



COPPE/UFRJ

HIDROTRATAMENTO DO ÓLEO DE GIRASSOL UTILIZANDO CARBETO DE
MOLIBDÊNIO SUPORTADO

Leandro Alves de Sousa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Rio de Janeiro
Maio de 2009

HIDROTRATAMENTO DO ÓLEO DE GIRASSOL UTILIZANDO CARBETO DE
MOLIBDÊNIO SUPOSTADO

Leandro Alves de Sousa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof^a. Lídia Chaloub Dieguez, D.Sc.

Dr. José Luiz Zotin, D.Sc.

Dr^a. Viviane Schwartz, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
MAIO DE 2009

Sousa, Leandro Alves de

Hidrotratamento do Óleo de Girassol Utilizando Carbeto de Molibdênio Suportado/ Leandro Alves de Sousa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

IX, 124 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 113-121.

1. Hidrotratamento. 2. Óleo de Girassol. 3. Carbeto de Molibdênio Suportado. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

À Patrícia, pelo carinho e incentivo.
À minha mãe e meus irmãos, pelo apoio.
Ao meu pai...
À República Vira Saia.

“Não há nada de nobre em sermos superiores ao próximo. A verdadeira nobreza consiste em sermos superiores ao que éramos antes”.

(Autor desconhecido)

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

HIDROTRATAMENTO DO ÓLEO DE GIRASSOL UTILIZANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO

Leandro Alves de Sousa

Maio/2009

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

O principal objetivo desta dissertação foi realizar o hidrotratamento do óleo de girassol puro visando obter hidrocarbonetos na faixa do diesel utilizando β -Mo₂C, β -Mo₂C/Al₂O₃, β -Mo₂C/SiO₂ e β -Mo₂C/HZSM-5 como catalisadores de modo avaliar a influência dos diferentes suportes sobre a atividade do β -Mo₂C. Os catalisadores foram sintetizados *in situ* empregando-se a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC) utilizando-se uma mistura carburante 20% (v/v) CH₄/H₂ e temperatura de síntese de 923 K. Anteriormente à síntese do β -Mo₂C/suporte foram preparadas amostras MoO₃/Al₂O₃, MoO₃/SiO₂ e MoO₃/HZSM-5 com teor nominal de MoO₃ de 20% utilizando-se o método do espalhamento térmico. As técnicas de caracterização empregadas (fluorescência de raios-X (FRX), difratometria de raios-X (DRX), fisissorção de N₂ a 77 K, quimissorção de CO, dessorção de CO à temperatura programada (TPD de CO) e termogravimetria (TGA)) permitiram confirmar a obtenção do carbeto de molibdênio mássico e suportado, quantificar o número de sítios disponíveis, além de constatar a existência de tipos de sítios distintos. Os catalisadores foram avaliados na reação de hidrotratamento do óleo de girassol e os resultados indicaram que nas condições de reação empregadas (T = 633 K e P = 50 bar) houve a formação seletiva de hidrocarbonetos C₁₈. Testes em branco revelaram que nas condições empregadas o craqueamento térmico primário do triglicerídeo ocorreu em grande extensão via mecanismo de eliminação de hidrogênio beta, conduzindo principalmente à formação de ácidos graxos. Dentre todos os catalisadores estudados, o β -Mo₂C/Al₂O₃ apresentou os melhores resultados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

HYDROTREATING OF SUNFLOWER OIL USING SUPPORTED MOLYBDENUM CARBIDE

Leandro Alves de Sousa

May/2009

Advisor: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

The main objective of this dissertation was to hydrotreat pure sunflower oil aiming the production of diesel range products using β -Mo₂C, β -Mo₂C/Al₂O₃, β -Mo₂C/SiO₂ and β -Mo₂C/HZSM-5 as catalysts. Different supports were employed in order to investigate its influence over the β -Mo₂C activity. Catalysts were synthesized *in situ* by means of Temperature-Programmed Carburization (TPC) using a 20% (v/v) CH₄/H₂ gas mixture and 923 K as synthesis temperature. Prior to carbide synthesis, MoO₃/Al₂O₃, MoO₃/SiO₂ and MoO₃/HZSM-5 samples with 20% (w/w) MoO₃ were prepared by thermal spreading at 773 K / 14h of MoO₃ into the different supports. Characterization was performed using several techniques such as X-Rays Fluorescence (FRX), X-Rays Diffraction (XRD), N₂ physisorption at 77 K, CO chemisorptions and CO Temperature-Programmed (CO TPD) and Thermogravimetric Analysis (TGA). With the aid of these techniques it was possible to confirm carbide formation. The catalysts were evaluated in the sunflower oil hydrotreating and the obtained results indicate that for employed conditions (T = 633 K and P = 50bar) there was the selective formation of C₁₈ hydrocarbons. Blank experiments have shown that with the employed reaction conditions there was an extensive primary thermal cracking of the tryglyceride molecule by beta-hydrogen elimination leading to carboxylic acid formation. From all catalysts, β -Mo₂C/Al₂O₃ presented the best results.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Histórico.....	3
2.2 Óleos vegetais.....	10
2.2.1 Mamona.....	14
2.2.2 Microalgas.....	15
2.3 Utilização direta de óleos vegetais como combustível.....	17
2.3.1 Microemulsão.....	20
2.3.2 Craqueamento térmico (Pirólise).....	21
2.3.3 Transesterificação.....	26
2.3.3.1 A questão do glicerol.....	27
2.4 Hidrotratamento (HDT).....	28
2.4.1 Aplicação do processo de HDT na obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais.....	29
2.5 Carbetos de metais de transição.....	40
2.5.1 Definição.....	40
2.5.2 Síntese de carbetos.....	42
2.6 Utilização de carbetos de metais de transição em reações de HDT.....	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1 Materiais utilizados.....	52
3.1.1 Gases.....	52
3.1.2 Reagentes.....	52
3.1.3 Padrões cromatográficos.....	53
3.2 Metodologia experimental.....	54
3.2.1 Unidade experimental.....	54
3.2.2 Síntese do β -Mo ₂ C na forma mássica.....	55
3.2.3 Síntese do β -Mo ₂ C suportado.....	57
3.2.4 Avaliação catalítica.....	58
3.2.5 Cromatografia gasosa.....	61

3.3 Caracterização.....	66
3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	66
3.3.2 Difractometria de Raios-X (DRX).....	66
3.3.3 Fisissorção de N ₂	67
3.3.4 Quimissorção de CO.....	69
3.3.5 Dessorção de CO à temperatura programada (TPD).....	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
4.1 Óxidos precursores dos carbeto.....	72
4.1.1 Caracterização.....	72
4.1.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	72
4.1.1.2 Fisissorção de N ₂	73
4.1.1.3 Difractometria de Raios-X (DRX).....	75
4.2 Síntese do carbeto.....	80
4.2.1 Determinação das condições de carburação.....	81
4.2.2 Síntese do β-Mo ₂ C nas formas mássica e suportada.....	86
4.2.3 Caracterização.....	88
4.2.3.1 Fisissorção de N ₂	88
4.2.3.2 Difractometria de raios-X (DRX).....	91
4.2.3.3 Quimissorção de CO.....	92
4.2.3.4 Dessorção de CO à temperatura programada (TPD)...	94
4.3 Avaliação catalítica.....	95
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	110
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
APÊNDICE A: Determinação das condições de reação para o regime de escoamento do tipo “trickle-flow”.....	122
APÊNDICE B: Resultados da análise termogravimétrica (TGA).....	124

CAPÍTULO 1

Introdução

A preocupação quanto à preservação do meio ambiente e ao desenvolvimento sustentável, baseado em fontes renováveis de energia economicamente viáveis, ocorre a nível mundial, pois a associação entre o aumento da demanda por produtos derivados do petróleo e a diminuição das reservas petrolíferas tende a aumentar com o passar dos anos, conduzindo à elevação dos seus preços. A cada ameaça de guerra ou crise internacional, o preço do barril de petróleo dispara. Por outro lado, com a queima de derivados dessa matéria-prima há liberação de CO₂ que contribui para o aquecimento do clima global. Surge então, a necessidade da busca por novas fontes energéticas e uma das alternativas que está sendo explorada a nível global é a substituição, em parte ou no todo, da gasolina e do diesel pelos biocombustíveis.

Atualmente, além do etanol, o biocombustível que já é bastante utilizado em diversos países, puro ou misturado ao petrodiesel, é o biodiesel, obtido a partir do processo de transesterificação de triglicerídeos (óleos vegetais) ou gorduras que reagem com álcool na presença de catalisadores como KOH ou NaOH (mais comumente usado). Esse processo tem como desvantagem a produção de grandes quantidades de glicerol, causando impactos potenciais no mercado desse produto. Se tal processo for efetivamente implantado em países de dimensões continentais como Brasil, Estados Unidos e China, por exemplo, a oferta de glicerol será tão grande que haverá um colapso do mercado desse produto.

Por outro lado, a fração de diesel proveniente das unidades de destilação contém em sua carga excessivas quantidades de enxofre, nitrogênio, oxigênio e compostos aromáticos. Esses componentes são removidos através do processo de hidrotratamento (HDT), que consiste na reação dessas frações com hidrogênio (H₂) na

presença de catalisadores, em condições de temperatura e pressão. Os catalisadores comerciais utilizados nesse processo são NiMo/Al₂O₃ e CoMo/Al₂O₃ sulfetados.

Diversos estudos mostram que o processo de HDT pode ser empregado para obtenção de hidrocarbonetos na faixa do diesel a partir de óleos vegetais puros ou misturados ao próprio diesel, utilizando catalisadores convencionais de hidrotratamento (CRAIG *et al.*, 1991; DA ROCHA FILHO *et al.*, 1992; STUMBORG *et al.*, 1996; HUBER *et al.*, 2007; DONNIS *et al.*, 2009).

O hidroprocessamento de óleos vegetais puros com catalisadores tradicionais implica na adição de teores de enxofre à carga para que o catalisador permaneça na sua forma ativa, a forma sulfetada. Por outro lado, sabe-se da literatura que carbetos de metais de transição são tão ou mais ativos do que os catalisadores à base de sulfetos nas reações de HDT (OYAMA *et al.*, 1988; SAJKOWSKI *et al.*, 1990; RAMANATHAN *et al.*, 1995; SAJKOWSKI *et al.*, 1996; DHANDAPANI *et al.*, 1998).

Surpreendentemente, todos os estudos realizados visando a obtenção de compostos hidrocarbônicos na faixa do diesel através do hidrotratamento de óleos vegetais/gorduras foram desenvolvidos com o emprego de catalisadores comerciais, prioritariamente, NiMo/Al₂O₃. Nenhum grupo de pesquisa avaliou o desempenho de catalisadores à base de carbetos em tal processo, uma vez que esses catalisadores apresentam um bom desempenho em reações desse tipo, além de não ser necessária a adição de enxofre ao óleo.

Assim, identificando as necessidades de desenvolvimento e utilização de catalisadores ativos para o hidroprocessamento de triglicerídeos e que não necessitem da adição de enxofre ao óleo vegetal ou gordura de origem animal, o principal objetivo deste trabalho foi o de realizar o hidrotratamento do óleo de girassol puro com a finalidade de obtenção de hidrocarbonetos na faixa do diesel utilizando β-Mo₂C, β-Mo₂C/Al₂O₃, β-Mo₂C/SiO₂ e β-Mo₂C/HZSM-5 como catalisadores, além de avaliar a influência dos diferentes suportes empregados.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura referente à obtenção de combustíveis renováveis a partir de óleos vegetais, com o objetivo de fundamentar a escolha do processo e do sistema catalítico empregado e elucidar as possíveis rotas reacionais que possam ocorrer. Além disso, será apresentada uma revisão sobre as propriedades e síntese dos catalisadores, bem como suas aplicações.

2.1 Histórico

A criação do primeiro modelo do motor de ignição por compressão data de 10 de agosto de 1893, quando seu inventor, o engenheiro alemão Rudolf Diesel, realizou o primeiro teste no distrito de Augsburg, Alemanha, atingindo uma eficiência de 26 % (FRYBRID, 2009), superior ao dobro da eficiência dos motores a vapor existentes até então. Após isso, Diesel passou mais dois anos realizando melhorias em seu projeto e em 1896 demonstrou um modelo teórico que atingiu uma eficiência de 75 % (EIA, 2009; FRYBRID, 2009).

A utilização de óleos vegetais como combustível em motores do ciclo diesel se iniciou no final do século XIX, porém, entrou para a história quando Rudolf Diesel demonstrou oficialmente, na exposição de Paris em 1900, um pequeno motor que foi operado utilizando óleo de amendoim como combustível (NITSKE, 1965; KNOTHE *et al.*, 2005). Em homenagem ao seu inventor, o motor de ignição por compressão recebeu a denominação de motor Diesel, como é conhecido atualmente.

Rudolf Diesel foi um grande visionário, pois em 1911 e 1912, respectivamente, disse que:

“O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará consideravelmente no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo” (BRYANT, 1976).

“O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo irá se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente” (BRYANT, 1976).

Na mesma época, Henry Ford se mostrava com uma visão semelhante à de Diesel já que acreditava que biocombustíveis seriam o futuro dos combustíveis. Ford havia planejado usar o etanol como combustível no seu Modelo T, no entanto, menos dispendiosos, os derivados do petróleo emergiram como combustíveis dominantes (FRYBRID, 2009).

Após a morte de Rudolf Diesel em 1913, o motor de ignição por compressão sofreu várias modificações para que pudesse ser operado utilizando combustíveis derivados do petróleo. Nessa época foi desenvolvido, pela indústria petrolífera, um combustível denominado de “óleo diesel” para ser utilizado em motores desse tipo. Aliado à abundância do petróleo na época e por ser este mais barato que os demais combustíveis, o óleo diesel passou a ser amplamente empregado, colaborando fortemente para que o propósito da invenção de Diesel, de se utilizar óleos vegetais como combustível no funcionamento de um motor caísse no esquecimento. No entanto, as idéias de Diesel em relação ao desenvolvimento agrário, assim como sua invenção contribuíram para a formação de alicerces na sociedade quanto à utilização de combustíveis renováveis menos poluentes que aqueles derivados do petróleo (BRYANT, 1976).

A primeira viagem de um automóvel funcionando com motor Diesel foi concluída em 6 de janeiro de 1930. A viagem foi de Indianápolis a Nova Iorque, uma distância percorrida equivalente a cerca de 1300 Km. Este feito ajudou a provar a utilidade e a eficiência do motor Diesel e, desde então, passou a ser utilizado em milhões de veículos (EIA, 2009).

Durante as décadas de 1930 e 1940, os óleos vegetais foram ainda, eventualmente, utilizados como combustíveis em motores do ciclo Diesel, mas normalmente somente em situações de emergência (SHAY, 1993).

A soberania do petróleo se deu principalmente no período pós-guerra. Conhecido também como “ouro negro”, o combustível foi essencial para a recuperação econômica de uma Europa devastada e encontrou nos Estados Unidos amplo mercado, devido ao declínio da produção interna.

Após a II Guerra Mundial o Oriente Médio despontou como principal produtor e exportador de petróleo e, nas três décadas seguintes, o consumo mundial chegou a apresentar taxas de crescimento superiores a 7% ao ano (FUSER, 2005). As ricas jazidas chamaram a atenção das potências da época, notadamente Estados Unidos e Inglaterra. Houve então uma intensa corrida ao Oriente Médio, a fim de selar acordos comerciais para o fornecimento de petróleo e controle sobre áreas petrolíferas.

As empresas americanas e britânicas detinham o controle da maioria das reservas do Oriente Médio e, assim, os dois países conseguiam controlar os baixos preços de comercialização do petróleo, fator que foi decisivo para a reconstrução das economias da Europa Ocidental e do Japão após a II Guerra Mundial.

Seguindo esta lógica de raciocínio, ainda no ano de 1945 o presidente norte-americano Franklin Delano Roosevelt em encontro com o monarca saudita Ibn Saud, conseguiu estabelecer um acordo que garantiu a estabilidade dos preços e o fornecimento de petróleo saudita para companhias estrangeiras, enquanto os norte-americanos garantiriam proteção militar.

Na época a Arábia Saudita já era um dos principais produtores e exportadores de petróleo do Oriente Médio e interesses políticos e econômicos entre os dois países, fizeram com que esse acordo fosse firmado.

A dependência dos países desenvolvidos em relação ao petróleo estrangeiro tornou-se cada vez maior. No ano de 1946 a Europa importava do Oriente Médio cerca 77% de seu petróleo, no ano de 1951 a taxa subiu para 80% (YERGIN, 1992). Praticamente todo o petróleo que circulava no continente Europeu era importado.

Durante muito tempo os países que importavam petróleo do Oriente Médio conseguiram manter os preços do combustível a valores baixos. Mas, na década de 50, começaram a aparecer os primeiros indícios de valorização do petróleo, quando os sauditas pressionaram a favor do aumento do valor da concessão americana. Praticamente todas as iniciativas tomadas pelos países exportadores não alcançaram o resultado esperado.

Diante do quadro de controle total sobre o preço do petróleo imposto pelas companhias estrangeiras, os países produtores de petróleo, Venezuela, Iraque, Arábia Saudita e Kwait criaram em 14 de setembro de 1960 a OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo), para replicar com energia à decisão da EXXON de reduzir os preços afixados no Oriente Médio (PEAN *et al.*, 1975).

O controle sobre os preços do petróleo perdurou até a década de 70, quando eclodiram duas crises do petróleo, sendo a primeira em 1973 e a segunda em 1979.

A primeira grande crise do petróleo, de 1973, representou uma represália dos países produtores aos americanos e europeus devido ao apoio prestado a Israel durante a Guerra do Yom Kipur. Pode-se dizer que o conflito serviu como pretexto para as manobras econômicas realizadas pela OPEP, que há tempos procurava uma justificativa para aumentar o preço do barril de petróleo.

Durante a Guerra, produtores e companhias tentaram entrar em acordo sobre o novo preço que seria estabelecido. Enquanto as companhias ofereceram aumento de 15% em relação ao preço fixado, os países exportadores reivindicavam um aumento de 100% (YERGIN, 1992). Como não conseguiram entrar em um acordo, o apoio americano a Israel foi suficiente para que fosse tomada uma decisão unilateral, o embargo das remessas de petróleo para os EUA. Outros países também sofreram embargo, como Holanda e Portugal.

De acordo com YERGIN (1992), os efeitos do embargo foram devastadores em vários países. Nos EUA o preço da gasolina nos postos de abastecimento chegou a subir 40%, gerando um racionamento de combustível. No Japão uma das consequências mais curiosas da crise foi o racionamento de papel higiênico.

Após o embargo, a OPEP conseguiu assumir controle total sobre o valor de repasse do petróleo aos países consumidores. As receitas agregadas dos países da

OPEP, que tinham sido de US\$ 14 bilhões em 1972, pularam para US\$ 23 bilhões em 1973 e atingiram US\$ 96 bilhões em 1974 (FUSER, 2005).

A economia norte-americana foi profundamente abalada pela crise de 1973 e as taxas inflacionárias subiram a níveis consideráveis. Na Europa e Japão a situação era mais drástica, pois suas economias já apresentavam elevadas taxas inflacionárias, que foram intensificadas com a crise.

Mas o ponto crucial da crise de 1973 foi o desafio à hegemonia norte-americana através do processo de nacionalização das companhias petrolíferas. Na época, o Kuwait e a Arábia Saudita anunciaram um aumento de 60% e 36%, respectivamente, para as concessões nacionais (FUSER, 2005).

No Brasil, a crise de 1973 proporcionou o início do crescimento exorbitante da dívida externa do país, prejudicou o crescimento da indústria e aumentou as taxas de desemprego e de inflação. Era o fim de uma época conhecida como Milagre Brasileiro.

Para tentar reverter o quadro de crise, uma das primeiras iniciativas tomada pelos países atingidos, foi a criação da Agência Internacional de Energia (AIE) em 1974. Entre as decisões tomadas, a mais relevante foi a decisão que seria necessário acumular reservas de energias, já prevendo crises futuras.

Não demorou muito para que os países importadores de petróleo sofressem outro abalo econômico por causa do combustível. Em 1979 o Irã instaurou um governo radical muçulmano e declarou os EUA como seu principal inimigo. Logo em seguida, em 1980, iniciou-se um novo conflito, a Guerra Irã-Iraque. Esta última durou oito anos, e teve como estopim as disputas territoriais entre os dois países. A província do Kuzestão, uns dos principais redutos petrolíferos do Irã, foi o principal alvo dos iraquianos. A Guerra Civil que assolou o Irã e a Guerra Irã-Iraque foram responsáveis por um novo aumento no preço do petróleo eclodindo em uma nova crise. A evolução dos preços do petróleo desde o fim da Segunda Guerra Mundial até o início da Guerra Irã-Iraque é apresentada, em valores atualizados para 2008, na Figura 2.1.

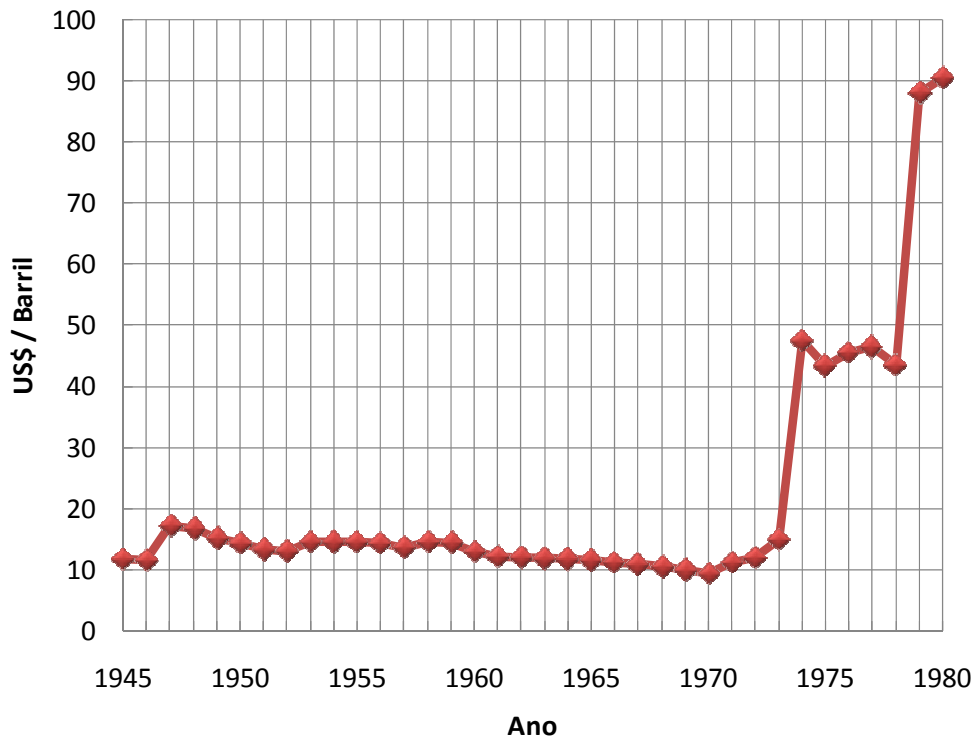


Figura 2.1 – Evolução do Preço do Barril de Petróleo no Período 1945 – 1980
(Fonte: BP Statistical Review of World Energy, December, 2008)

Esses acontecimentos representaram um marco na história energética do planeta que desencadeou na formação de uma nova consciência mundial em relação à produção e ao consumo de energia, gerando preocupações frente ao esgotamento das fontes não renováveis (PARENTE, 2003; KNOTHE *et al.*, 2005).

Aliada à vulnerabilidade de questões econômicas e políticas do mercado energético, além do aumento da consciência ambiental associado à criação de legislações mais severas, a busca por fontes alternativas de energia renovável foi necessária.

Nesse cenário de instabilidade energética, e devido à dependência do Brasil frente ao petróleo estrangeiro, já que o País produzia apenas 20% do petróleo necessário para atender a demanda, foi lançado em 1975, no governo de Ernesto Geisel, o Programa Nacional do Alcool, conhecido como Pró-Alcool, visando atender às necessidades do mercado interno e externo, basicamente pela produção de um combustível renovável alternativo à gasolina (SENADO, 2009). Apesar de ter sido criado em 1975, somente após a segunda crise do petróleo, em 1979, é que o Pró-Alcool ganhou força. Isso serviu para chamar atenção e mostrar que o país para

suprir suas necessidades econômicas e apoiar o seu desenvolvimento não poderia depender de uma única fonte energética que era prioritariamente importada e sujeita a grandes oscilações e imprevistos.

Nesse contexto, os óleos vegetais foram também lembrados e passaram a ocupar uma posição proeminente no desenvolvimento de combustíveis alternativos (KNOTHE *et al.*, 2005).

