrial Catalysts. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, 1980.

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

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

UNGUREANU, A.; DRAGOI, B.; HULEA, V.; CACCIAGUERRA, T.; MELONI, D.; SOLINAS, V.; DUMITRIU. E. Effect of aluminium incorporation by the "pH-adjusting" method on the structural, acidic and catalytic properties of mesoporous SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 163, p. 51-64, 2012.

WIGGERS, V. R., MEIER, H. F., WISNIEWSKI, A., BARROS, A. C., MACIEL, M. W. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: a pilot plant study. **Bioresource technology**, v. 24, p. 6570-6577, 2009.

WILLIAMS, P. T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. **Energy**, v. 25, p. 493-513, 2000.

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

WITTCOFF, H.; REUBEN, B.; PLOTKIN, J.; WILEY, J. Industrial organic chemicals. Chemie Ingenieur Technik, v. 86, ed. 8 p. 1304-1314, 2014.

XING, S. LV, P.; FU, J.; WANG, J.; FAN, P.; YANG, L.; YUAN, Z. Direct synthesis and characterization of pore-broadened Al-SBA-15, **Microporous Mesoporous Mater**. v. 239, p. 316–327, 2017.

XU, J.; JIANG, J.; ZHAO, J. Thermochemical conversion of triglycerides for production of drop-in liquid fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 331–340, 2016.

YIGEZU, Z. D; MUTJUKUMAR, K. Catalytic cracking of vegetable oil with metal oxides for biofuel production. **Energy Conversion and Management**, v. 84, p. 326- 333, 2014.

YU, F.; GAO, L.; WANG, W.; ZHANG, G.; JI, J. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials, **J. Anal. Appl. Pyrolysis** v. 104 p. 325–329, 2013.

ZANATTA, E. R.; REINEHR, T. O.; BARROS, J. L. M.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A. Hydroisomerization of n-hexadecane under mesoporous molecular sieve Pt/Al-SBA-15. **Molecular Catalysis**, v. 512, n. 111737, 2021.

ZANDONAI, C. H.; YASSUE-CORDEIRO, P. H.; CASTELLÃ-PERGHER, S. B.; SCALIANTE, M. H. N. O.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Production of petroleumlike synthetic fuel by hydrocracking of crude soybean oil over ZSM5 zeolite–Improvement of catalyst lifetime by ion exchange. **Fuel**, v. 172, p. 228-237, 2016.

ZANDONAI, C. H; CORDEIRO, P. H. Y; SCALIANTE, M. H. N. O; FERNANDES, N. R. C. Craqueamento catalítico de óleo de soja bruto sobre Zr-SBA-15: efeito da ração Si/Zr. Sociedade Brasileira de Catálise, 2019.

ZHANG, Y.; NIU, S.; LU, C.; GONG, Z.; HU, X. Catalytic performance of NaAlO2/ γ -Al2O3 as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: optimization using response surface methodology, **Energy Convers. Manage**. v. 203 n. 112263, 2020.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50-300 Angstrom Pores, **Science**, v. 279, p. 548, 1998.

ZHAO, D.; HUO, O.; FENG, J.; CHMELKA. B. F.; STUCK, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric sufactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 24, p. 6024–6036, 1998a.

ZHAO, Y. WANG, W.; JING, X.; GONG, X.; WEN, H.; DENG, Y. Catalytic cracking of polypropylene by using Fe-SBA-15 synthesized in an acid-free medium for production of light hydrocarbon oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 146, n. 104755, 2020.

ZHENG, Q.; HUO, L.; LI, H.; MI, S.; LI, X.; ZHU, X.; DENG, X.; SHEN, B. Exploring structural features of USY zeolite in the catalytic cracking of Jatropha Curcas L. seed oil towards higher gasoline/diesel yield and lower CO₂ emission. **Fuel**, v. 202, p. 563–571, 2017.