Diversos artigos de inúmeros países foram publicados pela comunidade científica, principalmente nos últimos anos, apontando que a preocupação com essa questão é a nível global. A Figura 2.2 mostra a evolução do número de trabalhos publicados envolvendo a utilização e aplicação de biocombustíveis derivados de óleos vegetais com o intuito de substituição dos combustíveis convencionais. O avanço na utilização dos óleos vegetais é verificado pelo fato de que, desde o final da década de 80 e início da década de 90, deixaram de ter aplicações como combustíveis puramente experimentais e passaram à fase de comercialização. No entanto, vários aspectos técnicos e econômicos exigem mais estudos visando um progresso na obtenção desses combustíveis (KNOTHE *et al.*, 2005). Isso tem atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa que buscam agregar contribuições na evolução dos combustíveis renováveis, assim como na preservação ambiental.

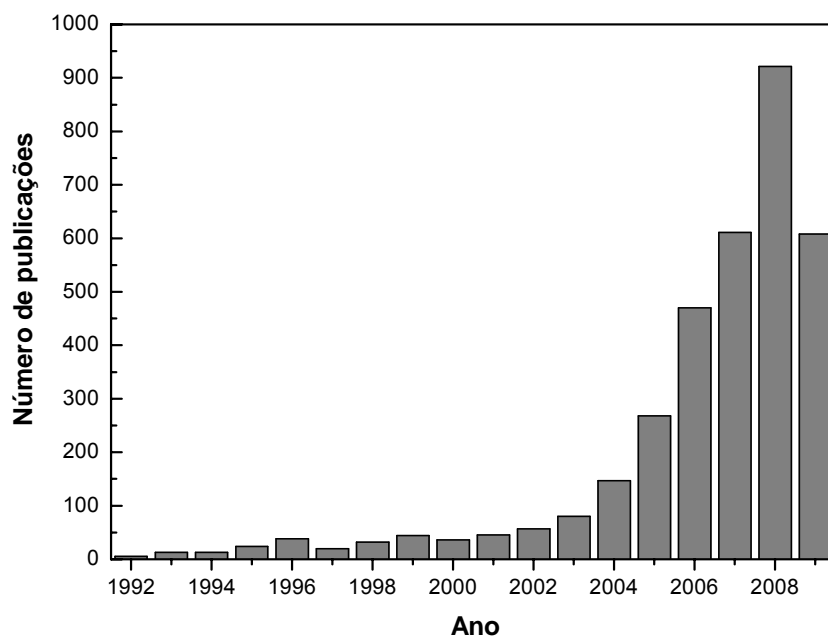


Figura 2.2 – Número de trabalhos publicados relacionados à utilização e aplicação de biocombustíveis derivados de óleos vegetais (*Fonte*: Science Direct. *Palavras-chave*: Biodiesel; Hydrotreating vegetable oil, 2009).

No Brasil foi criado pelo governo federal o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) por intermédio da lei nº 11.097 de janeiro de 2005, com o objetivo de implementar a produção e o uso desse biocombustível de forma sustentável na matriz energética brasileira. Após estudos, foi autorizada pelo governo a utilização da mistura de 2% de biodiesel ao diesel, chamado de B2, sendo que em 02 de janeiro de 2008 essa mistura passou a ser obrigatória com sua utilização até 2012. A partir de 2013 a fração de 5% de biodiesel misturado ao diesel (B5) torna-se obrigatória. Porém, devido à produção desse biocombustível ter superado as perspectivas do governo, em julho de 2008, passou a vigorar a utilização da mistura B3 (3% de biodiesel no diesel) e, de acordo com o Ministério de Minas e Energia, está em análise a utilização da mistura B4 para meados de 2009.

A expectativa criada por esse programa quanto à utilização de uma fonte renovável de energia para a produção de biocombustíveis é um tanto quanto exacerbada. Em relação à economia de combustível de origem não renovável, isso é um fato inegável, no entanto, a dependência por matéria-prima de origem fóssil não é eliminada, uma vez que a mistura de tal biocombustível ocorre em proporções muito pequenas.

2.2 Óleos vegetais

Óleos e azeites vegetais são produtos extraídos, respectivamente, das sementes e frutos de plantas e são constituídos por uma mistura de compostos orgânicos contendo, dependendo da sua origem, aproximadamente 98% de triglicerídeos e pequenas quantidades de monoglicerídeos e diglicerídeos, além de ácidos graxos livres (ácidos carboxílicos de cadeia longa), fosfolipídeos, carotenos, tocoferóis, água e outras impurezas. Mesmo após o processo de refino, ainda permanecem pequenas quantidades de ácidos graxos livres e água nos óleos vegetais. Além dos óleos vegetais, os triglicerídeos também são encontrados em gorduras de origem animal (MA *et al.*, 1999; MONDAL *et al.*, 2008).

O triglicerídeo é uma substância altamente hidrofóbica proveniente da combinação de um mol de glicerol com três mols de ácidos carboxílicos de cadeia longa, no qual as três hidroxilas presentes na estrutura do glicerol se ligam aos radicais carboxílicos dos ácidos graxos (SONNTAG, 1979a) que por sua vez, não

apresentam necessariamente cadeias com o mesmo número de carbonos (AGARWAL, 2006). A Figura 2.3 mostra, a título de exemplificação, a estrutura hipotética de uma molécula de triglicerídeo com as ramificações provenientes de diferentes ácidos carboxílicos.

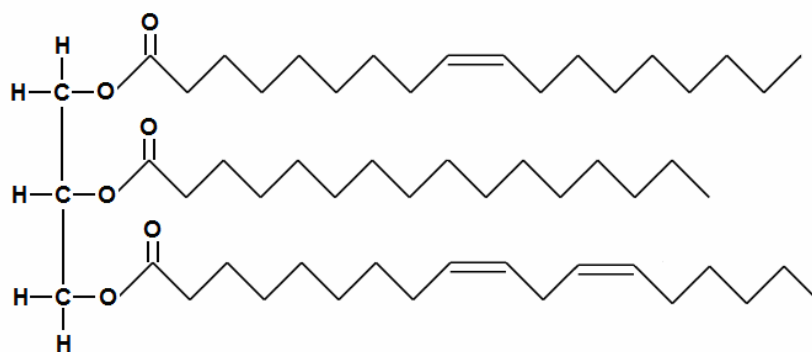


Figura 2.3 – Representação esquemática da estrutura de um triglicerídeo insaturado. Porção à esquerda proveniente do glicerol. Porção à direita, de cima para baixo, procedente dos ácidos oléico, palmítico e linoléico.

Os óleos vegetais são caracterizados, quanto à sua composição, em relação aos ácidos graxos que constituem os triglicerídeos. Todas as moléculas de triglicerídeos podem ser quebradas em uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos. O comprimento da cadeia e o número de insaturações variam muito dependendo do tipo de oleaginosa da qual foi extraído o óleo (AGARWAL, 2006; HUBER *et al.*, 2006) e, portanto, os ácidos carboxílicos, comumente encontrados nos óleos vegetais, se apresentam em proporções distintas (CROOKES *et al.*, 1997; AGARWAL *et al.*, 2007). A Tabela 2.1 apresenta a fórmula molecular, a estrutura química e o número de insaturações correspondentes a cada ácido graxo, bem como a nomenclatura sistemática usualmente utilizada.

Tabela 2.1: Nomenclatura e estrutura química dos ácidos graxos comumente encontrados nos óleos vegetais (GOERING *et al.*, 1982; SRIVASTAVA *et al.*, 2000; KNOTHE *et al.*, 2005).

Nome Comum	Nome Sistemático	Estrutura ^a	Fórmula Molecular
Láurico	Dodecanóico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Estearico	Octadecanóico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Oléico	9Z-Octadecenóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Ricínoléico	12-Hidroxi-9Z-Octadecenóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
Linoléico	9Z, 12Z-Octadecadienóico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	9Z, 12Z, 15Z-Octadecatrienóico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Araquídico	Eicosanóico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Behênico	Docosanóico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Erúxico	13Z-Docosenóico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Lignocérico	Tetracosanóico	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂

^a xx:y – xx indica o número de carbonos e y indica o número de insaturações presentes no ácido graxo.

A Tabela 2.2 mostra as composições típicas dos óleos vegetais provenientes de diversas oleaginosas, assim como as das gorduras de origem animal. Os ácidos graxos saturados mais comumente encontrados são o palmítico (16:0) e o estearico (18:0). Nota-se que muitos óleos vegetais contêm pelo menos uma pequena quantidade de cada um deles. De forma similar, o ácido oléico (18:1) é o ácido carboxílico monoinsaturado encontrado em maior quantidade na maioria dos óleos vegetais e gorduras. Muitos óleos e gorduras contêm quantidades consideráveis de ácido linoléico (18:2) e alguns ainda contêm ácido linolênico (18:3). Os ácidos graxos com vinte ou mais átomos de carbono são encontrados em poucos óleos vegetais e, predominantemente, em pequenas quantidades.

Tabela 2.2: Composições típicas dos ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais e gorduras de origem animal (GOERING *et al.*, 1982; MA *et al.*, 1999; KNOTHE *et al.*, 2005; HUBER *et al.*, 2006; MARCHETTI *et al.*, 2007).

Óleos Vegetais	Composição dos ácidos graxos (% p/p)										
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0	22:1	24:0
Algodão		0,6-1,5	22-26	2,1-5	14-21	47-58					
Amendoim		0-0,5	6,0-14,0	1,9-6	36-67	13-43		1,32	2,52	1,0	1,23
Babaçu	44-45	15-17	5,8-9,0	2,5-6	12-16	1,4-3					
Canola			1,2-6,0	1-2,5	52-67	16-31	6-14			1-2	
Coco	44-51	13-21	7,5-10	1-3,5	5-8,2	1-2,6	0-0,2				
Colza		0-1,5	1,0-6,0	0,5-3,5	8-60	9-23	1-13			5-56	
Gergelim			7,2-9,2	5,8-7,7	35-46	35-48					
Girassol			3,5-7,6	1,3-6,5	14-43	44-74					
Linhaça			6,0	3,2-4	13-37	5-23	26-60				
Milho		0-0,3	7,0-16,5	1-3,3	20-43	39-62	1-13	0,24			
Oliva		0-1,3	7,0-20	0,5-5	55-85	4-21					
Palma		0,6-2,4	32-46,3	4-6,3	36-53	6-12					
Papoula			12,6	4,0	22,3	60,2					
Pinhão manso		0-0,1	14-15,3	3,7-9,8	34-46	29-44	0,3				
Soja			2,3-13,3	2,4-6	18-31	49-57	2-10			0,3	
Gorduras											
Banha	0,1	1,4	23,6	14,2	44,2	10,7	0,4				
Sebo	0,1	3,0-6,0	25-37	14-29	26-50	1-2,5	0,9				

2.2.1 Mamona

A mamoneira (*Ricinus communis L.*) é uma oleaginosa que vale a pena ser ressaltada devido a características exclusivas do óleo extraído de suas sementes. O teor de óleo das sementes de mamona varia em torno de 35 a 55%, porém, as cultivadas para fins comerciais no Brasil possuem um teor de óleo variando entre 45% e 50% (EMPBRAPA, 2009). Desse óleo, cerca de 90% é constituído por triglicerídeos e como pode ser observado na Tabela 2.3, que apresenta a nomenclatura e a composição típica dos ácidos graxos comumente encontrados no óleo de mamona, nota-se que os triglicerídeos que compõem tal óleo são formados por cerca de 90% de ácido ricinoléico e em menores proporções de ácidos oléico, linoléico, esteárico e palmítico.

Tabela 2.3: Nomenclatura e composição típica dos ácidos graxos comumente encontrados no óleo de mamona (EMBRAPA, 2009).

Ácido graxo	Composição (% p/p)
Ricinoléico	84-91
Oléico	3,1-5,9
Linoléico	2,9-6,5
Esteárico	1,4-2,1
Palmítico	0,9-1,5

O ácido ricinoléico é um composto que possui uma insaturação no carbono 9 de sua estrutura e um grupamento hidroxila no carbono 12, como pode ser visto pela representação esquemática na Figura 2.4. Devido a isso, tal composto é classificado como um hidroxiácido (ácido carboxílico hidroxilado).

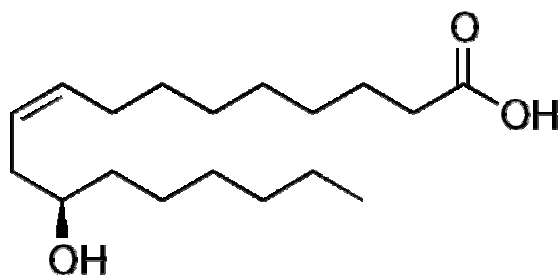


Figura 2.4 – Representação esquemática da estrutura do ácido ricinoléico presente em maior quantidade na composição dos triglicerídeos constituintes do óleo de mamona.

A presença dos grupos hidroxilas na estrutura dos triglicerídeos confere uma característica peculiar e exclusiva ao óleo de mamona de solubilidade total em álcoois, entretanto o torna possuidor de elevada viscosidade, diferenciando-o dos demais óleos vegetais (EMBRAPA, 2009).

2.2.2 Microalgas

Além dos óleos vegetais conhecidos, os triglicerídeos podem ser obtidos a partir de microalgas que são consideradas como uma fonte promissora desse produto. As vantagens de se utilizar as microalgas como matéria-prima para obtenção de triglicerídeos estão relacionadas ao fato de apresentarem elevadas taxas de crescimento utilizando como fonte de energia uma grande fração da energia solar (até 10%), além de serem eficientes fixadoras de CO₂ e poderem ser cultivadas em condições adversas que não são favoráveis ao cultivo da biomassa terrestre. Tais vantagens são verificadas tanto para as de água doce como para as de água salgada. Embora o seu mecanismo de fotossíntese seja similar ao de outras plantas, as algas possuem uma maior capacidade de converter a energia solar em estrutura celular (HUBER *et al.*, 2006).

A produção comercial de triglicerídeos a partir das microalgas foi estimada em 72 000 L/ha ao ano e foi previsto também que elevados rendimentos (130 000 L/ha ao ano) poderiam ser atingidos com o desenvolvimento de novas pesquisas (HILL *et al.*, 1984; HUBER *et al.*, 2006). Assim, pode ser observado através da Tabela 2.4 que a obtenção de triglicerídeos a partir das microalgas é de cerca de 45 a 220 vezes maior quando comparada a outras oleaginosas de cultivo terrestre.

Tabela 2.4: Rendimento anual de sementes e óleo produzidos a partir de algumas oleaginosas de cultivo terrestre (KLASS, 1998; HUBER *et al.*, 2006).

Nome comum	Espécies	Rendimento em sementes		Rendimento em óleo			
		Média	Potencial	Média		Potencial	
		(Kg/ha)	(Kg/ha)	(Kg/ha)	(L/ha)	(Kg/ha)	(L/ha)
Mamona	<i>Ricinus communis</i>	950	3810	428	449	1504	1590
Milho	<i>Zea mays</i>		5940			596	650
Colza	<i>Brasica napus</i>		2690			1074	1220
Cártamo	<i>Carthamus tinctorius</i>	1676	2470	553	599	888	940
Soja	<i>Glycine max</i>	1980	3360	354	383	591	650
Girassol	<i>Helianthus annuus</i>	1325	2470	530	571	986	1030

As microalgas são classificadas, de acordo com sua abundância, em quatro grandes categorias: diatomáceas (bacilariófitas), algas verdes (clorófitas), algas azuis (cianofíceas) e algas douradas (crisófitas). A Tabela 2.5 mostra a composição de diversas microalgas em diferentes condições de cultivo. Observa-se que as microalgas podem conter de 7 – 60% (peso seco) de triglicerídeos em sua composição e que dependendo das condições de cultivo empregadas o nível de triglicerídeos pode ser manipulado de forma a maximizá-lo (KLASS, 1998).

Tabela 2.5: Composição das microalgas (% peso seco) cultivadas em diferentes condições (KLASS, 1998; HUBER *et al.*, 2006).

Espécies	Condições de cultivo		Componentes orgânicos (% peso seco)					
	NaCl ^a	Nutrientes	Cinzas	TG ^b	P ^c	C ^d	G ^e	D ^f
<i>Botryococcus braunii</i>	0	Enriquecido	5,6	44,5	22,0	14,1	0,1	19,3
	0	Deficiente	7,8	54,2	20,6	14,3	0,1	10,8
	0,5	Enriquecido	59,6	46,3	15,0	13,3	0,1	25,3
<i>Dunaliella bardawil</i>	2,0	Deficiente	14,7	10,4	9,7	40,4	16,4	23,1
<i>Dunaliella salina</i>	0,5	Enriquecido	8,6	25,3	29,3	16,3	9,4	19,7
	0,5	Deficiente	7,7	9,2	12,5	55,5	4,7	18,1
	2,0	Enriquecido	21,7	18,5	35,9	12,5	27,7	5,4
<i>Ankistrodesmus sp.</i>	0	Enriquecido	4,5	24,5	31,1	10,8	0,1	33,5
<i>Isochrysis sp.</i>	0,5	Enriquecido	12,0	7,1	37,0	11,2	0,1	44,6
	0,5	Deficiente	52,0	26,0	23,3	20,5	0,1	30,1
	1,0	Enriquecido	65,9	15,3	34,7	15,5	0,1	34,4
<i>Nanochloris sp.</i>	0	Enriquecido	13,6	20,8	33,1	13,2	0,1	32,8
<i>Nitzschia sp.</i>	1,4	Enriquecido	20,4	12,1	16,8	9,2	0,1	61,8

^a Nível de NaCl (molar)

^b Triglicerídeos

^c Proteínas

^d Carboidratos

^e Glicerol

^f Desconhecido

2.3 Utilização direta de óleos vegetais como combustível

No início da década de 80 consideráveis discussões foram levantadas acerca da utilização direta de óleos vegetais como combustível. A partir de então diversos estudos foram realizados com o propósito de se utilizar óleos vegetais puros ou misturados ao diesel (ANON, 1982; ADAMS *et al.*, 1983; STRAYER *et al.*, 1983; PRYOR *et al.*, 1983; SCHLAUTMAN *et al.*, 1986; SCHLICK *et al.*, 1988).

Algumas das inúmeras vantagens de se empregar os óleos vegetais puros como combustível são devido ao fato de serem oriundos de fontes renováveis, possuindo alto valor de ΔH_{comb} (aproximadamente 90% do valor do ΔH_{comb} do diesel), além disso, podem ser obtidos utilizando tecnologia de processamento simplificada e de baixo custo. Entretanto, tal matéria-prima apresenta como desvantagens, dentre outras, alta viscosidade e baixa volatilidade. A Tabela 2.6 mostra as propriedades de diversos óleos vegetais e gordura de origem animal e, para fins de comparação, as propriedades do diesel de origem fóssil (petrodiesel).

Os óleos vegetais possuem alta viscosidade, cerca de dez vezes superior ao petrodiesel. Tal disparidade é devido ao tamanho das moléculas de triglicerídeos, que lhes confere alto peso molecular (600 a 900 g mol⁻¹), em torno de três vezes superior ao diesel mineral (MONDAL *et al.*, 2008). Exceção ao óleo de mamona que possui viscosidade cerca de dez vezes superior (297,0 mm² s⁻¹) à dos outros óleos vegetais e, portanto, quase 100 vezes maior que a do petrodiesel. Os grupos hidroxilas presentes nesse tipo de óleo conferem a elevada viscosidade observada, devido à formação de ligações de pontes de hidrogênio intermoleculares (MULLER, 1978). O ponto de névoa (temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo) e o ponto de fluidez (temperatura em que o líquido não mais escoava livremente) são propriedades indicativas de temperaturas onde o combustível possa ser armazenado e utilizado, fator importante principalmente para regiões de clima frio (PARENTE, 2003). Os óleos vegetais apresentam pontos de névoa e de fluidez, na maioria dos casos, superiores aos do diesel. O ponto de fulgor (temperatura em que um líquido se torna inflamável na presença de uma centelha) dos óleos vegetais e gordura são elevados (acima de 200 °C na maioria dos casos) ao se compararem com o do diesel (55 °C) e isso é atribuído às características de baixa volatilidade de tais compostos (AGARWAL, 2006).

Tabela 2.6: Propriedades de diversos óleos vegetais, gordura de origem animal e diesel de origem fóssil (Petrodiesel) (KNOTHE *et al.*, 2005; AGARWAL, 2006; MONDAL *et al.*, 2008; ANP, 2009).

Óleos vegetais	Viscosidade (mm²/s) a 40 °C	Densidade (Kg/L) a 20 °C	ΔH_{comb} (MJ/kg)	Ponto de névoa (°C)	Ponto de fluidez (°C)	Ponto de fulgor (°C)	Nº de cetano	Índice de iodo
Algodão	33,5	0,9148	39,47	1,7	-15,0	234,0	41,8	90-119
Amendoim	39,6	0,9026	39,78	12,8	-6,7	271,0	39,6	80-106
Babaçu	30,3	0,9460	-	20,0	-	150,0	38,0	10-18
Coco	-	-	-	-	-	-	-	6-12
Colza	37,0	0,9115	39,71	-3,9	-31,7	246,0	37,6	94-120
Gergelim	35,5	0,9133	39,35	-3,9	-9,4	260,0	40,2	104-120
Girassol	37,1	0,9161	39,58	7,2	-15,0	274,0	37,1	110-143
Linhaça	27,2	0,9236	39,31	1,7	-15,0	241,0	34,6	168-204
Mamona	297,0	-	39,50	-	-31,7	260,0	-	82-88
Milho	34,9	0,9095	39,50	-1,1	-40,0	277,0	37,6	103-140
Oliva	-	-	-	-	-	-	-	75-94
Palma	-	-	-	-	-	-	42,0	35-61
Papoula	56,1	0,9210	38,9	-	-	-	-	-
Pinhão manso	35,98	0,9186	39,07	9,0	4,0	229,0	45,0	-
Soja	32,6	0,9138	39,62	-3,9	-12,2	254,0	37,9	117-146
Gordura								
Sebo	51,15	-	40,05	-	-	201,0	-	35-48

<i>Petrodiesel</i>	<i>2,5-3,5</i>	<i>0,835-0,845</i>	<i>45,34</i>	<i>-15,0</i>	<i>-33,0</i>	<i>55,0</i>	<i>49-52</i>	<i>-</i>

A qualidade de ignição do diesel é comumente medida pelo número de cetano que é definido pelo retardo de ignição do combustível no motor, de modo que quanto menor o retardo de ignição maior será o número de cetano. Para classificar diferentes compostos criou-se uma escala arbitrária, onde ao hexadecano (C₁₆H₃₄; também

chamado de cetano), que possui um retardo de ignição muito curto, foi atribuído o número de cetano igual a 100. O limite inferior dessa escala foi determinado pelo composto 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (HMN; também $C_{16}H_{34}$), que possui um alto retardo de ignição, ao qual foi atribuído o número de cetano igual a 15. A especificação de acordo com a norma ASTM D975 exige o número de cetano mínimo igual a 40 para o combustível diesel (KNOTHE *et al.*, 2005). Nota-se que os números de cetano para os óleos vegetais e gordura são inferiores ao do diesel, indicando que para estes a qualidade de ignição é inferior.

O uso direto de óleos vegetais e/ou gorduras, puros ou misturados ao diesel, foi considerado insatisfatório e impraticável devido aos diversos problemas causados por tais compostos. A elevada viscosidade, o teor de ácidos graxos livres, a formação de gomas devido à oxidação e polimerização durante o armazenamento, bem como a combustão incompleta que contribui para a deposição de carbono nos motores, entupimento dos filtros e bicos injetores e que, conseqüentemente, aumenta os custos com manutenção, além de comprometer a durabilidade do motor, são problemas evidentes do emprego direto dos óleos/gorduras como combustível (MA *et al.*, 1999). A Tabela 2.7 apresenta as prováveis razões para os problemas mencionados e as possíveis soluções a curto e a longo prazo.

Seguindo essa lógica de raciocínio, uma forma encontrada de solucionar tal problema foi modificar quimicamente os triglicerídeos, de modo a obter compostos com propriedades semelhantes e compatíveis às do diesel de origem fóssil. Diversos grupos de pesquisa têm se esforçado no desenvolvimento de novos processos e na melhoria dos já existentes, buscando agregar contribuições na obtenção de combustíveis renováveis a partir de óleos vegetais/gorduras. Os processos mais estudados para a conversão de óleos vegetais e/ou gorduras em produtos com propriedades similares aos combustíveis convencionais são microemulsão, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação. Tais processos são apresentados e descritos nos itens a seguir.

Tabela 2.7: Problemas e soluções potenciais para a utilização de óleos vegetais como combustíveis (HARWOOD, 1984; MA *et al.*, 1999).

Problema	Provável causa	Solução potencial
<i>A curto prazo</i>		
1. Inverno.	Alta viscosidade, baixo número de cetano e baixo ponto de fulgor dos óleos vegetais.	Pré-aquecimento do combustível antes da injeção. Alteração química do óleo vegetal.
2. Entupimento e formação de gomas nos filtros e injetores.	Gomas (fosfatídeos) presentes no óleo vegetal. Cinzas.	Refinamento parcial do óleo para remover as gomas. Utilizar um filtro de 4 microns.
3. Danos ao motor.	Índice de cetano muito baixo em alguns óleos. Atrasos na injeção e ignição.	Ajuste do tempo de injeção. Pré-aquecimento do combustível antes da injeção. Alteração química do óleo vegetal.
<i>A longo prazo</i>		
4. Depósitos de carbono nos injetores, pistões e na parte superior do motor.	Alta viscosidade do óleo vegetal, combustão incompleta.	Aquecimento do combustível antes da injeção. Modificar quimicamente o óleo vegetal.
5. Desgaste excessivo do motor.	Alta viscosidade, combustão incompleta. Possíveis ácidos graxos livres no óleo vegetal. Diluição do óleo lubrificante do motor.	Aquecimento do combustível antes da injeção. Modificar quimicamente o óleo vegetal. Aditivos no óleo lubrificante para inibir a oxidação.
6. Falha do motor devido à polimerização do óleo lubrificante.	Formação de compostos poli-insaturados no cárter devido ao óleo vegetal.	Aquecimento do combustível antes da injeção. Modificar quimicamente o óleo vegetal. Aditivos no óleo lubrificante para inibir a oxidação.

2.3.1 Microemulsão

A microemulsão, de forma sucinta, é definida como uma dispersão coloidal, termodinamicamente estável, com microestruturas de tamanho na faixa 1-150 nm, formadas normalmente, de forma espontânea, a partir de dois líquidos imiscíveis. São

sistemas transparentes ou translúcidos podendo conter surfactantes ou não (SCHWAB *et al.*, 1987).

A fim de solucionar o problema da elevada viscosidade dos óleos vegetais, microemulsões utilizando solventes como metanol, etanol e 1-butanol foram estudadas (ZIEJEWSKI *et al.*, 1984; GOERING *et al.*, 1984a; SCHWAB *et al.*, 1987). De acordo com PRYDE (1984) as microemulsões podem melhorar as características de vaporização decorrentes do menor ponto de ebulição devido à formação das micelas. ZIEJEWSKI *et al.* (1984) verificaram que para as dispersões coloidais a viscosidade de fato diminui, porém, a performance de diversas microemulsões avaliadas em motores convencionais apresentaram combustão incompleta e, como consequência, depósitos de carbono nos pistões e nos bicos injetores foram observados. As microemulsões testadas não foram recomendadas para uso a longo prazo. Entretanto, modificações em suas composições podem ser realizadas de forma a solucionar tais problemas (ZIEJEWSKI *et al.*, 1984).

2.3.2 Craqueamento térmico (Pirólise)

O craqueamento térmico, também conhecido como pirólise, é o processo no qual extensas cadeias hidrocarbônicas são convertidas em compostos menores quando submetidas a elevadas temperaturas, na presença ou ausência de catalisadores (SHREVE *et al.*, 1980). Tal processo envolve a utilização de atmosfera inerte e/ou pequenas concentrações de oxigênio (SONNTAG, 1979a).

O processo de pirólise pode ser aplicado aos óleos vegetais e a gorduras de origem animal a fim de se obter compostos com características semelhantes às dos combustíveis fósseis. A clivagem das moléculas de triglicerídeos conduz à formação de uma mistura de hidrocarbonetos de cadeias menores e de compostos oxigenados tais como alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (VONGHIA *et al.*, 1995; MA *et al.*, 1999; SRIVASTAVA *et al.*, 2000).

Há muito tempo que o craqueamento térmico de óleos vegetais vem sendo estudado por diversos grupos (ALENCAR *et al.*, 1983; SCHWAB *et al.*, 1988; VONGHIA *et al.*, 1995; DUPAIN *et al.*, 2007). No entanto, desvendar o exato mecanismo reacional de decomposição térmica dos triglicerídeos é ainda um desafio,

devido à variedade de rotas e às inúmeras reações secundárias que ocorrem, tornando o seu entendimento muito complexo.

Apesar da complexidade do mecanismo, diversos estudos (ALENCAR *et al.*, 1983; VONGHIA *et al.*, 1995; IDEM *et al.*, 1996) permitiram propor duas etapas distintas que podem ocorrer de forma simultânea para esse tipo de reação. Na primeira etapa, durante a decomposição térmica dos triglicerídeos, espécies ácidas são formadas, principalmente ácidos carboxílicos, a partir da quebra das ligações C-O localizadas entre a parte correspondente ao glicerol e o restante da molécula. Tal etapa é chamada de **craqueamento primário**. Na segunda etapa, denominada **craqueamento secundário**, as espécies obtidas na primeira etapa sofrem decomposição levando à formação de compostos orgânicos com menor tamanho de cadeia, dentre eles hidrocarbonetos saturados e/ou insaturados (QUIRINO, 2006).

O **craqueamento primário** pode ser explicado, de acordo com a literatura (SCHWAB *et al.*, 1987; VONGHIA *et al.*, 1995), através dos mecanismos de transferência do hidrogênio γ e do mecanismo da eliminação β .

A Figura 2.5 apresenta, esquematicamente, o mecanismo proposto de transferência do hidrogênio γ para a reação de decomposição térmica dos triglicerídeos. A partir desse mecanismo, observa-se que da porção da molécula de triglicerídeo correspondente aos ácidos graxos se obtêm alcenos terminais e triacetato de glicerol (triacetina) como subproduto da reação (VONGHIA *et al.*, 1995; QUIRINO, 2006).

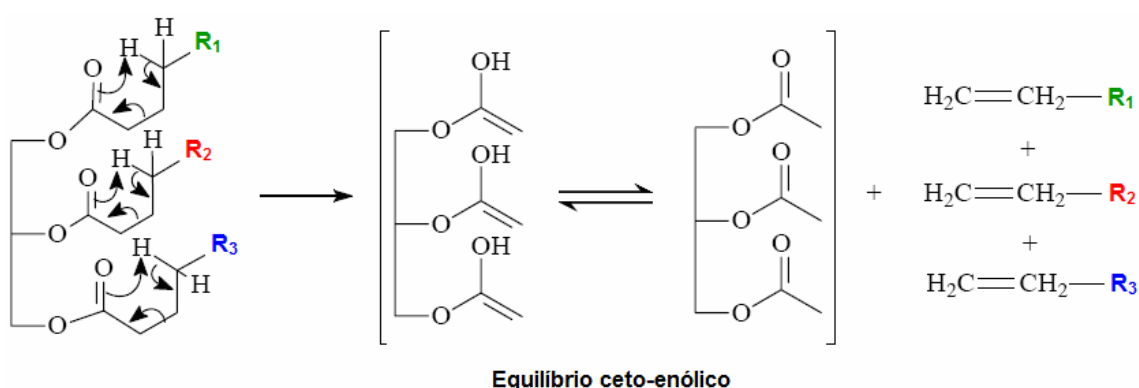


Figura 2.5 – Mecanismo de transferência do hidrogênio γ . R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas saturadas ou insaturadas provenientes dos ácidos graxos constituintes do triglicerídeo (*Adaptado de QUIRINO, 2006*).

O mecanismo sugerido para a eliminação β durante o craqueamento térmico dos triglicerídeos é apresentado, esquematicamente, na Figura 2.6. Na molécula de triglicerídeo (A), por ser mais ácido que os demais, a interação do hidrogênio na posição β com os pares de elétrons livres do átomo de oxigênio do grupo acila, conduz à ruptura da ligação C-O entre a parte glicerídica e o restante da cadeia carbônica, levando à formação de uma estrutura intermediária (A') e de duas moléculas de ácidos graxos (B). Por sua vez, tal estrutura intermediária, sofre um rearranjo que é responsável pela formação de uma molécula de ceteno (C) e uma de acroleína (D). As moléculas de ácidos graxos e de ceteno podem possuir cadeias de diversos comprimentos em função da composição dos triglicerídeos (VONGHIA *et al.*, 1995; QUIRINO, 2006).

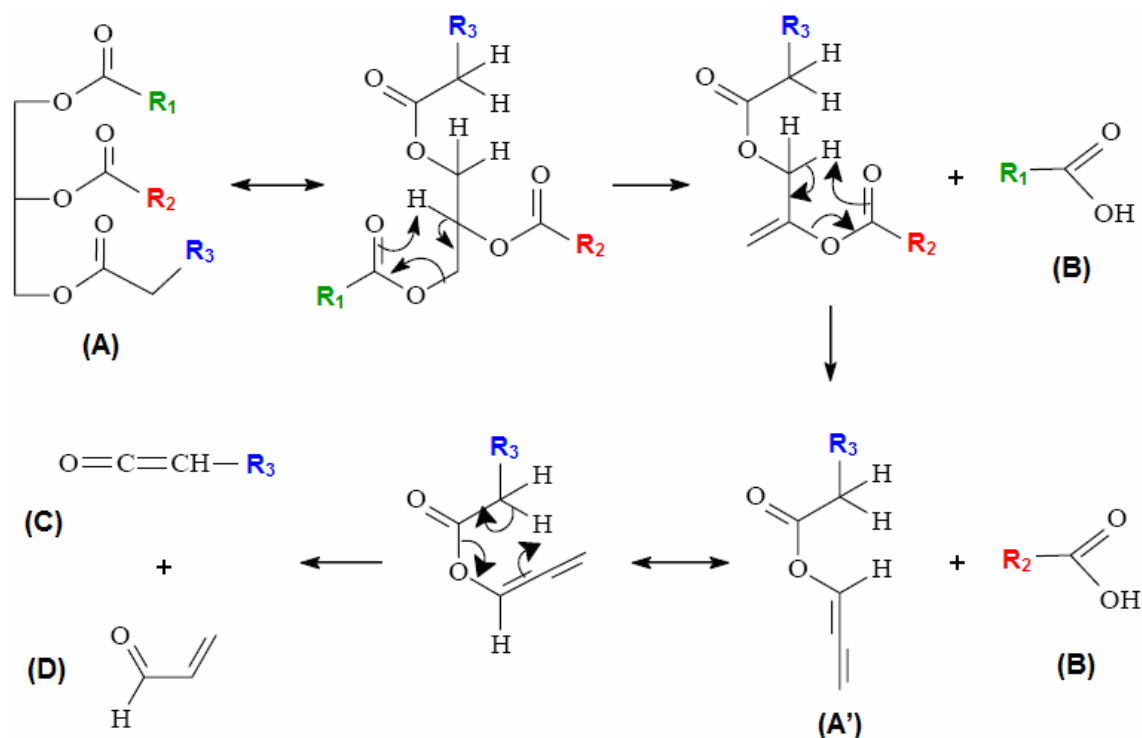


Figura 2.6 – Mecanismo da eliminação β para o craqueamento de triglicerídeos. A molécula de triglicerídeo hipotética é constituída por cadeias carbônicas saturadas e/ou insaturadas representadas por R_1 , R_2 e R_3 (A). Durante o processo de decomposição são formados: intermediário altamente instável (A'), moléculas de ácidos graxos (B), ceteno (C) e acroleína (D) (*Adaptado de QUIRINO, 2006*).

O **craqueamento secundário** é caracterizado pela desoxigenação, através da decomposição térmica, dos ácidos carboxílicos formados durante o **craqueamento primário**. Tal desoxigenação, que conduz à formação de hidrocarbonetos lineares saturados e/ou insaturados, pode ocorrer a partir de duas possíveis rotas reacionais distintas: a descarboxilação e a descarbonilação (SNARE *et al.*, 2006; QUIRINO, 2006).

Através da rota de descarboxilação, o grupo carboxila do ácido graxo é removido, liberando uma molécula de dióxido de carbono e formando, conseqüentemente, uma molécula de hidrocarboneto parafínico (Figura 2.7-A). Já pela rota de descarbonilação, hidrocarboneto olefínico é produzido via remoção do grupo carbonila levando à formação de monóxido de carbono e água (Figura 2.7-B) (SNARE *et al.*, 2006). É importante ressaltar, que independentemente da rota envolvida, *i.e.*, descarboxilação ou descarbonilação, o hidrocarboneto formado apresenta um átomo de carbono a menos em relação ao ácido de origem.

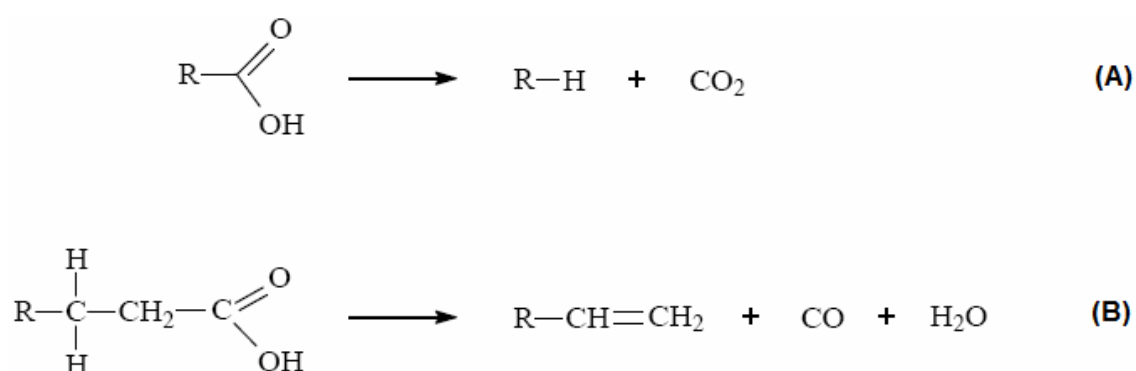


Figura 2.7 – Rotas reacionais para o craqueamento secundário de ácidos graxos via descarboxilação (A) e descarbonilação (B) (*Adaptado de QUIRINO, 2006*).

De acordo com QUIRINO (2006), as duas rotas reacionais, de descarboxilação e descarbonilação, podem ocorrer de forma simultânea durante um simples processo de pirólise. Entretanto, uma determinada rota pode ser favorecida através do emprego de catalisadores e, como consequência, levar a uma distribuição final de produtos distinta.

Nesse sentido, diversos materiais foram avaliados no processo de pirólise de inúmeros óleos vegetais a fim de se obter combustíveis renováveis com características similares aos convencionais.

Estudos mostraram que a utilização de catalisadores relativamente ácidos no processo de pirólise de triglicerídeos, em atmosfera inerte, favorece a formação de parafinas, olefinas, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e aromáticos (KATIKANENI *et al.*, 1996; DANDIK *et al.*, 1999; TWAIQ *et al.*, 1999).

Dentre os catalisadores avaliados, a zeólita HZSM-5 é a mais estudada por apresentar características de elevada acidez e seletividade. Ao estudarem o desempenho da HZSM-5 e outras zeólitas durante o processo de pirólise do óleo de palma, TWAIQ *et al.* (1999) verificaram que a atividade e seletividade dependem de fatores como acidez, tamanho e distribuição de poros.

IDEM *et al.* (1996) estudaram a performance da HZSM-5, silicalita, sílica, γ -alumina, CaO e MgO durante a conversão do óleo de canola em um reator de leito fixo empregando temperaturas de 400 e 500 °C, pressão atmosférica e WHSV de 12,1 h⁻¹ sob corrente de gás inerte. Os resultados mostraram que a decomposição inicial (craqueamento primário) do óleo de canola a hidrocarbonetos de cadeia longa e a compostos oxigenados foi independente das características de cada catalisador. No entanto, foi sugerido que o craqueamento secundário é afetado pelas características amorfas e a ausência de seletividade de forma, como por exemplo, para γ -alumina e sílica. Já para HZSM-5 e silicalita, a alta seletividade de forma permitiu um leve craqueamento secundário conduzindo a um baixo rendimento de espécies gasosas e um elevado rendimento de produtos líquidos. Interessantemente, foi observado pelos autores que em catalisadores onde há presença de sítios básicos (CaO e MgO), o craqueamento secundário é fortemente inibido levando a formação, prioritariamente, de grandes quantidades de óleo residual e baixo rendimento de compostos gasosos. A produção de olefinas C₂-C₄, hidrocarbonetos n-C₄ e aromáticos, formados principalmente a partir do efeito térmico, foram, predominantemente, verificados quando da utilização dos materiais amorfos. Por outro lado, a formação de parafinas C₂-C₄, hidrocarbonetos C₄ ramificados, bem como aromáticos C₇-C₉ são devidos além do efeito térmico às características de seletividade de forma dos catalisadores empregados.

Diante das considerações expostas conclui-se que apenas o efeito térmico é suficiente para que ocorra o craqueamento dos triglicerídeos levando à formação de compostos relativamente menores. Contudo, a conversão e a distribuição de produtos podem ser alteradas na presença de catalisadores, onde de acordo com suas características (elevada acidez e seletividade de forma) a conversão pode ser

maximizada de forma a se obter hidrocarbonetos na faixa dos combustíveis convencionais (gasolina + diesel).

2.3.3 Transesterificação

Atualmente, um dos processos amplamente empregado na conversão de óleos vegetais e/ou gorduras de origem animal em combustíveis com propriedades semelhantes às do diesel é a transesterificação.

Em química orgânica, a transesterificação é definida como uma reação que ocorre entre um éster e um álcool, onde o grupo alcóxi do éster é substituído pelo do álcool e vice-versa. Essas reações são frequentemente catalisadas por ácidos ou bases.

Na transesterificação dos óleos e/ou gorduras, os triglicerídeos são convertidos a ésteres através da reação com um álcool de cadeia curta na presença de catalisador, gerando como subproduto glicerol, conforme mostra a representação esquemática da Figura 2.8.

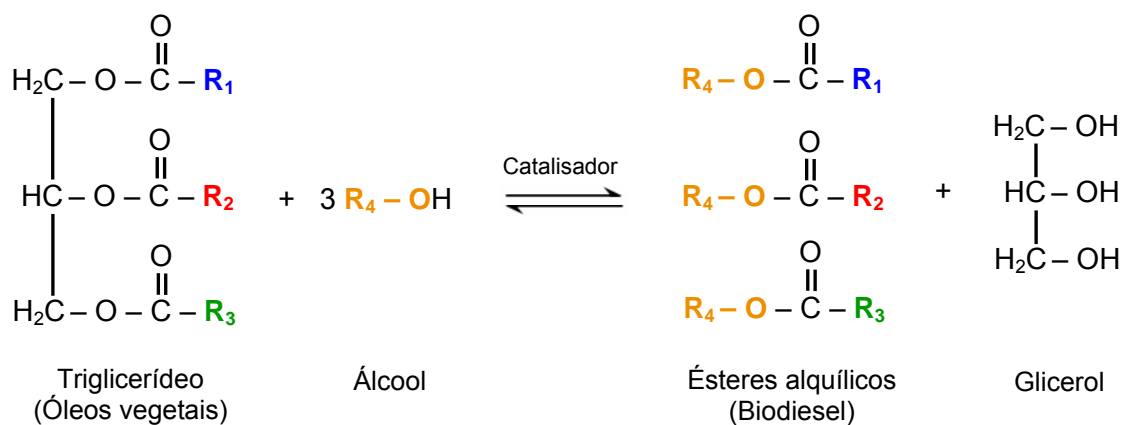


Figura 2.8 – Reação de transesterificação para produção de ésteres alquílicos (biodiesel) a partir de triglicerídeos, formando como subproduto glicerol.

A mistura de ésteres formada é conhecida como biodiesel e sua composição depende da estrutura das cadeias de ácidos carboxílicos que compõem cada triglicerídeo.

Os álcoois passíveis de serem empregados nesse processo são metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol (MA *et al.*, 1999). Metanol e etanol são mais frequentemente utilizados, principalmente o metanol devido a suas propriedades físicas e químicas (cadeia curta e polaridade). Por outro lado, o etanol é mais viável por ser de origem renovável e muito menos tóxico. Como a reação é reversível, um excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos produtos.

Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação podem ser de origem ácida (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico entre outros) ou básica (NaOH, KOH, carbonatos e alcóxidos). Por ser mais eficiente e menos danosa aos equipamentos, a transesterificação alcalina é comumente empregada em tal processo (MA *et al.*, 1999).

2.3.3.1 A questão do glicerol

Na reação de transesterificação, pode-se assumir que para cada metro cúbico de biodiesel produzido, 100 quilos de glicerol são formados (PARENTE, 2003). Devido à geração de grande quantidade desse subproduto, sua destinação torna-se uma questão preocupante.

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), a demanda anual por glicerol no país é de cerca de 40 mil toneladas, utilizado principalmente por indústrias farmacêuticas, alimentícias, químicas e de cosméticos.

Em 2008, a produção de biodiesel atingiu níveis recordes, encerrando o ano com um total de 1,2 bilhões de litros produzidos (ANP, 2009), o que representa 120 mil toneladas de glicerol formado. Já em 2013, ano em que a adição de biodiesel ao diesel aumentará de 3% (B3) para 5% (B5), a produção de glicerina estimada é de cerca de 250 mil toneladas anuais. De acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME, 2009), atualmente está em análise a antecipação da mistura B4 para vigorar em meados de 2009. Também há a intenção da mistura B5 ser antecipada de 2013 para 2010.

De acordo com dados apresentados, fica evidente que o mercado do glicerol não consegue absorver a enorme oferta desse produto. Isso é preocupante, porque o glicerol pode se tornar um problema ambiental sendo descartado como lixo ou efluente, caso não haja uma destinação adequada para tal.

Pesquisas têm sido desenvolvidas visando à aplicação do glicerol em inúmeros processos, como por exemplo, produção de hidrogênio pela reação de reforma em fase aquosa (DAVDA *et al.*, 2005; SHABAKER *et al.*, 2004) ou em fase vapor (HIRAI *et al.*, 2005). A obtenção de combustíveis também é estudada através do processo de eterificação do glicerol com isobutileno empregando uma resina de troca iônica para produzir éteres butílicos (KLEPACOVA *et al.*, 2007). Com o objetivo de viabilizar a destinação do glicerol obtido em grandes quantidades a partir da produção do biodiesel, surgiu recentemente um novo processo, resultado de uma parceria entre a empresa Quattor e a UFRJ, de conversão do glicerol a propeno, onde o oxigênio é removido da molécula na forma de água (FAPESP, 2008).

Nesse sentido, uma alternativa para a obtenção de combustíveis renováveis com propriedades similares às do diesel é o hidrotreamento catalítico de óleos vegetais e/ou gorduras, que será descrito nas próximas seções, e que apresenta a grande vantagem de conduzir à formação não de ésteres, mas sim de compostos hidrocarbônicos semelhantes ao diesel, além de não haver a formação de glicerol.

2.4 Hidrotreamento (HDT)

A remoção de heteroátomos (S, N e O) presentes em compostos orgânicos de origem petrolífera se faz necessária visando melhorar suas propriedades para utilização como combustíveis, assim como evitar, durante a combustão desses produtos, emissões de gases tóxicos que contribuem para a poluição ambiental. As reações de hidrodessulfurização (HDS), hidrodensnitrogenação (HDN) e hidrodessoxigenação (HDO), além da hidrodensmetalização (HDM), hidrodensaromatização (HDA) e hidrogenação (HID), ocorrem simultaneamente durante o processo conhecido como hidrotreamento (HDT), amplamente empregado como uma das etapas do processo de refino do petróleo e que consiste na reação de tais compostos com hidrogênio em condições de temperatura e pressão, na presença de catalisador.

O consumo de hidrogênio e as severas condições operacionais de temperatura e pressão empregadas no processo de HDT, necessárias para se obter altas conversões, dependem da concentração dos heteroátomos e do tipo de compostos presentes na alimentação (FURIMSKY, 2000), sendo os catalisadores comumente utilizados nesse processo o NiMo/Al₂O₃ e CoMo/Al₂O₃ na forma sulfetada (SENOL, 2007).

De todas as reações passíveis de ocorrer durante o processo de hidrotratamento, a hidredesoxigenação é uma das que tem sido menos estudada, devido à pequena quantidade de oxigênio presente nos produtos derivados do petróleo (FURIMSKY, 2000). Os compostos modelo mais estudados nesse caso, a fim de elucidar os mecanismos reacionais, são fenóis e furanos (ANGELICI, 1996).

Compostos oxigenados sofrem polimerização de forma muito fácil, sendo responsáveis pela instabilidade do combustível, levando a um baixo desempenho do motor durante a combustão. No hidroprocessamento, tais compostos podem causar a rápida desativação do catalisador (FURIMSKY, 2000).

2.4.1 Aplicação do processo de HDT na obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais

Como dito anteriormente, sabe-se que os óleos vegetais e gorduras de origem animal podem ser utilizados como combustíveis alternativos em substituição aos convencionais. Mas, para isso, é necessário que tal matéria-prima seja processada para adquirir propriedades semelhantes às daquelas dos de origem petrolífera.

A produção de biodiesel a partir do processo de transesterificação possui inúmeras vantagens, porém, para atender a grande demanda desse biocombustível, no caso da substituição em parte ou no todo pelos combustíveis fósseis, seria necessário a construção de novas plantas para produção, o que acarretaria em um investimento dispendioso (KNOTHE *et al.*, 2005), além de haver a questão relacionada ao excesso de glicerol formado durante o processo, gerando principalmente problemas quanto à sua destinação.

Há alguns anos, uma nova forma de obtenção de combustíveis renováveis alternativos a partir de óleos vegetais/gorduras empregando-se o processo de

hidrotratamento começou a ser investigada por diversos grupos de pesquisa. Nesse sentido, estudos foram realizados visando obter biocombustíveis semelhantes ao diesel, através da remoção dos átomos de oxigênio presentes nas moléculas de triglicerídeos (CRAIG *et al.*, 1991; DA ROCHA FILHO *et al.*, 1992; STUMBORG *et al.*, 1996; HUBER *et al.*, 2007; DONNIS *et al.*, 2009).

A conversão catalítica dos óleos de ucuúba e seringueira através da reação de hidrocrackeamento foi investigada por DA ROCHA FILHO *et al.* (1992). Nesse estudo, os autores utilizaram um reator do tipo batelada com volume de 50 cm³ e como catalisador empregaram NiMo/Al₂O₃ que foi sulfetado *in situ*. Nos experimentos, 12 g de óleo e 240 mg de catalisador foram inseridos no reator. O sistema foi “purgado” com hidrogênio por três vezes para remoção de todo o ar presente. A pressão de H₂ antes do início do aquecimento foi mantida em 140 bar e, após o sistema atingir a temperatura de reação (360 °C), foi elevada a 200 bar. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa, sendo os gases analisados através de um detector do tipo condutividade térmica e os líquidos por GC-MS. Os resultados de rendimento obtidos a partir do hidrocrackeamento dos óleos de ucuúba e seringueira são apresentados na Tabela 2.8. Os autores observaram que os produtos formados consistiam de uma fração líquida, constituída por uma fase aquosa e uma orgânica, além de uma fração gasosa. Pela Tabela 2.8 pode ser observado que o rendimento da fração gasosa para o óleo de seringueira foi 60% menor que para o óleo de ucuúba.

Tabela 2.8: Rendimento após o hidrocrackeamento dos óleos de seringueira e de ucuúba (DA ROCHA FILHO *et al.*, 1992).

Produto	Óleo de seringueira (% p/p)	Óleo de ucuúba (% p/p)
Gás	8,7	14,5
Alcanos	50,1	68,2
Cicloalcanos	24,8	6,6
Aromáticos	8,0	0,4
Ácidos carboxílicos	0,85	2,7
Fenóis	-	0,7
Compostos não identificados	0,25	1,4
Água	5,0	4,0
Coque	2,3	1,5
TOTAL	100	100

A fase orgânica consistiu principalmente de alcanos, cicloalcanos, aromáticos, ácidos carboxílicos e fenóis. O total de hidrocarbonetos obtidos a partir do hidrocrackeamento dos óleos de seringueira e ucuúba foi, respectivamente, 83% e 78%, sendo que os alcanos representaram 50% para seringueira e 68% para ucuúba.

A fração gasosa consistiu, principalmente, de CO₂ e CO, como pode ser visto pela Tabela 2.9. O rendimento dos hidrocarbonetos na faixa C₁ a C₄ atingiu cerca de 20% para ambos os óleos.

Tabela 2.9: Rendimento dos compostos gasosos obtidos a partir do hidrocrackeamento dos óleos de seringueira e de ucuúba (DA ROCHA FILHO *et al.*, 1992).

Composto	Óleo de seringueira (% p/p)	Óleo de ucuúba (% p/p)
CO	11,5	15,0
CO ₂	66,0	62,0
CH ₄	0,9	2,0
C ₂ H ₆	3,4	2,0
C ₃ H ₈	7,2	5,0
C ₄ H ₁₀	11,0	14,0
<i>TOTAL</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

De acordo com os autores, a formação de CO₂, CO (Tabela 2.9) e água (Tabela 2.8) resultaram da decomposição de acroleína e ceteno, formados como intermediários no craqueamento primário, e das reações de descarboxilação, descarbonilação e hidrogenação dos ácidos graxos, que ocorreram através do craqueamento secundário. Tais reações foram confirmadas pela formação de água, verificada para os dois tipos de óleo e pela obtenção de hidrocarbonetos C₁₇ e C₁₈ (seringueira) ou C₁₃ e C₁₄ (ucuúba) como produtos.

A Tabela 2.10 mostra o rendimento para os alcanos obtidos no processo. A formação dos produtos C₁₇ e C₁₈ (seringueira) ou C₁₃ e C₁₄ (ucuúba) em maior quantidade, resultam, segundo com os autores, de dois tipos de reações, que podem ocorrer através das rotas de descarboxilação e descarbonilação (C₁₇ e C₁₃) ou hidrogenação/desidratação do grupo carboxílico (C₁₈ e C₁₄). Também foi verificada uma pequena formação de hidrocarbonetos de cadeia curta, mostrando que o

craqueamento dos alcanos superiores não foi significativo na temperatura de reação empregada.

Tabela 2.10: Rendimento dos alcanos obtidos como produtos a partir do hidrocraqueamento dos óleos de seringueira e de ucuúba (DA ROCHA FILHO *et al.*, 1992).

Composto	Óleo de seringueira (% p/p)	Óleo de ucuúba (% p/p)
n-hexano	0,09	0,12
n-heptano	0,11	0,16
n-octano	0,12	0,12
n-nonano	0,23	0,15
n-decano	0,30	0,20
n-undecano	0,39	4,80
n-dodecano	0,35	3,60
n-tridecano	0,32	24,30
n-tetradecano	0,30	19,74
n-pentadecano	3,10	3,30
n-hexadecano	4,40	2,77
n-heptadecano	16,0	3,26
n-octadecano	21,0	3,12
n-nonadecano	1,0	0,56
n-eicosano	0,67	0,48
n-heineicosano	0,22	0,16
ramificado	1,55	1,36
TOTAL	50,1	68,2

STUMBORG *et al.* (1996) investigaram a aplicação do processo de hidrotratamento na conversão dos óleos de canola e de pinus em produtos semelhantes ao diesel. No estudo foram empregados catalisadores convencionais de hidrotratamento em condições de pressão e temperatura não mencionadas. Segundo os autores diversas reações ocorrem no processo, incluindo reações de hidrocraqueamento (quebra de moléculas grandes), hidrotratamento (remoção de oxigênio) e hidrogenação (saturação de duplas ligações). Como produtos obtiveram hidrocarbonetos na faixa do diesel com número de cetano entre 55 e 90, além de produtos como hidrocarbonetos leves na faixa C₁ – C₅, água e CO₂. Maiores detalhes não foram mencionados quanto aos produtos obtidos e nem quanto às condições utilizadas, uma vez que o estudo teve como objetivo principal avaliar as emissões de poluentes através da utilização desses combustíveis.

O grupo de Corma (HUBER *et al.*, 2007) também mostrou que hidrocarbonetos na faixa do diesel podem ser obtidos a partir da reação de hidrotratamento utilizando óleo de girassol puro. No estudo, foi realizado o hidroprocessamento do óleo em um reator tubular de leito fixo em aço inoxidável, empregando-se como catalisador NiMo/Al₂O₃, que foi sulfetado *in situ* com uma mistura de 9 % (v/v) H₂S/H₂ a uma vazão de 450 mL min⁻¹, à pressão atmosférica e temperatura de 400 °C. A conversão do óleo de girassol foi avaliada em diferentes temperaturas (300, 350, 400 e 450 °C), à pressão constante de 50 bar e velocidade espacial (LHSV) de 5,2 h⁻¹. Na alimentação foi utilizada uma razão de mL de H₂ / mL de óleo igual a 1600. Os produtos formados durante a reação, tanto na fase gás quanto na fase líquida foram analisados por cromatografia gasosa. Os resultados foram apresentados em termos de rendimento de carbono, definido pelos autores como sendo o número de mols de carbono em cada produto obtido, dividido pelo número de mols de carbono na alimentação.

Como descrito na seção 2.3.2, a conversão de triglicerídeos em alcanos pode ocorrer através do craqueamento primário e do secundário. No craqueamento secundário, os ácidos graxos, formados a partir do craqueamento primário, podem ser convertidos a hidrocarbonetos lineares através das rotas de descarboxilação e descarbonilação. Entretanto, quando se utiliza no processo reacional atmosfera de hidrogênio, a desoxigenação dos ácidos carboxílicos pode ocorrer também através das rotas de hidrogenação/desidratação e de descarbonilação na presença de H₂, como verificado por DA ROCHA FILHO *et al.*, (1992) e como mostra a representação esquemática da Figura 2.9. Na descarbonilação, na presença de hidrogênio, o grupo carbonila é removido formando água e hidrocarbonetos parafínicos com um átomo de carbono a menos em sua estrutura (Figura 2.9-A). Já pela rota de hidrogenação/desidratação, o ácido carboxílico é desoxigenado formando água e hidrocarboneto com o mesmo número de átomos de carbono correspondente à molécula de ácido graxo original (Figura 2.9-B) (SNARE *et al.*, 2006).

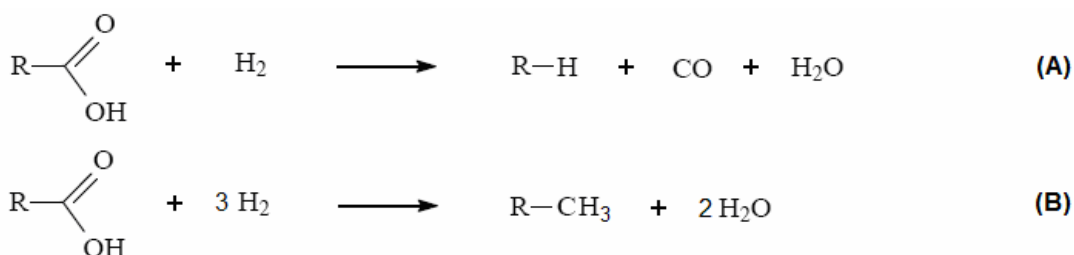


Figura 2.9 – Rotas reacionais para o craqueamento secundário de ácidos graxos via descarbonilação na presença de H₂ (A) e hidrogenação/desidratação (B) (*Adaptado de SNARE et al.*, 2006).

Foi observado pelos autores, através dos resultados de rendimento de carbono para n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇ e n-C₁₈ (Figura 2.10-A), que os produtos heptadecano e octadecano foram obtidos em maior quantidade, sendo que o máximo de formação desses dois compostos ocorreu para a temperatura de 350 °C. A taxa relativa de descarboxilação mais descarbonilação versus hidrogenação/desidratação foi comparada pelos autores ao analisarem o rendimento dos produtos n-C₁₇ (obtidos por descarboxilação e descarbonilação) e n-C₁₈ (obtidos por hidrogenação/desidratação), uma vez que os triglicerídeos não contêm número ímpar de carbonos, devido às cadeias de ácidos graxos de origem. A razão relativa dos compostos n-C₁₇ – n-C₁₈ aumenta com o aumento da temperatura e quando a reação é realizada a 450 °C, os dois produtos apresentam o mesmo rendimento. Assim, os autores concluíram que com o aumento de temperatura a taxa relativa de descarboxilação mais descarbonilação versus hidrogenação/desidratação aumenta.

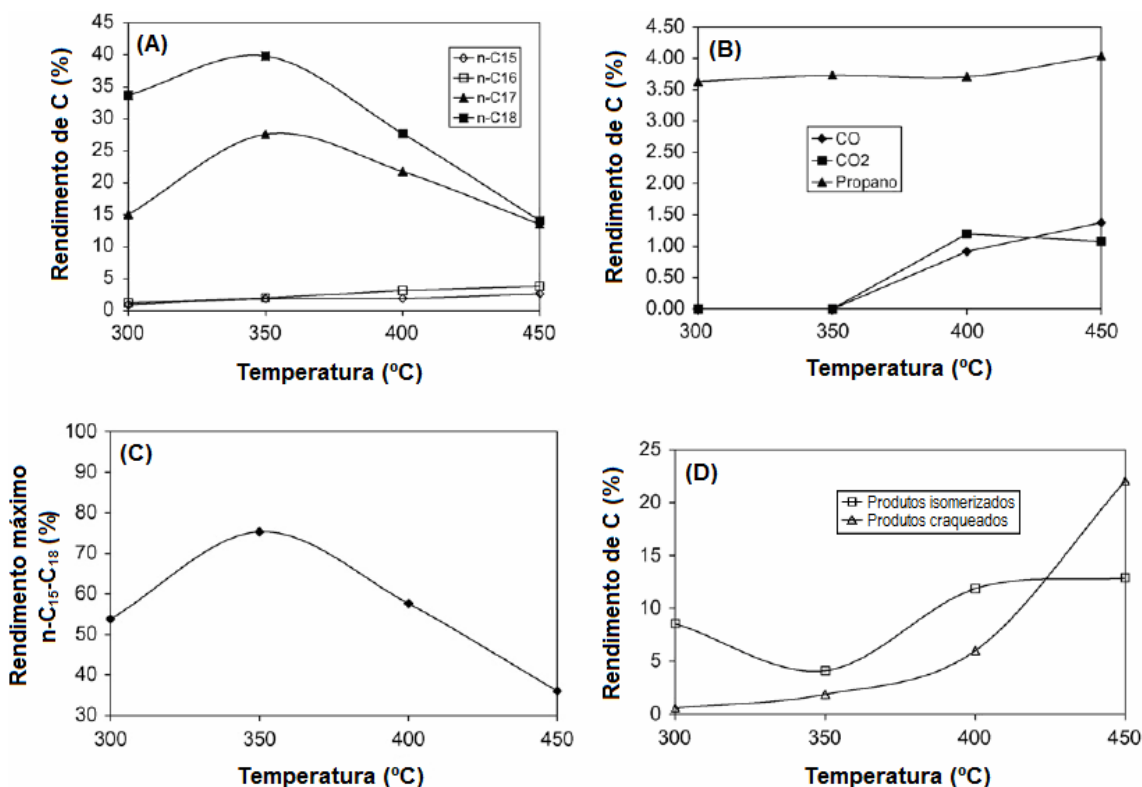


Figura 2.10 – Rendimento dos produtos a diferentes temperaturas na faixa n-C₁₅ – n-C₁₈ (A), produtos em fase gasosa (B), somatório dos rendimentos dos produtos n-C₁₅ – n-C₁₈ (C) e produtos isomerizados e craqueados (D), obtidos a partir do hidrotreatamento do óleo de girassol com o emprego do catalisador NiMo/Al₂O₃ sob as condições de LHSV igual a 5,2 h⁻¹ e pressão igual a 50 bar. Cada ponto foi coletado após 6,0 horas de reação (HUBER *et al.* 2007).

Na análise dos produtos gasosos foi verificado que o rendimento de carbono para propano apresentou-se relativamente constante (Figura 2.10-B). Já para CO e CO₂, pequenos valores de rendimento foram obtidos para temperaturas acima de 350 °C (Figura 2.10-B), sendo que ambos aumentam com o aumento da temperatura na mesma ordem de grandeza. Estes resultados indicam que as taxas das reações de descarbonilação e descarboxilação podem estar ocorrendo por um mecanismo similar. Pode ser observado que na temperatura de 350 °C, onde houve o maior rendimento de n-C₁₇ e n-C₁₈, não houve nenhuma formação de CO e CO₂. Diante desta constatação, surge a seguinte questão: se não houve formação de CO e CO₂, quando o rendimento de n-C₁₇ foi máximo, então através de qual rota tal alcano foi formado? Para esclarecer a dúvida há que se considerar as reações passíveis de ocorrer com os produtos gasosos, fato esse não discutido pelos autores. O dióxido de carbono pode reagir com o hidrogênio levando à formação de CH₄ e H₂O através da reação de metanação (Figura 2.11-A), assim como pode formar CO e água pela reação reversa de deslocamento gás-água (*reverse water-gas-shift*) (Figura 2.11-B). Já o monóxido de carbono pode, através da reação de metanação, formar CH₄ e H₂O (Figura 2.11-C) (SNARE *et al.*, 2006; DONNIS *et al.*, 2009). Isso poderia ser confirmado se tivesse sido apresentado ou mencionado pelos autores a formação, além do propano, dos hidrocarbonetos leves, por exemplo, metano.

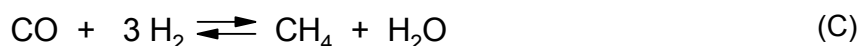
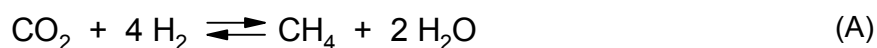


Figura 2.11 – Reações de metanação a partir do CO₂ (A), deslocamento gás-água reversa (*reverse water-gas-shift*) (B) e metanação a partir do CO (C), possíveis de ocorrer com os produtos CO e CO₂ formados durante as etapas de descarbonilação e descarboxilação dos ácidos graxos.

A Figura 2.10-C apresenta os resultados do somatório dos rendimentos para os produtos n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇ e n-C₁₈ obtidos através da reação a diferentes temperaturas (300 °C – 450 °C). Foi observado que o somatório dos rendimentos aumentou de 54% para 75%, quando a temperatura foi elevada de 300 °C para 350 °C. Segundo os autores esse aumento é devido à conversão dos

triglicerídeos, ácidos graxos livres e intermediários oxigenados a alcanos. Acima de 350 °C foi verificado que o somatório dos rendimentos diminuiu, atingindo 36% a 450 °C. Essa redução nos valores de rendimento foi devida, de acordo com os autores, ao craqueamento dos alcanos formados (n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇ e n-C₁₈), obtendo cadeias menores. Os resultados de rendimento para os produtos isomerizados e craqueados, definido pelos autores como sendo os produtos que saíram da faixa de hidrocarbonetos lineares n-C₁₅ – n-C₁₈, exceto CO, CO₂ e H₂, são apresentados na Figura 2.10-D, que mostra que para temperaturas acima de 350 °C houve um aumento considerável de produtos craqueados e isomerizados, atingindo cerca de 22% e 12%, respectivamente.

A fim de elucidar e melhorar o entendimento quanto à complexidade das possíveis rotas reacionais para o hidrotreamento de óleos/gorduras, DONNIS *et al.* (2009) estudaram a aplicação do processo de hidrotreamento a compostos modelo e à mistura óleo de colza + diesel. O composto modelo metil n-dodecanoato (metil laurato) foi hidrotreado em um reator tubular de leito fixo com 7,5 mm de diâmetro interno, no qual foi carregado com o catalisador NiMo/Al₂O₃ (TK-565), sulfetado *in situ* a 350 °C sob pressão de 50 bar, por 4,0 horas. Como condições reacionais foram empregadas temperatura de 300 °C e pressão de 50 bar, com uma vazão de H₂ variando de 250-400 NmL min⁻¹ e uma vazão de líquido variando entre 0,1-0,32 mL min⁻¹. Foi utilizada na alimentação uma razão de NmL de H₂ / mL do composto modelo igual a 1250. Os produtos gasosos formados durante a reação foram analisados por cromatografia gasosa, em linha com o reator e os produtos líquidos analisados por GC-MS. Na composição final foram identificados como produtos 1-dodecanol em grande quantidade e, em menor quantidade 1-dodecanal, além de ácido dodecanóico, n-dodecano, n-dodeceno, n-undecano e n-undeceno. Produtos como dodecil dodecanoato e éter didodecílico foram também identificados. Ao utilizarem WHSV igual a 41 h⁻¹, a conversão atingiu 97% tendo sido produzido 46,2% de n-C₁₁ e 50,6% de n-C₁₂. A formação exclusiva de n-C₁₁ e n-C₁₂ é, segundo os autores, um indicativo da ocorrência de duas diferentes rotas reacionais. Como pode ser visto pela Figura 2.12, de forma hipotética, uma simples explicação para a formação do n-dodecano seria a hidrogenação do átomo de oxigênio do éster seguido pela hidrogenação catalítica, que conduz à formação de aldeído, que por sua vez dá origem a um álcool insaturado e este, por hidrogenação forma um álcool saturado. Tal álcool saturado, por eliminação de água, pode levar à formação do alcano n-C₁₂. Outra rota possível para a formação do hidrocarboneto n-C₁₂ a partir do álcool insaturado é a eliminação direta de água que pode levar à formação de alceno

(1-dodeceno) e, posteriormente, alcano (n-dodecano). Pela rota de descarboxilação, há perda de um átomo de carbono da estrutura devido à eliminação do grupo carboxila, e posterior hidrogenação, o composto n-C₁₁ (n-undecano) pode ser formado.

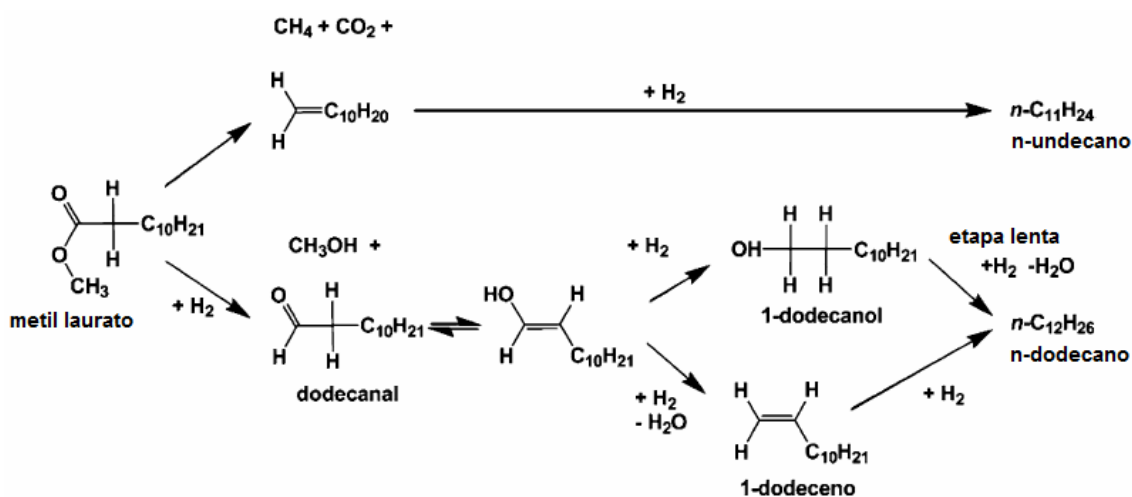


Figura 2.12 – Esquema hipotético das rotas propostas para a hidredesoxigenação do composto modelo metil laurato (DONNIS *et al.* 2009).

Diante desses resultados, os autores concluíram a evidência de duas possíveis rotas reacionais que podem existir durante a conversão dos triglicerídeos a hidrocarbonetos lineares, fato esse verificado e proposto por SCHWAB *et al.*, 1987, e mais tarde também observado por DA ROCHA FILHO *et al.*, 1992 e VONGHIA *et al.*, 1995.

Para o hidrotratamento da mistura óleo de colza + diesel, os autores utilizaram temperatura de 350 °C, pressão de 45 bar e LHSV de 1,5 h⁻¹ como condições reacionais. O catalisador empregado foi NiMo/Al₂O₃, sulfetado nas mesmas condições utilizadas para os testes com o metil laurato. Misturas de 15 e 25% de óleo de colza em diesel foram testadas, utilizando uma razão de alimentação NL de H₂ / L da mistura 15% óleo de colza em diesel igual a 250 e, para a mistura de 25% essa razão foi igual a 500. A razão de H₂ nesse último caso foi maior para compensar o aumento no consumo de hidrogênio quando se utilizou a mistura contendo 25% óleo de colza em diesel.

Os produtos formados em fase gasosa, mencionados pelos autores, durante o hidrotratamento da mistura óleo de colza + diesel, nas concentrações de 15 e 25%, foram CO, CO₂, CH₄ e C₃H₈ e em fase líquida, n-C₁₇, n-C₁₈, n-C₂₁ e n-C₂₂.

Segundo os autores, a rota predominante de desoxigenação pode ser deduzida de acordo com a distribuição de produtos formados já que houve uma maior formação de C₁₇. A Figura 2.13 mostra, de forma comparativa, os cromatogramas para a mistura 25% óleo de colza/diesel e para os produtos obtidos após o hidrotreatamento. A região do cromatograma referente ao diesel compreende a faixa de tempo de retenção entre 5 e 25 minutos (Figura 2.13-A). Já os picos relativos ao óleo de colza abrangem a faixa de tempo de retenção de 35 a 45 minutos (Figura 2.13-A). Foi observado que após o hidrotreatamento a conversão do óleo de colza foi completa, e como consequência, os picos correspondentes aos produtos n-C₁₇, n-C₁₈, n-C₂₁ e n-C₂₂, apresentaram-se mais intensos (Figura 2.13-B).

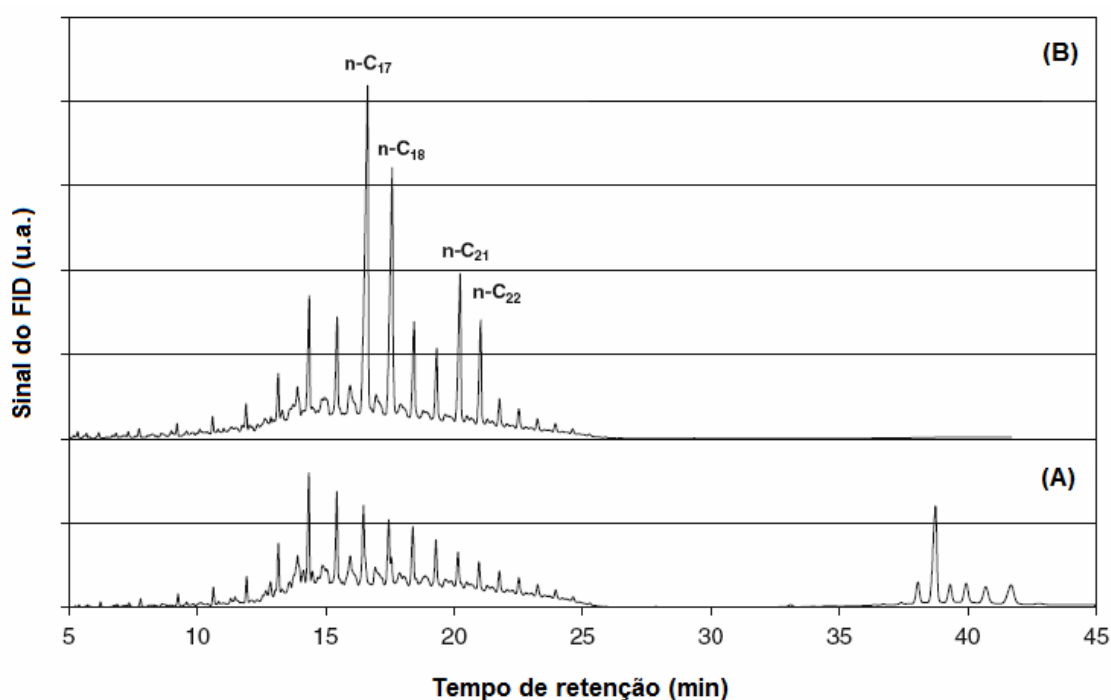


Figura 2.13 – Cromatogramas do reagente (25% (v/v) de óleo de colza e 75% (v/v) de diesel) (A) e dos produtos obtidos após o hidrotreatamento (B) (DONNIS *et al.* 2009).

A taxa de descarboxilação relativa foi determinada pela razão dos produtos n-C₁₇ e o somatório dos produtos n-C₁₇ + n-C₁₈ ($n-C_{17} / (n-C_{17} + n-C_{18})$) e o valor encontrado foi de aproximadamente 64%. Para os compostos n-C₂₁ e n-C₂₂, o valor encontrado para a razão $n-C_{21} / (n-C_{21} + n-C_{22})$ foi em torno de 63%.

De acordo com os autores, a determinação da formação de hidrocarbonetos a partir das rotas de **hidrogenação/desidratação** e **descarboxilação/descarbonilação**

é de grande importância para o processo de hidrotratamento, pois influencia no consumo de hidrogênio, no desempenho do catalisador, no rendimento e na distribuição dos produtos. Pela rota de **hidrogenação/desidratação**, um mol de triglicerídeos reage com 16 mols de hidrogênio (assumindo que os triglicerídeos do óleo de colza possuem quatro ligações duplas/mol) formando 6 mols de água, um mol de propano e três mols da mistura de produtos n-C₁₈ e n-C₂₂. Se os triglicerídeos fossem convertidos somente pela rota de **descarboxilação/descarbonilação** os produtos formados seriam CO, CO₂, propano, água e alcanos com um átomo de carbono a menos (n-C₁₇ e n-C₂₁), sendo assim, 7 mols de hidrogênio seriam consumidos ao invés de 16, comparada à conversão que ocorre pela rota de **hidrogenação/desidratação**. No entanto, se o CO₂ for convertido a CO através da reação reversa de deslocamento gás-água (Figura 2.11-B), e todo CO for convertido a metano (Figura 2.11-C), então um total de 19 mols de hidrogênio seriam consumidos pela rota de **descarboxilação/descarbonilação**. Dessa forma, os autores não puderam definir a melhor rota para a desoxigenação dos triglicerídeos, uma vez que tais rotas dependem das condições de operação e do tipo de catalisador empregado.

Surgiu recentemente, um processo de produção de diesel conhecido como H-Bio, onde durante o refino, as frações de diesel provenientes das unidades de destilação, craqueamento e coqueamento retardado, são misturadas a óleos vegetais/gorduras para serem hidroconvertidos nas unidades de hidrotratamento. O novo produto, segundo a PETROBRAS (2008), apresenta melhores propriedades quando comparado ao petrodiesel. Essa tecnologia, porém, utiliza apenas uma pequena parcela de matéria-prima renovável (até 10%), o que não extingue a dependência dos combustíveis de origem fóssil.

O emprego do processo de hidrotratamento a óleos/gorduras com a finalidade de obtenção de combustíveis renováveis apresenta como vantagens a flexibilidade de matéria-prima, compatibilidade com a infraestrutura já existente nas refinarias de petróleo, compatibilidade dos produtos obtidos com o motor atual, uma vez que tais produtos apresentam a mesma estrutura dos compostos que constituem o diesel de origem mineral, além, segundo STUMBORG *et al.*, 1996, de ser um processo com um custo 50% menor do que a produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação.

Em todos os estudos em que foi avaliada a aplicação do processo de hidrotratamento a óleos vegetais, foram empregados catalisadores convencionais de

HDT ($\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$). Como dito anteriormente, tais catalisadores são mais ativos na forma sulfetada e, portanto, necessitam que a carga alimentada possua uma quantidade relativa de enxofre para que sua desativação não ocorra devido uma possível dessulfetação. Como os óleos vegetais não possuem enxofre em sua composição, se forem utilizados puros na reação de HDT com o emprego de catalisadores convencionais, para evitar uma provável desativação, a adição de enxofre ao óleo se faz necessária. Então, diante disso, seria desejável o desenvolvimento de catalisadores de hidrotreatamento que sejam ativos na forma não sulfetada.

No final da década de 80 e durante a década de 90, o grupo de OYAMA publicou diversos trabalhos onde foi provado que carbetos de metais de transição são, em condições de operação semelhantes, tão ou mais ativos do que os catalisadores tradicionais em reações de HDT (OYAMA *et al.*, 1988; SAJKOWSKI *et al.*, 1990; RAMANATHAN *et al.*, 1995; SAJKOWSKI *et al.*, 1996; DHANDAPANI *et al.*, 1998). Conforme será apresentado no item a seguir, tal tipo de catalisador não necessita de enxofre para ser ativo e poderia, a princípio, ser empregado no HDT de óleos vegetais puros.

2.5 Carbetos de Metais de Transição

2.5.1 Definição

Átomos de carbono quando incorporados à estrutura cristalina de óxidos de metais de transição formam compostos conhecidos como carbetos. De uma forma geral, os carbetos podem ser classificados de acordo com suas características em quatro categorias:

- Carbetos intersticiais;
- Carbetos covalentes;
- Carbetos intermediários;
- Carbetos iônicos.

A formação desses compostos é governada principalmente pela diferença de eletronegatividade entre os elementos constituintes do material, pelo tamanho dos átomos e pelas características das ligações (PIERSON, 1996).

Os carbetos intersticiais possuem essa denominação devido à ocupação dos espaços que existem na estrutura dos metais de transição pelos átomos de carbono (OYAMA, 1996) e são os que têm sido mais empregados em catálise.

A Tabela 2.11 mostra os elementos e suas eletronegatividades correspondentes. Os carbetos intersticiais são formados pelos elementos do quadro A, já os carbetos covalentes são formados pelos elementos do quadro B. Os carbetos intermediários são formados por metais de transição dos grupos VII e VIII e os carbetos denominados iônicos são formados por elementos dos grupos I, II e III da tabela periódica.

Tabela 2.11: Tabela periódica parcial mostrando a eletronegatividade dos elementos e os que formam carbetos intersticiais e covalentes (PIERSON, 1996).

H																
2,1																
<i>Quadro B</i>																
Li		Be				B		C		N		O		F		
1,9		1,5				2,0		2,5		3,0		3,5		4,0		
Na		Mg				Al		Si		P		S		Cl		
0,9		1,2		<i>Quadro A</i>		1,5		1,8		2,1		2,5		3,0		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,9	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,0	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Ce	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2

Os carbetos intersticiais possuem características de materiais refratários, apresentando altos valores de dureza, força de tensão e ponto de fusão, além de apresentarem condutividades elétricas e térmicas similares as de materiais metálicos. A associação de propriedades tão distintas é que torna a aplicação de carbetos à catálise tão promissora. Além disso, apresentam atividade catalítica semelhante à

apresentada por metais nobres. O sucesso do desempenho apresentado em reações de hidrotreatamento de frações do petróleo, fez com que surgisse a motivação de estudar com mais detalhes a sua aplicação em diversas reações de interesse industrial.

2.5.2. Síntese de carbetos

As técnicas convencionais de síntese dos carbetos foram desenvolvidas no século XIX por H. Moisson empregando métodos metalúrgicos. Tais métodos envolvem a reação de metais, hidretos metálicos ou óxidos metálicos com uma quantidade definida de carbono em atmosfera redutora empregando elevadas temperaturas, por exemplo, 1500 K para o Mo_2C , que conduzem à obtenção de materiais com baixa área específica e, portanto, com aplicação limitada em catálise. A fim de obter carbetos com elevada área específica, possibilitando sua utilização como catalisadores, o grupo de BOUDART desenvolveu a metodologia de Carburacão com Programação de Temperatura (TPC) e que é empregado na síntese desses materiais visando aplicações em catálise (LEE *et al.*, 1987).

LEE *et al.* (1987) sintetizaram o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ a partir do óxido de molibdênio (MoO_3) utilizando a técnica de TPC, que consistiu em se promover a passagem de 68 μmol s da mistura carburante 20% (v/v) CH_4/H_2 em 0,5 gramas (5200 μmol) do óxido precursor depositado previamente em um reator de quartzo. Os autores observaram que abaixo de 550 K não ocorreram mudanças no sistema como mostrado na Figura 2.14. Portanto, as amostras foram aquecidas rapidamente a uma taxa não mencionada pelos autores e, após atingirem 550 K, o aquecimento foi realizado a uma taxa de 60 K h^{-1} . Como comparação, a Figura 2.14-b mostra o perfil do processo de redução do MoO_3 utilizando H_2 puro como reagente empregando as mesmas condições que as da carburacão.

O monitoramento dos gases na saída do reator através de um cromatógrafo a gás possibilitou aos autores definirem como ocorre a formação do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ acompanhando-se a reação ao longo da carburacão. A Figura 2.14-a mostra que a obtenção do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ ocorreu em duas etapas: na primeira ocorreu uma redução do MoO_3 a MoO_2 e, na segunda ocorreu a carburacão do MoO_2 a $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. A primeira etapa é indicada pela formação do primeiro pico correspondente a H_2O . Ao interromperem o processo de carburacão após a formação do primeiro pico e

analisarem o sólido através da técnica de difratometria de raios-x, os autores constataram o produto formado MoO_2 . Antes da formação do primeiro pico a reação também foi interrompida e por DRX a formação de subóxidos de MoO_3 foi confirmada.

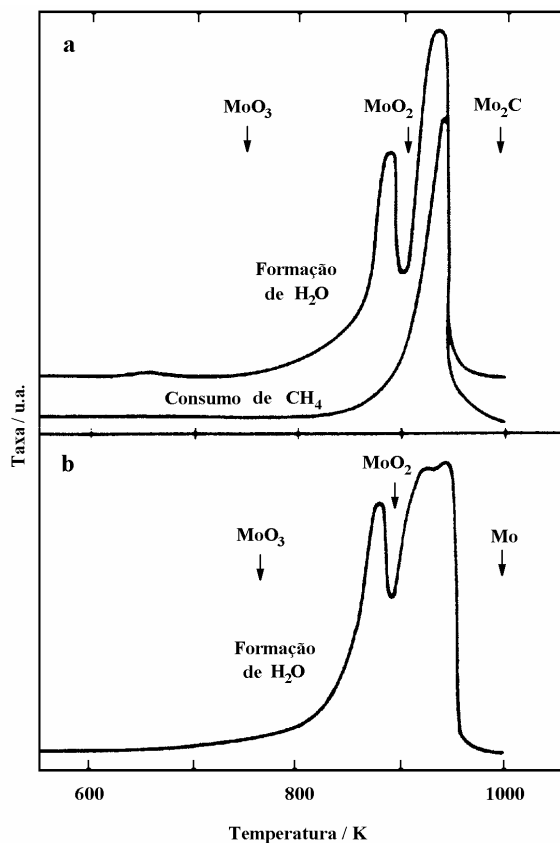


Figura 2.14 – Perfil de TPR do processo de redução/carburização do MoO_3 . Carburização sob corrente de 20% (v/v) CH_4/H_2 (a) e redução sob corrente de H_2 puro (b). Mesmas condições em ambos os casos: 0,5g de MoO_3 ; corrente de $68 \mu\text{mol s}^{-1}$ de gás; taxa de aquecimento de 60 K h^{-1} (LEE *et al.*, 1987).

Já na segunda etapa os autores observaram que ocorreu a redução e a carburização simultâneas do MoO_2 o que é representado pela formação de um segundo pico referente a H_2O e por um pico de consumo de metano. Pela análise de DRX os autores confirmaram que após a carburização com 20% (v/v) CH_4/H_2 o produto final obtido foi o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ com estrutura hexagonal e com uma área específica de $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ medida através da adsorção de N_2 pelo método BET.

Quando a reação foi realizada utilizando-se H_2 puro, os autores também observaram duas etapas e, da mesma forma, o MoO_2 foi encontrado como intermediário. Entretanto, os autores obtiveram como produto final molibdênio metálico

com uma área específica de apenas $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De acordo com OYAMA (1992) esse estado metálico precisa ser evitado durante a síntese do carbeto para que seja possível a obtenção de materiais com elevados valores de área específica.

Um problema encontrado na obtenção dos carbetos de metais de transição a partir da carburação à temperatura programada é a deposição de carbono pirolítico na superfície do material. Segundo OYAMA (1992) isso pode ocorrer tanto devido à reação de desproporcionamento do CO (reação de Boudouart) quanto à decomposição da fonte de hidrocarboneto empregada na carburação. A termodinâmica pode ser utilizada para definir as melhores condições de síntese a fim de evitar a contaminação superficial do material. LEE *et al.* (1987) sintetizaram o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ usando a termodinâmica como guia. A Figura 2.15 mostra o equilíbrio para a reação à pressão atmosférica onde os autores observaram que mantendo-se as condições de síntese entre as curvas (a) e (b) é possível obter o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ sem a formação de carbono pirolítico na superfície. A temperatura de formação do carbeto foi determinada a partir de sua síntese preliminar com uma razão arbitrária de CH_4/H_2 . O valor dessa temperatura foi fixado e a razão CH_4/H_2 variada até alcançarem o valor mais próximo da curva (a) sem que ocorresse a intersecção. Portanto, os autores concluíram que na síntese do carbeto de molibdênio utilizando uma taxa de aquecimento de 30 K h^{-1} , a temperatura de síntese máxima que se pode atingir é de 930 K com uma mistura carburante de $20\% \text{ (v/v) CH}_4/\text{H}_2$ para evitar que a superfície do material seja contaminada por carbono pirolítico.

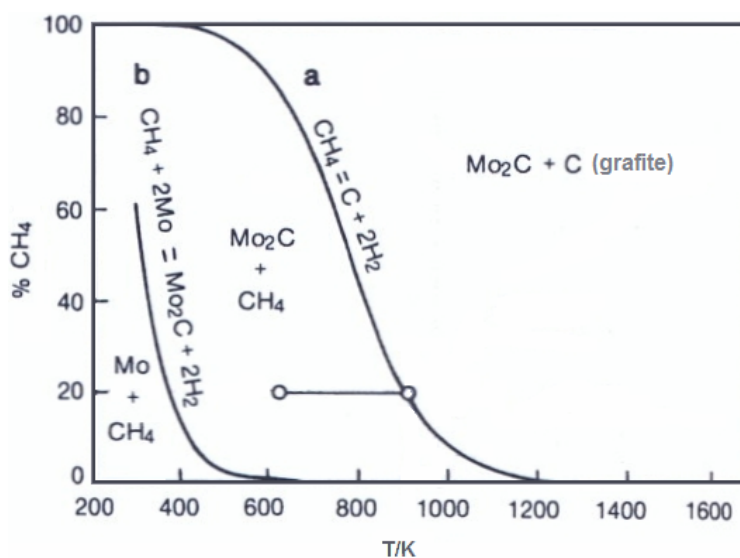


Figura 2.15 – Relação de equilíbrio à pressão atmosférica para as reações $\text{C (grafite)} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$ (a) e $\text{Mo}_2\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Mo} + \text{CH}_4$ (b) (LEE *et al.*, 1987).

Na síntese desses materiais a taxa de aquecimento e a vazão da mistura carburante exercem grande influência sobre as propriedades (área específica e quimissorção de CO) dos carbetos obtidos. A otimização do binômio **taxa de aquecimento x velocidade espacial de síntese** deve ser sempre buscada na síntese dos carbetos de metais de transição mássicos (OYAMA, 1992).

HANIF *et al.* (2002) estudaram o mecanismo de formação do carbeta de molibdênio e verificaram por TGA-DSC que a taxa de aquecimento utilizada durante a carburação influenciava significativamente na síntese do material. Como pode ser observado na Figura 2.16, a carburação do MoO₃ a β-Mo₂C, utilizando 10% (v/v) C₂H₆/H₂ à pressão atmosférica, mostra que quando o processo foi conduzido a uma taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹ a transformação do MoO₃ a β-Mo₂C ocorreu numa faixa de temperatura entre 870-1000 K. Entretanto, quando a taxa de aquecimento foi reduzida para 2 K min⁻¹ a carburação iniciou-se a 650 K, uma temperatura bem menor que a anterior. Além disso, pode ser observado claramente um ponto de transição a 770 K. Com a taxa de 1 K min⁻¹ os autores constataram que a perda de massa ocorreu em três regiões durante a reação de carburação, mais especificamente nas temperaturas de 670, 800 e 920 K.

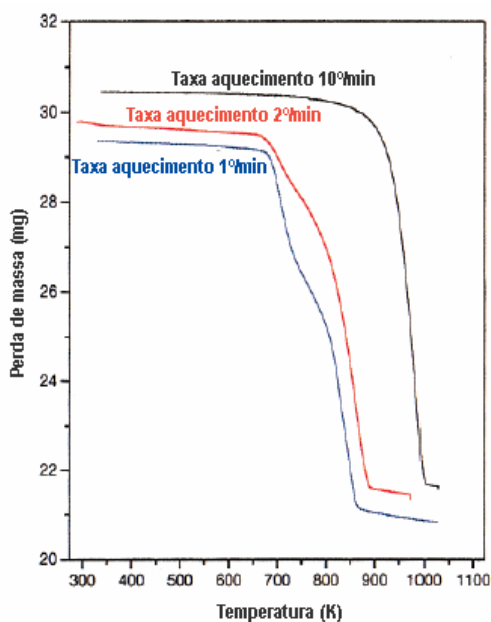


Figura 2.16 – Perfis de TGA da carburação do MoO₃ a diferentes taxas de aquecimento (HANIF *et al.*, 2002).

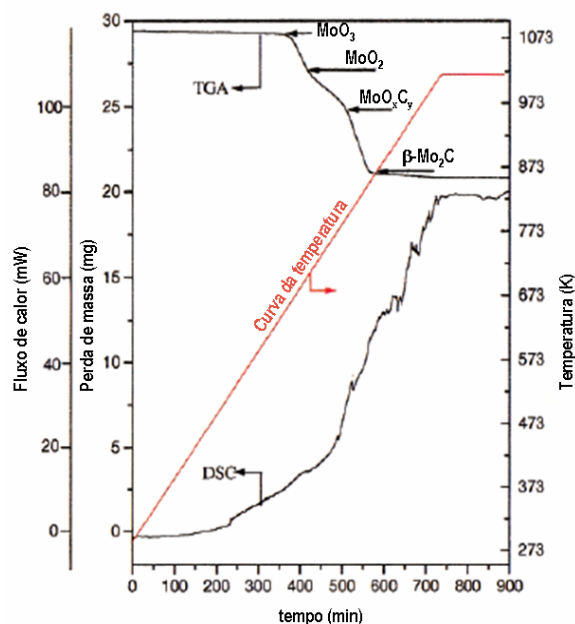


Figura 2.17 – Curvas de TGA-DSC durante o processo de carburação a 1 K min⁻¹ (HANIF *et al.*, 2002).

A Figura 2.17 mostra com mais detalhes a reação de carburação conduzida com a taxa de aquecimento de 1 K min^{-1} . De acordo com os autores, a 670 K houve uma mudança no fluxo de calor ocorrendo uma perda de massa de 11% indicando a formação do intermediário MoO_2 . A 800 K, a perda de massa verificada foi de 17,7%, associada, segundo os autores, à formação de um outro intermediário, o oxicarbeto de molibdênio [MoO_xC_y , $(x + y) < 1$]. A partir desse último intermediário, a 920 K, ocorre a formação do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, indicado pela perda de massa de 29,5%. A curva de DSC apresentada na Figura 2.17 mostra que as etapas de carburação são endotérmicas e que uma pequena reação exotérmica ocorreu na faixa de 920 K e 970 K, possivelmente devido ao efeito de redução e formação das ligações Mo-C.

Diante dos resultados, os autores apresentaram a rota de transformação do MoO_3 a $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ como ilustrado na Figura 2.18.

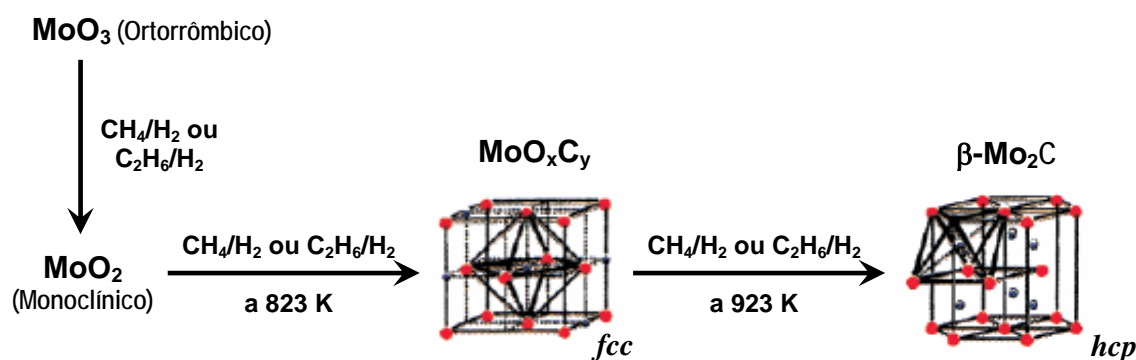


Figura 2.18 – Intermediários formados durante a síntese do carbeto de molibdênio através da carburação com programação de temperatura (HANIF *et al.*, 2002).

De acordo com os estudos apresentados, fica comprovado que a metodologia de síntese dos carbetos a partir da carburação com programação de temperatura é afetada significativamente pela taxa de aquecimento empregada durante a reação, onde a utilização de maiores valores de taxa conduz à obtenção dos carbetos em maiores temperaturas, favorecendo, portanto, a formação de materiais com baixos valores de área específica devido à deposição de carbono pirolítico.

2.6 Utilização de carbetos de metais de transição em reações de HDT

Logo após o desenvolvimento da metodologia de TPC pelo grupo de BOUDART, que possibilitou a obtenção de carbetos com elevada área específica, tais materiais passaram a ser estudados em diversas reações de interesse, dentre elas as de hidrotratamento.

O grupo de OYAMA *et al.* (1988) avaliou a atividade catalítica e a seletividade do Mo₂C na reação de HDN da quinolina e a comparou com um catalisador comercial NiMo/Al₂O₃ sulfetado. O carbeto de molibdênio foi sintetizado a partir da técnica de TPC, onde MoO₃ foi empregado como precursor. Como mistura carburante foi utilizado 20% (v/v) CH₄/H₂ e uma velocidade espacial de 5000 h⁻¹. Após a obtenção do catalisador, o mesmo foi passivado utilizando O₂ em He, porém, a vazão e a concentração de cada gás nessa mistura não foram informadas pelos autores. Anteriormente à reação de HDN da quinolina, tanto o Mo₂C quanto o NiMo/Al₂O₃ foram reduzidos a 673 K sob corrente de H₂, cuja vazão também não foi informada. Tetradecano foi empregado como solvente (~0,9% (p/p) quinolina em tetradecano) na reação processada em um reator do tipo batelada com volume de 300 cm³. Como condições foram empregadas pressão de 69 bar e temperatura de 673 K. Nos experimentos 1,0 g de catalisador foi utilizado. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, sendo os gases analisados através de um detector do tipo condutividade térmica e os líquidos por um detector do tipo ionização de chama. Através da injeção de padrões os autores puderam identificar e quantificar os compostos obtidos.

Os resultados comparativos de atividade e seletividade na reação de hidrodessnitrogenação da quinolina para os catalisadores Mo₂C e NiMo/Al₂O₃ são apresentados na Figura 2.19 e mostram que o catalisador NiMo/Al₂O₃ apresentou maiores valores de atividade para as primeiras seis horas de reação (Figura 2.19-A). No entanto, o fato de um catalisador não suportado (Mo₂C) e, conseqüentemente, com uma menor densidade de sítios, como pode ser visto pela Tabela 2.12, chamou a atenção dos autores por ter apresentado desempenho catalítico aproximadamente 50% menor, no início da reação, ao ser comparado com o catalisador suportado (NiMo/Al₂O₃), que por sua vez apresentou uma densidade de sítios 87% maior que do Mo₂C.

Com base nos valores de quimissorção apresentados na Tabela 2.12, de acordo com os autores, os sítios individuais do Mo₂C são mais ativos quando comparados aos do NiMo/Al₂O₃ sulfetado.

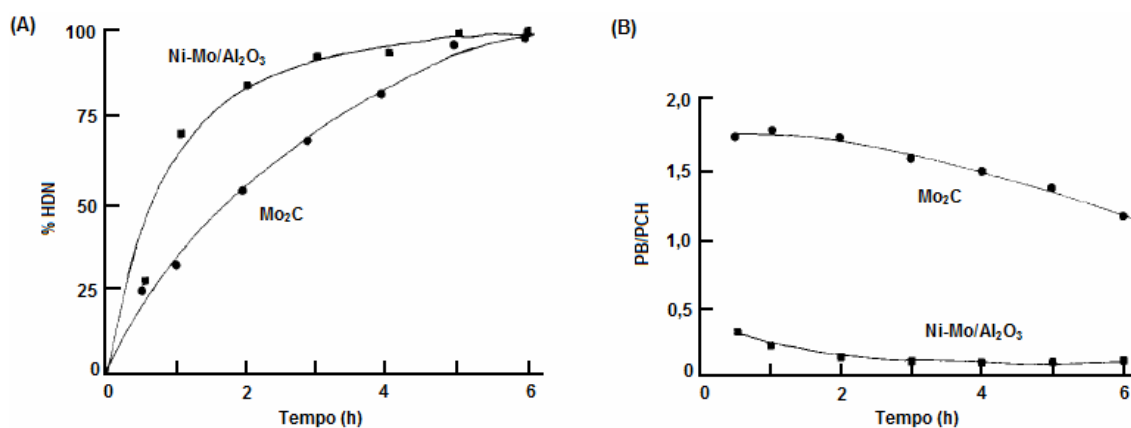


Figura 2.19 – Comparação entre atividade (A) e seletividade (B), para os catalisadores Mo₂C e NiMo/Al₂O₃ sulfetado na reação de hidrodessnitrogenação da quinolina (OYAMA *et al.*, 1988).

A diferença entre os dois catalisadores fica evidente ao se analisar a Figura 2.19-B, onde foi verificado pelos autores que a seletividade do Mo₂C é bem superior à do catalisador comercial NiMo/Al₂O₃ sulfetado já que o primeiro favorece a formação do produto insaturado propilbenzeno (PB) e o segundo favorece a completa hidrogenação da quinolina formando o composto propilciclohexano (PCH). Após 6 horas de reação, a porcentagem de HDN foi equivalente para ambos os catalisadores (Figura 2.19-A) e a razão PB/PCH ainda permaneceu maior para o Mo₂C do que para NiMo/Al₂O₃ (Figura 2.19-B). Assim, os autores concluíram que o catalisador Mo₂C era apropriado para a reação de HDN da quinolina, uma vez que o objetivo do estudo foi avaliar o consumo de hidrogênio visando utilizar uma menor quantidade em tal processo.

Tabela 2.12: Propriedades dos catalisadores empregados na reação de HDN da quinolina (OYAMA *et al.*, 1988).

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Quimissorção de CO (μmol g ⁻¹)	Densidade de sítios (10 ¹⁴ cm ⁻²)
Mo ₂ C	37	38	0,64
NiMo/Al ₂ O ₃	122	492	4,8

A atividade de uma série de carbetos mássicos de metais de transição foi testada e comparada com o a de um catalisador comercial NiMo/Al₂O₃ sulfetado frente a reações de HDS e HDN por RAMANATHAN *et al.* (1995). Os carbetos foram sintetizados empregando-se a metodologia de TPC. As condições empregadas na síntese de cada catalisador são apresentadas na Tabela 2.13.

Tabela 2.13: Condições empregadas na síntese dos catalisadores a base de carbetos (RAMANATHAN *et al.*, 1995).

Catalisador (precursor)	Taxa de aquecimento ($\beta/K\ s^{-1}$)	Temperatura final ($T_{m\acute{a}x}/K$)	Tempo de permanência na $T_{m\acute{a}x}$ (h)	Velocidade espacial molar (h^{-1})
VC (V ₂ O ₅)	0,033	1253	0,20	310
NbC (Nb ₂ O ₅)	0,166	1173	3,00	1640
Mo ₂ C (MoO ₃)	0,033	1003	0,33	220
WC (WO ₃)	0,025	1124	1,00	400

As reações de HDT foram processadas com LHSV de 5 h⁻¹ em um reator do tipo "Trickle-bed", operado a 3,1 MPa e a 643 K, sendo empregada uma carga modelo contendo impurezas representativas de um destilado médio de petróleo (dibenzotiofeno, furano, quinolina, naftaleno). Os resultados de HDN da quinolina apresentados na Figura 2.20 mostraram, claramente, que o Mo₂C apresentou-se mais ativo do que os demais catalisadores, inclusive quando comparado ao catalisador comercial NiMo/Al₂O₃ sulfetado.

Pode parecer contraditório o maior desempenho apresentado pelo Mo₂C frente à reação de HDN da quinolina ao ser comparado com o catalisador NiMo/Al₂O₃, quando se analisa os resultados obtidos por OYAMA *et al.* (1988), anteriormente apresentados. No entanto, tais resultados obtidos foram relativos à reação realizada durante 6,0 horas. Já RAMANATHAN *et al.* (1995) avaliaram o desempenho de tais catalisadores durante 60,0 horas de reação. Com efeito, foi verificado por OYAMA *et al.* (1988) que a tendência da atividade catalítica do Mo₂C, após as seis primeiras horas de reação, é aumentar.

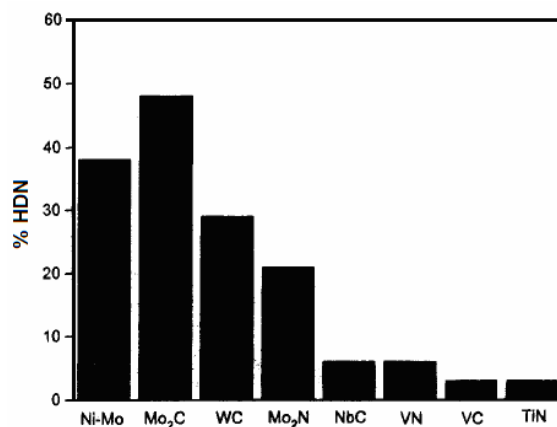


Figura 2.20 – Comparação entre as atividades de todos os catalisadores avaliados na reação de HDN da quinolina a 643 K e 3,1 MPa (RAMANATHAN *et al.*, 1995).

Vale chamar a atenção para o fato de que o desempenho do Mo₂C foi melhor mesmo sendo mássico e apresentado uma área específica de 42 m² g⁻¹ e uma quantidade de CO quimissorvido igual a 99 μmol g⁻¹, valores estes bem inferiores quando comparados aos do NiMo/Al₂O₃ (Sg = 160 m² g⁻¹ e quantidade de CO quimissorvido igual a 718 μmol g⁻¹).

Nos experimentos realizados visando a hidrodessulfurização do dibenzotiofeno, o catalisador comercial apresentou uma maior atividade do que a dos carbetos, como pode ser visto na Figura 2.21. A menor atividade apresentada pelos carbetos pode ser devida, segundo os autores, à adsorção competitiva com as moléculas de quinolina sobre os sítios disponíveis.

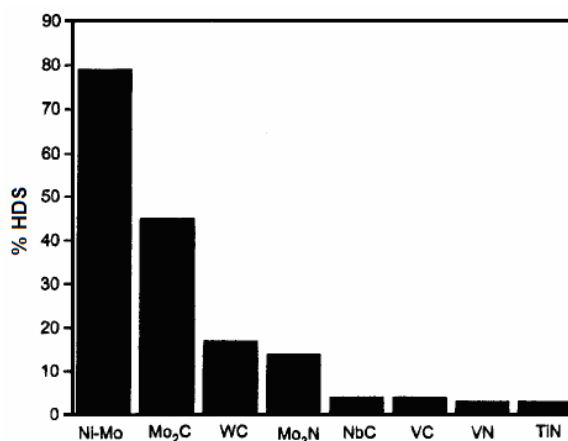


Figura 2.21 – Comparação entre as atividades de todos os catalisadores avaliados na reação de HDS do dibenzotiofeno a 643 K e 3,1 MPa (RAMANATHAN *et al.*, 1995).

De fato, fica comprovado que os catalisadores a base de carbetos são ativos em reações de hidrotratamento, sendo que o carbeto de molibdênio apresenta uma maior atividade quando comparado aos demais carbetos frente a reações de HDN e HDS, o que provavelmente está associado às diferentes condições de síntese empregadas para cada um deles. Além disso, para tais materiais não há necessidade da presença de enxofre para apresentarem um bom desempenho catalítico.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais utilizados

Os materiais empregados durante a realização deste trabalho são listados a seguir:

3.1.1 Gases

- Hélio (AGA, 99,995% de pureza);
- Hidrogênio (AGA, 99,995% de pureza);
- Metano (AGA, 99,995% de pureza);
- Mistura 0,5% (v/v) O₂/He (AGA, 99,995% de pureza);
- Mistura 30% (v/v) N₂/He (AGA, 99,995% de pureza);
- Monóxido de carbono (AGA, 99,995% de pureza);
- Nitrogênio (AGA, 99,999% de pureza);
- Oxigênio (AGA, 99,999% de pureza).

3.1.2 Reagentes

- MoO₃ (ACROS ORGANICS, 99% de pureza);
- SiO₂ (DEGUSSA, Aerosil 200 – 3754092722);
- γ -Al₂O₃ (CATAPAL A – PP1688);
- HZSM-5 (CENPES, ZSMS – PP2022OAS);
- Óleo de girassol refinado comercial.

3.1.3 Padrões cromatográficos

- Ácido palmítico (VETEC, 98% de pureza);
- Ácido esteárico (VETEC, 95% de pureza);
- Ácido oléico (VETEC, 95% de pureza);
- Ácido linoléico (VETEC, 90% de pureza);
- n-tetradecano (n-C₁₄) (SPECTRUM, 99% de pureza);
- n-pentadecano (n-C₁₅) (ACCUSTANDARD, 10% em etilbenzeno);
- n-hexadecano (n-C₁₆) (ACCUSTANDARD, 10% em etilbenzeno);
- n-heptadecano (n-C₁₇) (ACCUSTANDARD, 10% em etilbenzeno);
- n-octadecano (n-C₁₈) (ACCUSTANDARD, 10% em etilbenzeno);
- Diesel comercial.

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Unidade Experimental

A síntese e caracterização *in situ* (determinação da área específica) dos diversos catalisadores foram conduzidas em uma unidade de bancada, representada esquematicamente na Figura 3.1.

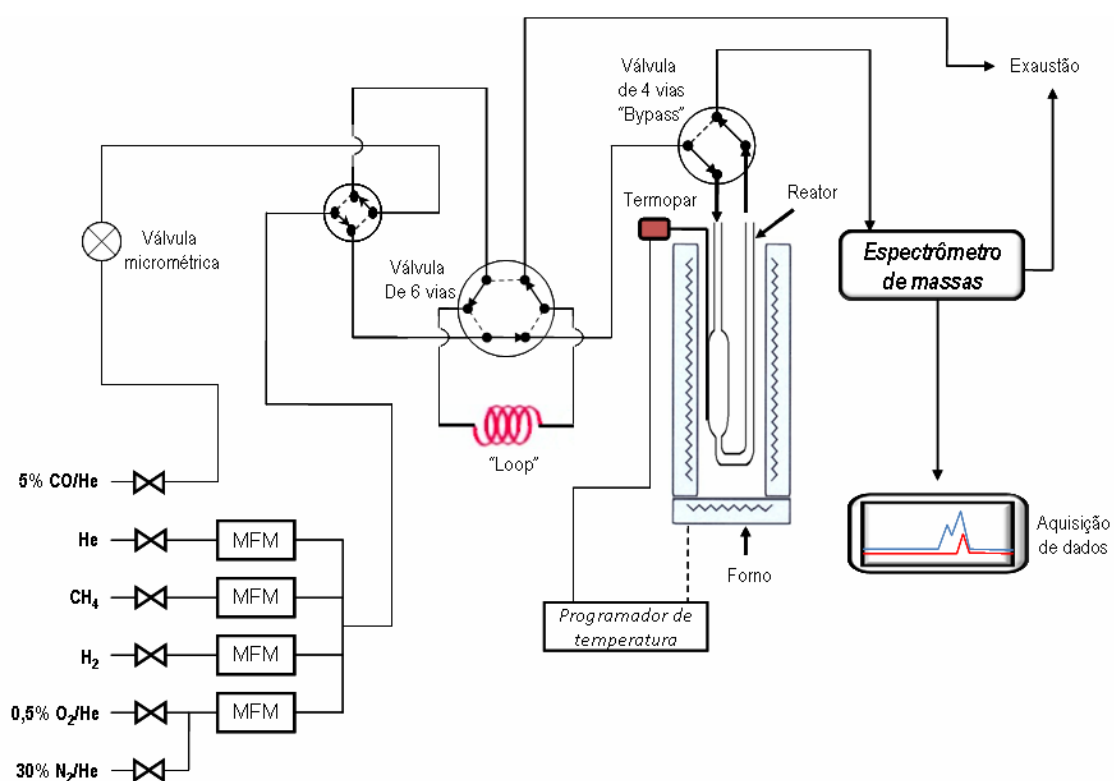


Figura 3.1 – Unidade experimental utilizada para a síntese e caracterização dos catalisadores.

Os gases, procedentes dos cilindros, foram direcionados aos controladores de vazão (MKS, modelo 1179A12CS1AV) através de linhas, constituídas por tubos de aço de 1/8". As vazões dos diversos gases foram estabelecidas em um painel de controle (MKS, modelo Type 247) antes de serem enviadas ao reator.

Uma válvula (Valco, modelo 4C6UWT) de seis vias, localizada antes do reator, foi utilizada para injeção de volumes conhecidos ("loop") de gases que chegam à mesma por outra linha.

Por meio de uma válvula (Valco, modelo 4C4UWT) de quatro vias foi possível enviar um gás ao reator, ao passo que o mesmo pôde ser isolado do sistema, quando a válvula foi girada para a posição “bypass”, processo esse, necessário durante diversas etapas da síntese.

Em todos os experimentos dispôs-se de um reator de quartzo tubular, em U, com dimensões de 6 mm de diâmetro, possuindo um bulbo de 18 mm de diâmetro no qual o sólido era colocado sobre lã de quartzo.

Para o aquecimento foi utilizado um forno capaz de alcançar 1373 K, sendo o programa de temperatura realizado através de um controlador/programador (Therma, modelo TH 2031P).

Os gases provenientes do reator eram enviados a uma “leak valve” (Gravile Philips) e daí a um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) em linha, com aquisição de dados computadorizada.

3.2.2 Síntese do β -Mo₂C na forma mássica

A síntese do β -Mo₂C foi realizada empregando-se a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC), utilizando-se a unidade representada na Figura 3.1. O óxido precursor (MoO₃) previamente pesado e colocado no reator era aquecido a uma taxa de 2,5 K min⁻¹ sob corrente de 20% (v/v) CH₄/H₂ até atingir uma temperatura estabelecida, conforme representado na Figura 3.2, permanecendo nesta o tempo suficiente para que os sinais dos íons correspondentes aos compostos formados durante a carburação, m/z = 18 (H₂O) e m/z = 28 (CO), monitorados através do espectrômetro de massas, retornassem à linha de base. A velocidade espacial utilizada na síntese foi de 3,36 x 10⁵ h⁻¹ ($m_{\text{MoO}_3} = 300 \text{ mg}$; $Q_{20\% \text{CH}_4 / \text{H}_2} = 358 \text{ mL min}^{-1}$).

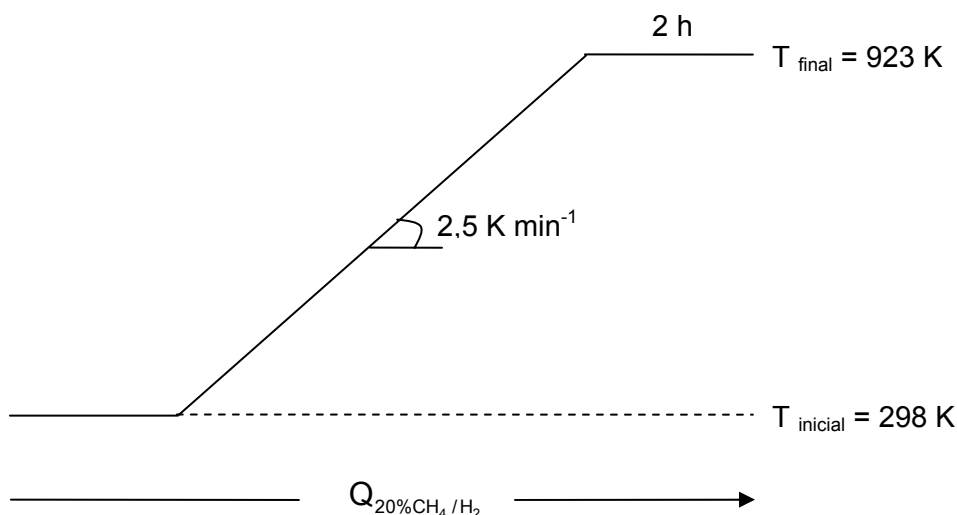


Figura 3.2 – Representação esquemática da síntese dos carbetos.

Anteriormente à carburação, as vazões dos gases utilizados em todas as etapas da síntese foram ajustadas no painel de controle. Posteriormente, a válvula de quatro vias que estava na posição “bypass” era colocada na posição reator, promovendo-se a passagem da mistura carburante pelo sólido precursor. O sistema permaneceu nessa configuração por 60 minutos, sendo o tempo necessário para que houvesse a estabilização dos sinais dos íons $m/z = 2$ (H_2) e $m/z = 16$ (CH_4).

Ao final da síntese, mudaram-se os gases alimentados ao reator da mistura carburante para He (100 mL min^{-1}) e removeu-se o forno para que o sistema fosse resfriado até a temperatura ambiente. Feito isso, o reator foi isolado, pela colocação da válvula na posição “bypass”.

O material, por ser pirofórico, necessitou de uma etapa de passivação logo após sua síntese, a fim de que o mesmo pudesse ser retirado do reator para caracterizações posteriores. Assim, alcançada a temperatura ambiente, mudou-se o gás enviado ao sistema, de He para a mistura 0,5% (v/v) O_2/He (30 mL min^{-1}). Novamente, para efeito de estabilização dos sinais dos íons $m/z = 4$ (He) e $m/z = 32$ (O_2), referentes à mistura gasosa utilizada, o sistema permaneceu com a válvula de quatro vias na posição de “bypass” por pelo menos 30 min. Com os sinais estáveis, a válvula de quatro vias foi colocada na posição reator iniciando-se a etapa de passivação por doze horas, para somente após esse período retirar o material do reator e armazená-lo.

3.2.3 Síntese do β -Mo₂C suportado

γ -Al₂O₃, SiO₂ e HZSM-5 foram empregados como suportes do β -Mo₂C. Anteriormente à síntese do β -Mo₂C/suporte foram preparadas amostras MoO₃/Al₂O₃, MoO₃/SiO₂ e MoO₃/HZSM-5 com teor nominal de MoO₃ de 20% (m/m) utilizando-se o método do espalhamento térmico, o qual consiste, sucintamente, em realizar a mistura física entre o sólido precursor do carbeto de molibdênio (MoO₃) e cada suporte desejado. Em um almofariz, realizou-se a mistura física dos óxidos por trinta minutos, com movimentos uniformes. Posteriormente, a mistura de óxidos foi submetida a tratamento térmico em uma mufla com programação de temperatura, até atingir 773 K, permanecendo nessa temperatura por quatorze horas. Com a finalidade de comparar os materiais submetidos ao tratamento térmico com os preparados somente pela mistura física, foram separadas três gramas de cada mistura para caracterizações futuras, antes da etapa de aquecimento.

Após a preparação das amostras 20% MoO₃/Al₂O₃, 20% MoO₃/SiO₂, 20% MoO₃/HZSM-5, as mesmas foram submetidas à técnica de TPC para a carburação do MoO₃, empregando-se o mesmo procedimento e condições que o descrito no item 3.2.2. Porém, diferentemente do carbeto mássico, na síntese do suportado, anteriormente ao processo de carburação, realizou-se um pré-tratamento a 773 K por 120 minutos, sob corrente de hélio (100 mL min⁻¹) e uma taxa de aquecimento igual a 10 K min⁻¹, para eliminação de toda umidade e gases adsorvidos na superfície.

3.2.4 Avaliação catalítica

Os testes de avaliação catalítica foram realizados em uma unidade completamente automatizada (Microactivity Reference – PID Eng&Tech, modelo MAPGLM3, número de série MA0642COPPETEC), representada esquematicamente na Figura 3.3.

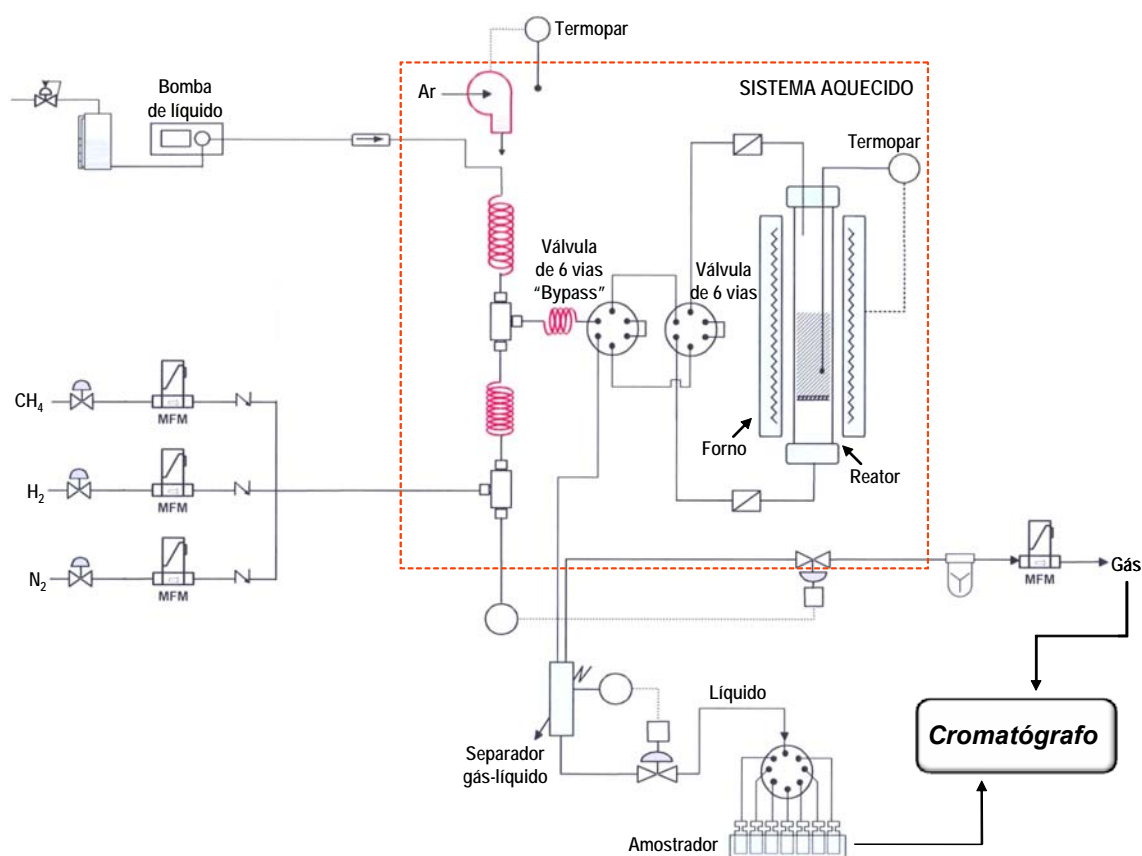


Figura 3.3 – Unidade experimental utilizada para a avaliação catalítica (Fonte adaptada: Manual Microactivity Reference – PID Eng&Tech, 2007).

O sistema consiste de um reator tubular de aço inoxidável 316, com dimensões de 9 mm de diâmetro interno e 195 mm de comprimento, onde no seu interior há uma placa porosa de aço inoxidável 316 sinterizado de 10 μm com a finalidade de suportar o catalisador.

Uma válvula de seis vias (Valco, modelo C6W) permite realizar a reação com alimentação descendente ou ascendente. Em todos os experimentos utilizou-se alimentação descendente.

Os gases reagentes foram alimentados ao reator por meio de controladores de vazão (Bronkhorst, modelo F-211-FAC-11-V), que proporcionaram vazões conhecidas e controladas.

Os líquidos envolvidos na reação foram dosados por meio de uma bomba (Gilson, modelo 307 5SC) com capacidade máxima de bombeamento de 5 mL min^{-1} e pressões de até 100 bar. Os líquidos foram introduzidos ao sistema através de uma válvula anti-retorno (“check-valve”).

A unidade possui um sistema aquecido podendo atingir uma temperatura máxima de 443 K, para evitar possível entupimento da linha.

Depois de pré-aquecidos, os gases e os líquidos se misturaram através de uma válvula de seis vias (Valco, modelo C6W), que permitiu enviar tal mistura ao reator, ou quando posicionada na posição “bypass”, isolar o reator.

Quando o fluxo de reagentes foi direcionado ao reator, ele passou por um filtro de aço inoxidável 316 sinterizado de $2 \mu\text{m}$, tanto na entrada quanto na saída do reator, protegendo as válvulas de partículas de catalisador que pudessem ter sido carreadas.

Na saída do reator, após passar pela válvula de seis vias, os produtos da reação foram direcionados para a parte externa do sistema aquecido, sendo enviados ao separador gás-líquido. Este sistema pode trabalhar a baixa temperatura permitindo a condensação dos produtos efluentes. Quando se trabalha com hidrocarbonetos pesados, o mesmo pode ser operado em temperaturas onde não haja a sua solidificação.

Os gases saíram pela parte superior do separador e foram reintroduzidos no sistema aquecido e direcionados para uma válvula micrométrica, à mesma temperatura do sistema, proporcionando assim um fluxo contínuo e constante de gases na saída da unidade.

Depois que a pressão dos gases foi controlada, o fluxo de gases da reação foi direcionado para a parte externa do sistema aquecido para análise através de um cromatógrafo (Shimadzu, modelo GC-2014) em linha. Os produtos líquidos foram recolhidos em um amostrador e analisados por cromatografia gasosa, sendo injetados

posteriormente através de um injetor automático (Varian, modelo CP-8400), acoplado a um cromatógrafo (Varian, modelo CP3800).

Os testes de avaliação catalítica foram realizados na reação de hidrotratamento do óleo de girassol comercial à temperatura de 633 K e pressão de 50 bar.

Os experimentos consistiram, em uma primeira etapa, na síntese do catalisador empregado utilizando-se o método de TPC, como descrito na seção 3.2.2. Após essa etapa, o reator era resfriado para a temperatura de reação e o sistema pressurizado para dar início ao teste pelo envio da carga ao reator.

O reator de leito gotejante ("trickle-bed") utilizado na avaliação catalítica é um tipo de reator trifásico onde sua função essencial é o contato entre as fases (BOELHOUWER, 2001). Em reatores desse tipo, o gás e o líquido escoam concorrentemente em fluxo descendente ao longo de um leito fixo de partículas de catalisador. Como mostra a representação esquemática da Figura 3.4, nesse tipo de sistema, dependendo das vazões do gás e do líquido, diferentes regimes de escoamento podem ser obtidos (FROMENT, 1979).

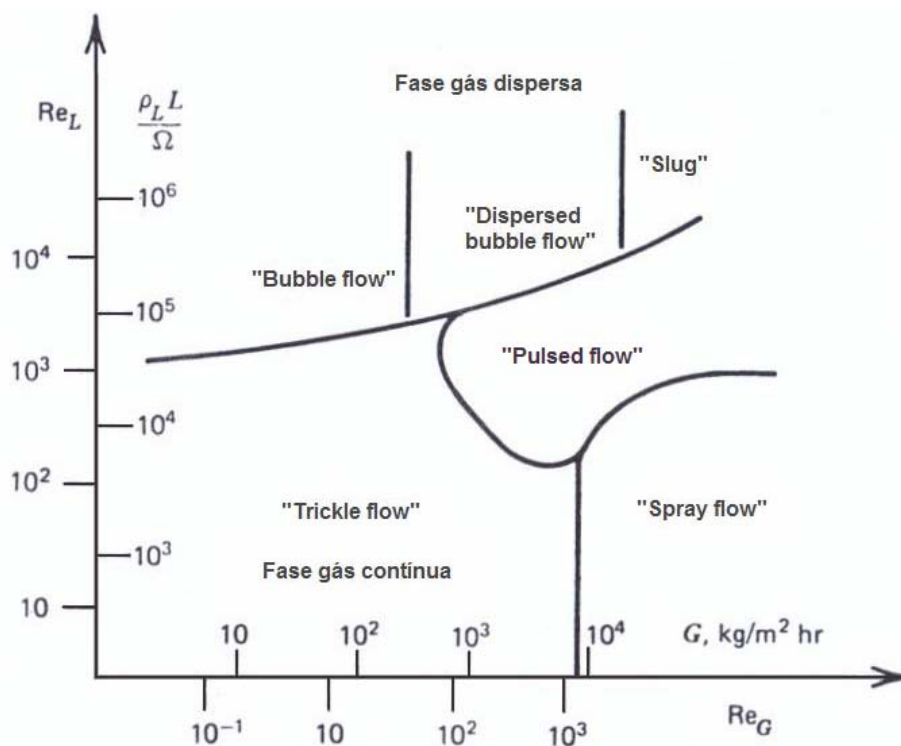


Figura 3.4 – Representação esquemática dos possíveis regimes de escoamento de acordo com as vazões de gás e de líquido (FROMENT, 1979).

Como apresentado na Figura 3.4, para escoamento utilizando relativamente baixas vazões de gás e de líquido prevalece o regime chamado de “*trickle flow*”, no qual o gás forma uma fase contínua e o líquido uma fase dispersa que escoam sobre as partículas de catalisador formando um filme laminar. Quando se utiliza alta vazão de gás e baixa vazão de líquido o regime de escoamento é chamado de “*spray flow*”, onde gotículas de líquido são formadas e arrastadas pela fase gasosa dificultando o contato das partículas sólidas com o reagente líquido. O regime “*bubble flow*” prevalece para um escoamento utilizando baixa vazão de gás e alta vazão de líquido, no qual o líquido forma uma fase contínua e o gás se move sob a forma de bolhas dispersas no líquido. Quando se utiliza altas vazões de gás e de líquido o regime de escoamento chamado de “*pulsed flow*” é obtido, onde através do leito passa grande quantidade de gás e de líquido (FROMENT, 1979; BOELHOUWER, 2001).

Nesse sentido, para evitar uma má distribuição de fluxo, o que pode ocasionar em um molhamento incompleto em algumas partes do leito e conseqüentemente uma redução na conversão e seletividade, determinou-se as condições de modo que a operação obedecesse ao regime de escoamento do tipo “*trickle flow*”, conforme mostrado no apêndice A. Para todos os catalisadores empregados o diâmetro equivalente das partículas foi de 80 Mesh Tyler, obedecendo aos critérios $D/d_p > 10$ e $L/d_p > 50$.

Utilizou-se uma razão de mL de H_2 / mL de óleo de girassol igual a 1600 e uma velocidade espacial de 5 h^{-1} . Cada teste de avaliação teve uma duração de 7 horas.

3.2.5 Cromatografia gasosa

Nas análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo (Shimadzu, modelo GC-2014) em linha com o reator para analisar os produtos gasosos. Os detectores empregados foram do tipo condutividade térmica e ionização de chama.

Durante a análise utilizou-se uma programação de temperatura tal que garantisse uma boa separação entre os produtos formados. A coluna cromatográfica (Varian, CP-PoraBOND Q) com 25 m de comprimento; 0,53 mm de diâmetro interno e 10 μm de filme permaneceu a 353 K por 5 minutos, para somente então iniciar o aquecimento a uma taxa de 10 K min^{-1} até 493 K onde permaneceu nessa temperatura

por 20 minutos. Como gás de arraste foi utilizado He com uma vazão de 5 mL min^{-1} . Ao longo das análises dos efluentes gasosos os detectores do tipo condutividade térmica e o de ionização de chama foram mantidos a 523 K. Como esse cromatógrafo ficou acoplado em linha com a unidade de avaliação catalítica a injeção de cada amostra se deu através de uma válvula de dez vias (Valco, modelo E36), na qual os produtos gasosos passavam através de um amostrador (“loop”) durante 1 minuto.

Os produtos líquidos foram analisados utilizando-se um outro cromatógrafo (Varian, modelo CP-3800). O detector empregado foi do tipo ionização de chama.

Na análise foi utilizada a programação de temperatura esquematizada na Figura 3.5, visando uma melhor separação dos diversos compostos formados nessa fase.

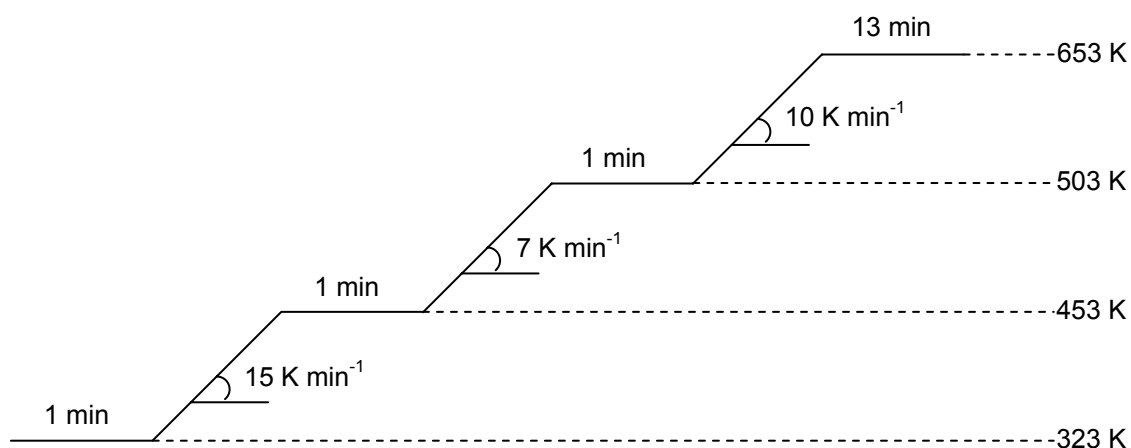


Figura 3.5 – Programação de temperatura empregada durante a análise cromatográfica dos produtos líquidos.

Para a injeção das amostras líquidas foi utilizado um injetor automático (Varian, modelo CP-8400) onde foi programada a injeção de uma alíquota de $0,5 \mu\text{L}$ de cada amostra. Devido à viscosidade do produto foi necessário diluir todas as amostras empregando-se ciclohexano como solvente.

Foi utilizada uma coluna cromatográfica capilar (Varian, FactorFour VF-5ht) com 30 m de comprimento; 0,32 mm de diâmetro interno e $0,10 \mu\text{m}$ de filme. Como gás de arraste foi utilizado He com uma vazão de 10 mL min^{-1} . Durante as análises das amostras líquidas o detector do tipo ionização de chama foi mantido a 573 K e o injetor a 543 K.

Cromatogramas típicos do reagente e produtos de reação são apresentados nas Figuras 3.6 e 3.7 onde se pode observar que enquanto o óleo de girassol apresenta picos em tempos de retenção superiores a 38 minutos, os produtos de reação apresentam uma ampla distribuição de tempos de retenção.

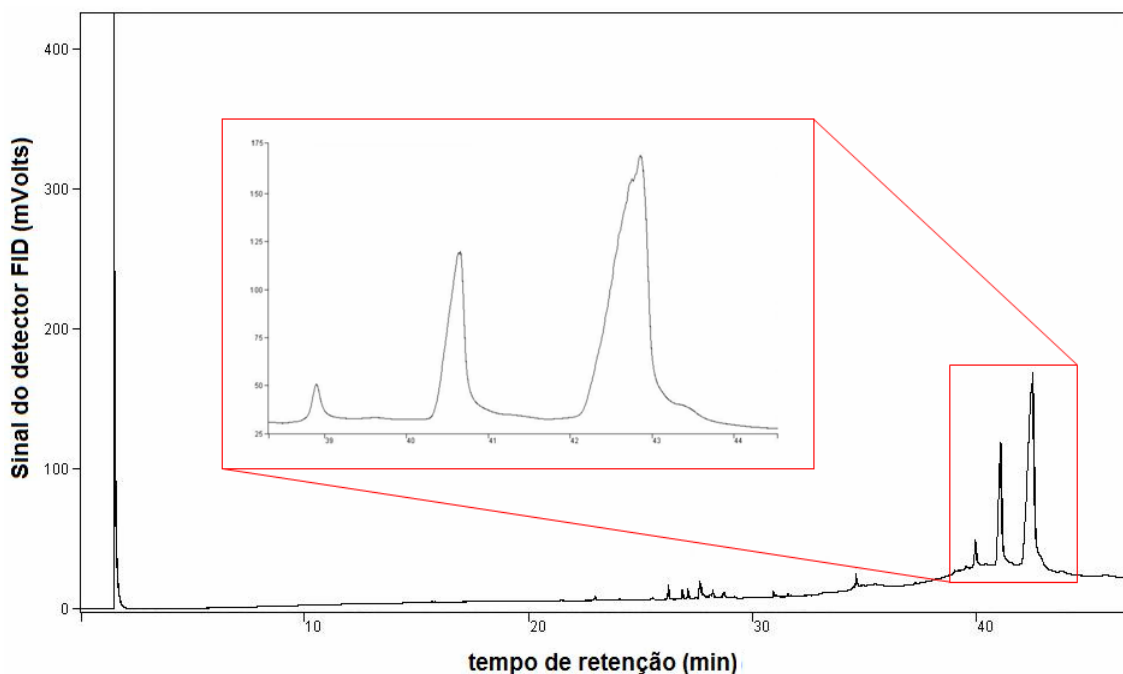


Figura 3.6 – Cromatograma típico do reagente (em destaque os picos referentes aos triglicerídeos constituintes do óleo de girassol).

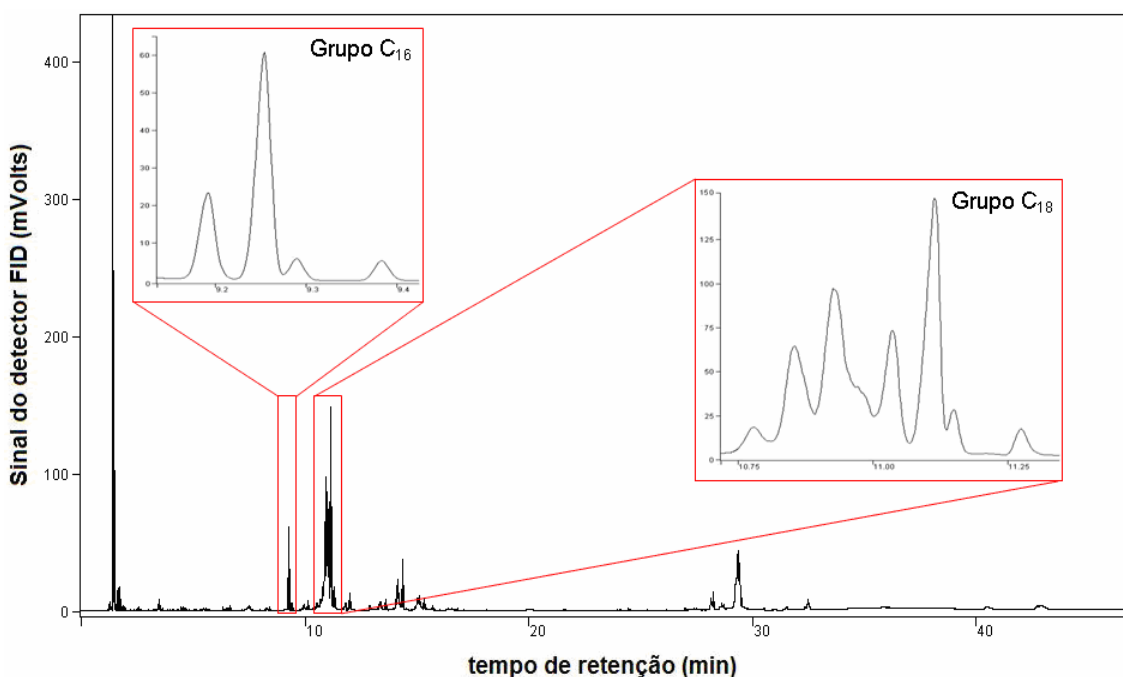


Figura 3.7 – Cromatograma típico dos produtos de reação (em destaque os picos referentes aos compostos dos grupos C₁₆ e C₁₈).

Devido à complexidade dos cromatogramas, não foi possível identificar todos os compostos presentes. Entretanto, a adição de compostos conhecidos (por exemplo, n-C₁₄, n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇, n-C₁₈, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico e ácido linoléico) às amostras recolhidas durante a reação permitiu a sua identificação. Além disso, por GC-MS (Shimadzu, modelo GCMS-QP 2010) foi possível agrupar famílias de compostos em determinadas faixas de tempo de retenção, de modo a permitir o cálculo da seletividade.

Pelo cromatograma típico do óleo de girassol (Figura 3.6), se observa que o reagente apresenta três picos principais referentes aos triglicerídeos que o constituem. Sendo assim, uma forma encontrada para realizar o cálculo da conversão foi construir uma curva de calibração, imaginando-se que durante a reação tais triglicerídeos seriam convertidos, e como consequência haveria uma redução da sua quantidade podendo ser medida através da área de cada pico. Desse modo, a concentração inicial do reagente foi considerada como sendo o somatório das áreas desses três picos. Diante disso, a curva de calibração, apresentada na Figura 3.8, foi construída variando-se a concentração do óleo de girassol em ciclohexano, onde a partir da mesma definiu-se que 50 mg de cada amostra seriam diluídos em 1,0 mL de ciclohexano.

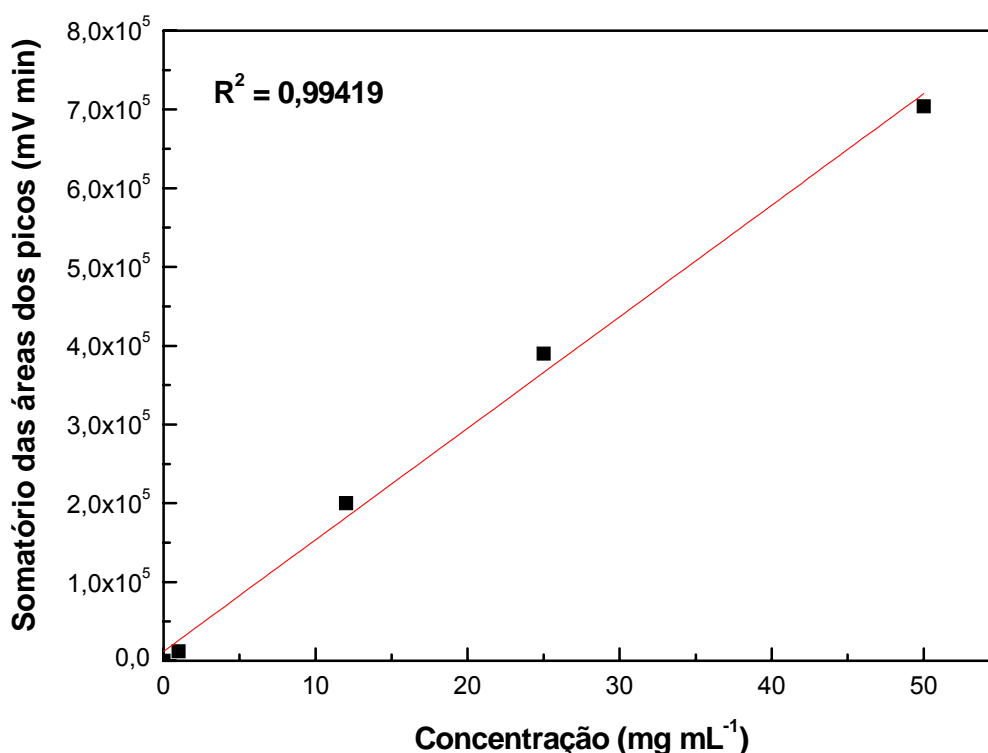


Figura 3.8 – Curva de calibração utilizada para o cálculo da conversão.

Através dessa curva de calibração foi possível determinar a massa de óleo que não reagiu a partir do somatório das áreas dos picos correspondentes aos triglicerídeos. Para isso utilizou-se a equação 3.1 dada pela curva de calibração.

$$\text{Concentração} = \frac{(\sum A_{\text{picos}}) - (1,2115 \times 10^4)}{(1,4159 \times 10^7)} \quad \text{Equação 3.1}$$

Após encontrar o valor da massa de óleo não reagido, o cálculo da conversão foi realizado através da equação 3.2.

$$X = \frac{(m_{\text{óleo inicial}} - m_{\text{óleo final}})}{(m_{\text{óleo inicial}})} \times 100 \quad \text{Equação 3.2}$$

onde:

X = conversão em %

$m_{\text{óleo inicial}}$ = 50 mg (considerada como a quantidade inicial do reagente)

$m_{\text{óleo final}}$ = obtida através da equação dada pela curva de calibração.

3.3 Caracterização

3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A espectrometria por fluorescência de raios-X é uma técnica que permite análise qualitativa e quantitativa, consistindo na excitação dos elementos presentes na amostra por uma fonte radioativa. Cada elemento emite uma radiação característica e a sua intensidade está relacionada com a concentração do elemento na amostra (TASCH *et al.*, 2000).

Na determinação e quantificação do teor real de MoO₃, presente nas amostras MoO₃/Al₂O₃, MoO₃/SiO₂ e MoO₃/HZSM-5, aplicou-se a técnica de fluorescência de raios-X utilizando um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, sendo a radiação responsável pela excitação dos elementos na amostra proveniente de um tubo de ródio (λ Rh K α = 0,6147 Å). Para a realização das análises foram preparadas pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 18 mm de diâmetro em um pastilhador Carver, modelo C, aplicando-se uma pressão de 4 toneladas.

3.3.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X foi empregada na determinação da estrutura de todos os catalisadores sintetizados, bem como de seus precursores. No cálculo do tamanho de cristalito, utilizou-se a equação de Scherrer (Equação 3.3) (CULLITY, 1978).

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 3.3}$$

onde d_{hkl} é a dimensão de um cristal finito na direção hkl, K é uma constante com valor igual a 0,89, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura do pico a meia altura e θ é o ângulo de difração. O valor de β é obtido através da fórmula de Warren, $\beta_{real}^x = \beta_{medida}^x - \beta_{referencia}^x$, onde $\beta_{referencia}$ é a largura do pico a meia altura que está associada ao aparelho e o expoente “x” é o valor que depende do modelo da curva ajustado, sendo que para curvas lorentzianas $x \rightarrow 1$ e para curvas gaussianas $x \rightarrow 2$.

O método do pó foi empregado na realização das análises utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com aquisição de dados computadorizada, operado a 30 kV e 15 mA. A radiação incidente na amostra foi oriunda de um tubo de cobre (λ Cu $K\alpha$ = 1,5418 Å) e os difratogramas foram registrados variando-se o ângulo de incidência (2θ) entre 10° a 90° a uma velocidade de 2° por minuto. A identificação de todos os materiais foi realizada por comparação dos difratogramas obtidos com as fichas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.3.3 Fisissorção de N₂

A área específica (S_g) das amostras foi medida *in situ*, pois a etapa de passivação conduz a um decréscimo do seu valor. Realizou-se a medida por adsorção de nitrogênio a 77 K em regime dinâmico.

Para a determinação da área específica dos catalisadores construiu-se uma curva de calibração com diversos materiais, apresentados na Tabela 3.1, com valores de área específica conhecidos, previamente medidos em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, com aquisição de dados computadorizada.

Tabela 3.1: Área específica dos materiais utilizados na construção da curva de calibração para determinação *in situ* da área específica dos carbetos.

Materiais	S_g (m²/g)
MoO ₃	< 10
LaCeCo	18
CeO ₂	67
20% MoO ₃ /Al ₂ O ₃	150
20% MoO ₃ /SiO ₂	150
20% MoO ₃ /HZSM-5	221
ZrO ₂	387
MCM-22	517
Carvão	616

Os materiais utilizados na construção da curva de calibração tiveram sua perda de massa determinada através da técnica de TGA que foi empregada para se ter o

valor exato da massa depositada no reator e, dessa maneira, minimizar o erro no valor da área específica. Para tal análise, utilizou-se um aparelho Rigaku, modelo Thermoplus, equipado com o acessório TG 8120, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} até atingir a temperatura máxima de 1073 K . O processo de aquecimento foi realizado sob corrente de $11,76 \%$ (v/v) O_2/N_2 com uma vazão igual a 68 mL min^{-1} . Os valores da perda de massa para cada material são apresentados no apêndice B (Tabela APB.1).

Para a construção da curva de calibração foram utilizados 300 mg de cada material, que foram submetidos a um pré-tratamento a 573 K com uma taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} , permanecendo nessa temperatura por 150 minutos, sob corrente de hélio (50 mL min^{-1}) para eliminação de toda a umidade e gases adsorvidos na superfície. Posteriormente, o material foi resfriado à temperatura ambiente e o gás de admissão foi mudado para uma mistura de 30% (v/v) N_2/He (50 mL min^{-1}). Após estabilização dos sinais dos íons $m/z = 28$ (N_2) e $m/z = 4$ (He), a temperatura foi abaixada para 77 K , pela submersão do reator em um frasco de Dewar contendo nitrogênio líquido. Nessa etapa, um pico negativo referente à adsorção do nitrogênio na amostra, foi observado no sinal do íon $m/z = 28$. Após a estabilização desse sinal, o frasco de Dewar foi retirado e observou-se um pico positivo, referente à dessorção do N_2 da amostra. Tal procedimento foi realizado em triplicata e a Figura 3.9 representa o perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante o experimento.

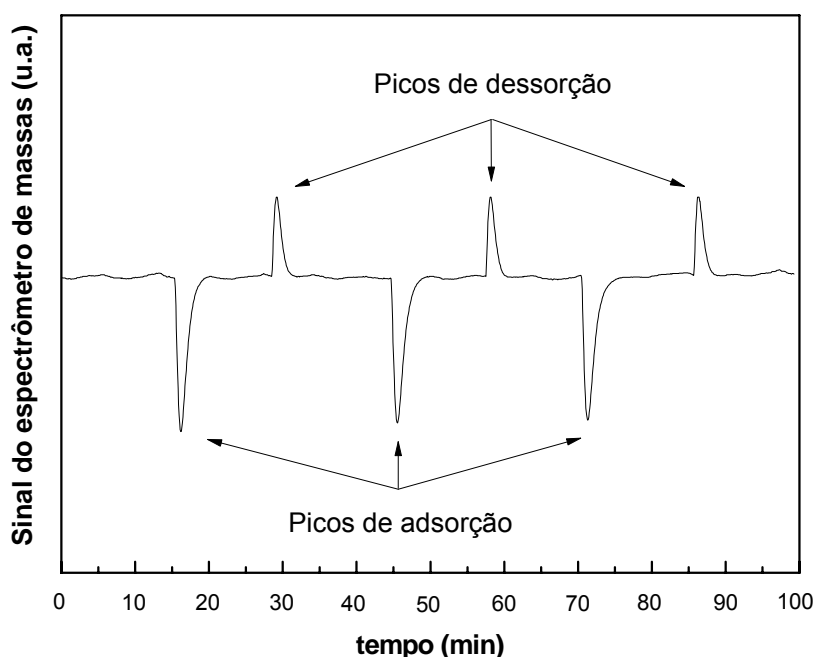


Figura 3.9 – Perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante o procedimento de determinação da área específica.

A área do pico de dessorção é proporcional ao número de mols de N₂ fisissorvidos e, portanto, proporcional à área específica. Relacionando-se a área média dos picos de dessorção de cada um dos padrões empregados com os seus valores de área específica construiu-se a curva de calibração representada na Figura 3.10.

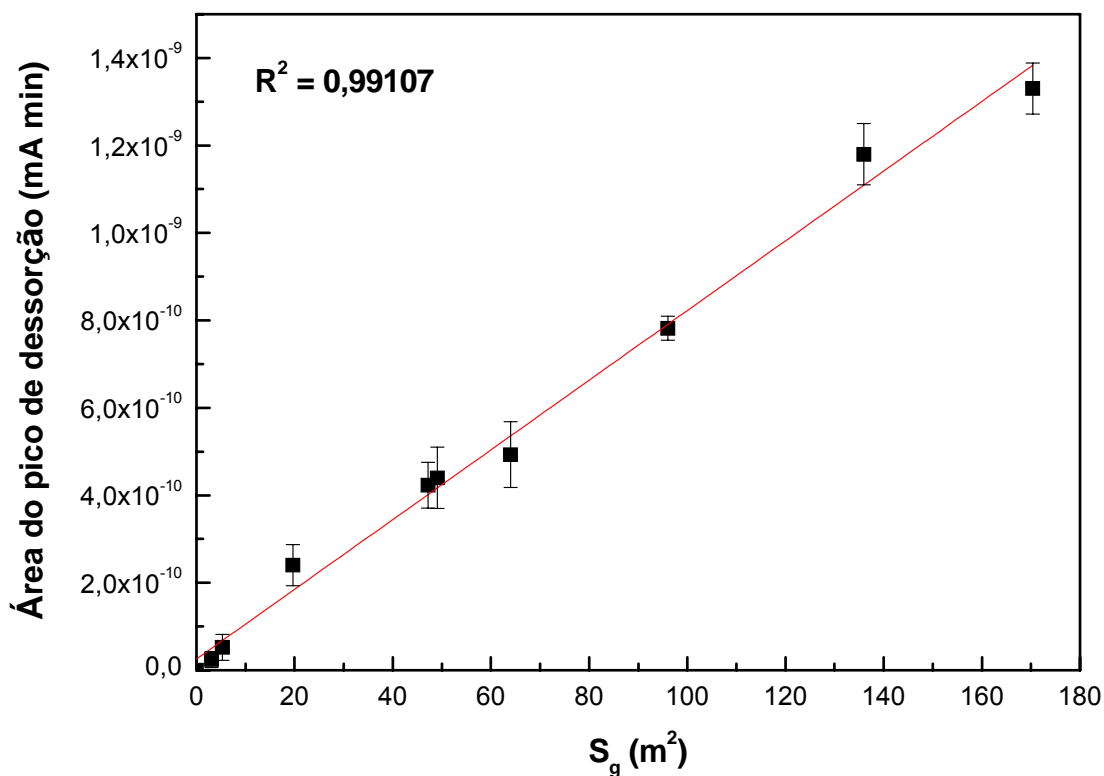


Figura 3.10 – Curva de calibração utilizada na determinação da área específica.

De posse dessa curva de calibração foi possível determinar a área dos diversos materiais obtidos por TPC, imediatamente após a síntese. Para isso utilizou-se a Equação 3.4 dada pela curva de calibração.

$$S_g = \frac{(A_{\text{pico de dessorção}} - 2,5783 \times 10^{-11})}{(7,9682 \times 10^{-12})} \quad \text{Equação 3.4}$$

3.3.4 Quimissorção de CO

A quantificação do número de sítios foi realizada através da técnica de quimissorção de CO utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020 C, operando em regime estático, com aquisição de dados computadorizada.

Os catalisadores foram sintetizados diretamente no equipamento empregando-se a técnica de TPC. Anteriormente ao processo de carburação realizou-se um pré-tratamento a 423 K por 60 minutos com uma taxa de aquecimento igual a 10 K min⁻¹ e aplicou-se vácuo de 10⁻⁶ mmHg, para eliminação de toda umidade e gases adsorvidos na superfície do material. Após o pré-tratamento o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente para somente então iniciar a etapa de síntese do catalisador como descrito na seção 3.2.2. Imediatamente após a obtenção do material aplicou-se vácuo à temperatura de síntese (923 K) por 60 minutos para remoção da mistura carburante. Feito isso, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente sob vácuo e iniciou-se o processo de quimissorção.

A análise de quimissorção aconteceu em duas etapas como pode ser observado na Figura 3.11. Na primeira ocorreu a construção da isoterma referente à adsorção total (irreversível + reversível), adsorvendo-se quantidades crescentes de CO ao longo da faixa de pressão utilizada (3, 7, 10, 20, 45, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 e 450 mmHg). A segunda etapa se deu após evacuação do sistema na mesma temperatura e através de uma nova dosagem de CO obteve-se a isoterma referente à fração reversível (fisissorção).

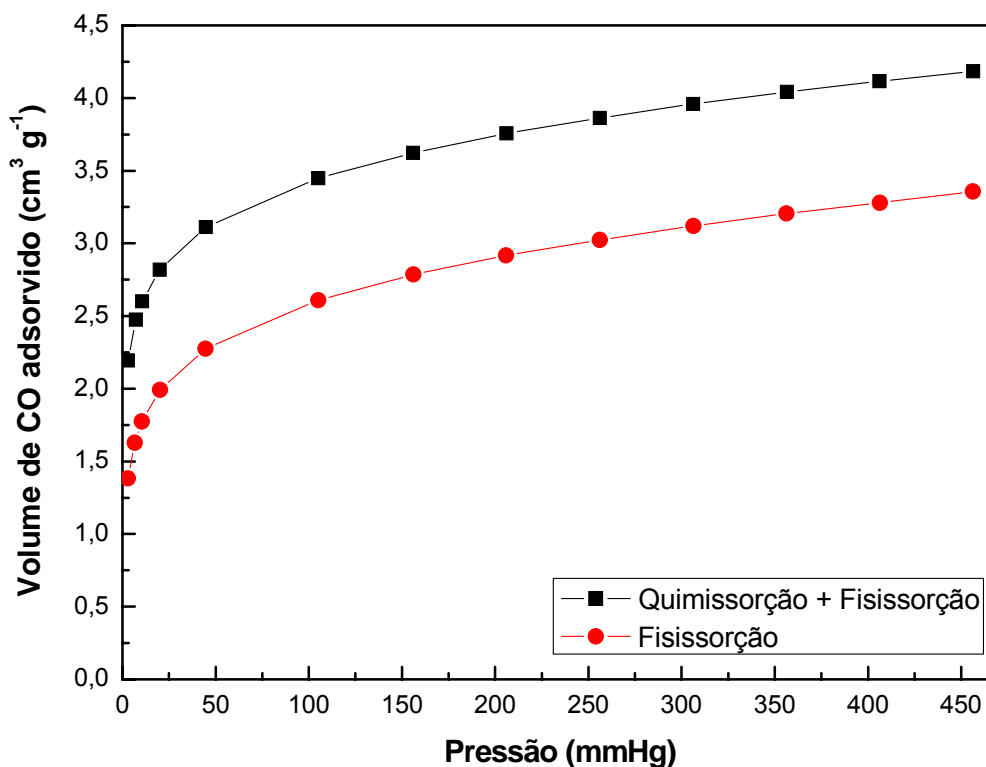


Figura 3.11 – Isotermas de adsorção de CO (1ª etapa: quimissorção + fisissorção; 2ª etapa: fisissorção) no catalisador β -Mo₂C/Al₂O₃.

O cálculo da quantidade de CO adsorvido em cm^3 foi realizado pela diferença entre as duas isotermas, onde nesse procedimento uma reta com inclinação próxima a zero foi obtida e a sua interseção com o eixo das ordenadas forneceu o valor referente à quantidade de CO quimissorvida.

A Figura 3.11 mostra as isotermas de quimissorção de CO para o catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para os catalisadores $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ após recarburação, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$, as isotermas obtidas apresentaram perfis semelhantes às da Figura 3.11 e, portanto, não serão mostradas.

3.3.5 Dessorção de CO à temperatura programada (TPD de CO)

A análise de TPD de CO foi empregada a fim de verificar nos catalisadores a existência de sítios de diferentes naturezas/forças.

Os catalisadores foram sintetizados na unidade descrita na seção 3.2.1 empregando-se a técnica de TPC como descrito na seção 3.2.2. Ao final da síntese o material foi resfriado até a temperatura ambiente sob corrente de He (100 mL min^{-1}). Feito isso, o reator foi isolado, pela colocação da válvula na posição “bypass”. Após essa etapa mudou-se o gás enviado ao sistema, de He para a mistura 5% (v/v) CO/He (50 mL min^{-1}) e, para iniciar a adsorção de CO, a válvula foi girada para a posição reator e o sistema permaneceu nessa configuração por 30 min. Em seguida, para remover o CO não quimissorvido (volume morto do reator) e para limpeza da linha mudou-se o gás enviado ao sistema, de 5% (v/v) CO/He para He (100 mL min^{-1}). O sistema permaneceu nessa configuração por 30 min para somente então iniciar o monitoramento dos sinais dos íons correspondentes aos compostos formados durante o TPD, $m/z = 28$ (CO) e $m/z = 44$ (CO_2), através do espectrômetro de massas. Depois que todos os sinais atingiram o menor valor possível iniciou-se o aquecimento até 1273 K a uma taxa de 10 K min^{-1} sob corrente de He, permanecendo nesta temperatura por 40 minutos, sendo o tempo suficiente para que os sinais dos íons correspondentes aos compostos formados retornassem à linha de base.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo os resultados serão apresentados e discutidos em três seções. Na primeira serão mostrados os resultados das caracterizações dos materiais utilizados como precursores dos carbetos, na segunda os resultados da síntese dos carbetos por TPC seguidos de suas caracterizações e, finalmente, serão apresentados e discutidos os resultados da avaliação catalítica.

4.1 Óxidos precursores dos carbetos

Óxido de molibdênio (MoO_3) foi utilizado como material de partida para a síntese do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ na forma mássica. Já para obtenção das amostras do tipo $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ /suporte foi necessária a preparação prévia de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ com teor nominal de MoO_3 de 20% (p/p), a serem empregados como precursores. No próximo subitem são apresentados os resultados de caracterização dos diversos sistemas na forma óxido.

4.1.1. Caracterização

4.1.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da análise quantitativa por FRX dos precursores do carbeto de molibdênio suportado onde se verifica que o teor real de MoO_3 em cada suporte é muito próximo ao nominal. Isso indica que durante a preparação dessas amostras não ocorreram erros de medida nem perda de material.

Tabela 4.2: Teor real de cada precursor.

Precursores	Composição	% Massa
20% MoO ₃ /Al ₂ O ₃	MoO₃	21,23
	Al ₂ O ₃	78,77
20% MoO ₃ /SiO ₂	MoO₃	21,23
	SiO ₂	78,77
20% MoO ₃ /HZSM-5	MoO₃	20,27
	SiO ₂	74,0
	Al ₂ O ₃	5,73

4.1.1.2 Fisissorção de N₂

Os valores de área específica (S_g) dos suportes e dos materiais empregados como precursores do carbeto de molibdênio (MoO₃, 20% MoO₃/Al₂O₃, 20% MoO₃/SiO₂ e 20% MoO₃/HZSM-5) encontram-se listados na Tabela 4.1.

Como pode ser observado, o MoO₃ apresenta um valor de área específica muito baixo, não podendo ser determinado por estar abaixo da faixa de sensibilidade do equipamento, enquanto que para os suportes os valores de área específica encontrados foram elevados, o que já era esperado devido à porosidade dos materiais, no caso da alumina e da zeólita. Embora a sílica utilizada seja um material não poroso, o valor de área específica também é elevado devido ao pequeno tamanho de partícula desse material.

Tabela 4.1: Área específica dos precursores utilizados para obtenção dos carbetos de molibdênio.

Materiais	S_g (m² g⁻¹)
MoO ₃	<10
Al ₂ O ₃	190
20% MoO ₃ /Al ₂ O ₃	150
SiO ₂	195
20% MoO ₃ /SiO ₂	150
HZSM-5	320
20% MoO ₃ /HZSM-5	220

Para as amostras 20% MoO₃/Al₂O₃ e 20% MoO₃/SiO₂ sintetizadas pelo método de espalhamento térmico verifica-se que nenhuma variação ocorreu nos valores de área específica dos suportes empregados. Com efeito, a diminuição do valor de S_g observada é consistente com o teor de 20% de MoO₃ se este é considerado como um óxido não poroso.

No caso da amostra 20% MoO₃/HZSM-5, se fosse descontada a contribuição do MoO₃ não poroso, então uma área específica de 256 m² g⁻¹ (320 m² g⁻¹ x 0,8) seria esperada. Da Tabela 4.1 observa-se que a incorporação do MoO₃ conduziu a um decréscimo de 14% no valor da área específica e que pode estar associada predominantemente ao bloqueio e/ou entupimento dos microporos da zeólita.

4.1.1.3 Difratomia de Raios-X (DRX)

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios-X da mistura física $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ e da amostra obtida após tratamento térmico a 773 K / 14h. Para fins de comparação, os difratogramas do MoO_3 e Al_2O_3 são também apresentados.

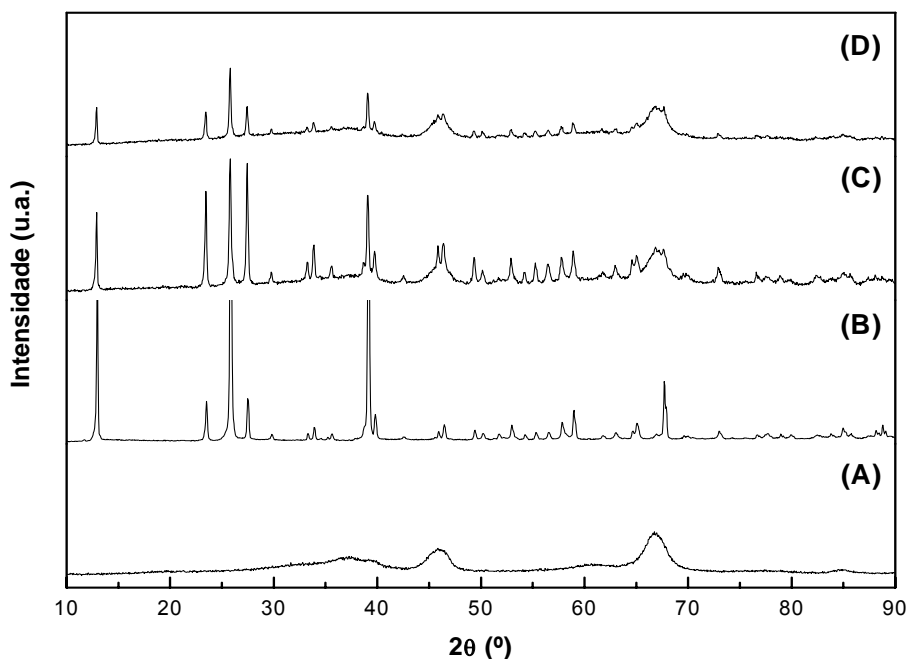


Figura 4.1 – Difratomias de raios-X das amostras: Al_2O_3 (JCPDS47-1770) (A), MoO_3 (JCPDS05-0508) (B), mistura física $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (C) e $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ após tratamento térmico a 773 K (D).

Na análise da Figura 4.1 observa-se claramente que a mistura física dos óxidos apresentou difrações características do suporte e do óxido de molibdênio, com célula unitária ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$ com pico de maior intensidade relativa ($I = 100\%$) em $2\theta = 27,33^\circ$ referente ao plano (0 4 0). Ao se compararem os difratogramas correspondentes ao MoO_3 (Figura 4.1-B) e à mistura física $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.1-C) percebe-se, de imediato, uma diminuição da intensidade das difrações do MoO_3 . Esta diminuição de intensidade pode estar relacionada ou ao fato de haver uma menor massa de MoO_3 ou à possibilidade de durante a preparação da mistura física já ter ocorrido o fenômeno de espalhamento térmico em pequena extensão devido ao calor gerado pelo atrito do material com o almofariz.

Na literatura (LEYRER *et al.*, 1988) é sugerido que o espalhamento térmico do MoO_3 ocorre por um processo de esfoliação, uma vez que a clivagem desse óxido em camadas paralelas aos planos (0 1 0) e (1 0 0) ocorre de forma relativamente fácil.

Com efeito, ao estudar os sistemas $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$ e $\text{MoO}_3 + \text{TiO}_2$, BRAUN (2000) provou que o espalhamento de fato ocorre durante a etapa de mistura em almofariz.

Desde que o espalhamento térmico implica em um aumento da dispersão do MoO_3 devido ao recobrimento do suporte, então uma redução do tamanho de cristalito deve ocorrer. Assim, para se saber qual das duas hipóteses levantadas anteriormente é verdadeira, o tamanho de cristalito do MoO_3 foi calculado empregando-se a equação de Scherrer tendo-se encontrado valores iguais a 281 nm (± 53), 182 nm (± 24) e 269 nm (± 68) para MoO_3 , mistura física $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. A diminuição do tamanho de cristalito de 281 nm (MoO_3) para 182 nm (mistura física $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) é indicativo de que de fato ocorreu o fenômeno de espalhamento durante o preparo da mistura física $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, que pode ter conduzido a um recobrimento parcial da Al_2O_3 por uma camada de MoO_3 . Desse modo a segunda hipótese é confirmada, mas não se pode descartar totalmente a primeira, pois nesse caso a menor quantidade de MoO_3 (20%) na amostra também contribui para a redução da intensidade dos picos observada. Após o tratamento térmico houve um aumento do tamanho de partícula que provavelmente ocorreu devido à sinterização do MoO_3 .

Com efeito, é lógico imaginar-se que a difusão em estado sólido se torna mais rápida quando a temperatura é próxima ao ponto de fusão (T_f), já que a mobilidade atômica aumenta. De acordo com MOULIJN *et al.* (2001) quando a temperatura Hüttig ($T_{\text{Hüttig}} = 0,3 T_f$) é alcançada, átomos e defeitos superficiais adquirem mobilidade; quando a temperatura Tamman ($T_{\text{Tamman}} = 0,5 T_f$) é alcançada, átomos do “bulk” se tornam móveis. Desta forma, as temperaturas Hüttig e Tamman são indicativas de condições onde a sinterização pode ocorrer. Como a temperatura de tratamento térmico (773 K) é superior às temperaturas Hüttig (320 K) e Tamman (534 K) do MoO_3 , então o fenômeno de sinterização certamente ocorreu durante o tratamento térmico a 773 K. Deste modo pode-se supor que a diminuição e aumento do tamanho dos cristalitos de MoO_3 , observado quando das etapas de homogeneização da mistura física e aquecimento, podem ser devido aos fenômenos de espalhamento e sinterização, respectivamente.

A hipótese proposta é representada esquematicamente na Figura 4.2, onde se observa que após a simples mistura física dos óxidos há a presença de fases individuais de Al_2O_3 e MoO_3 (Figura 4.2-A). A homogeneização em almofariz é capaz de esfoliar parte das partículas de MoO_3 acarretando em uma diminuição do tamanho

de cristalito conforme observado por DRX e conduzindo a um recobrimento parcial da Al_2O_3 (Figura 4.2-B). Finalmente, após tratamento térmico a 773 K / 14 h há um espalhamento adicional do MoO_3 conduzindo a um maior recobrimento da Al_2O_3 e uma sinterização do MoO_3 formando partículas com tamanhos próximos aos das originais (Figura 4.2-C).

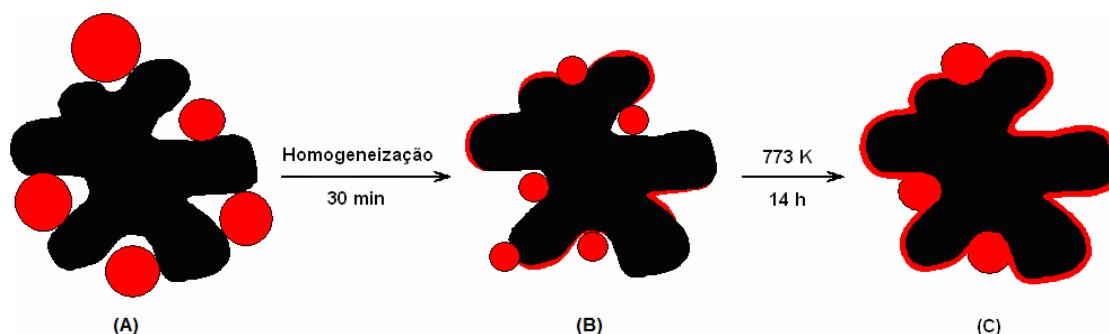


Figura 4.2 – Representação esquemática do espalhamento do MoO_3 sobre Al_2O_3 após simples mistura física (A), mistura física após homogeneização em almofariz (B) e após tratamento térmico (C).

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios-X da mistura física MoO_3 + HZSM-5 e da amostra obtida após tratamento térmico. Com a finalidade de comparação, os difratogramas do MoO_3 e HZSM-5 são também apresentados.

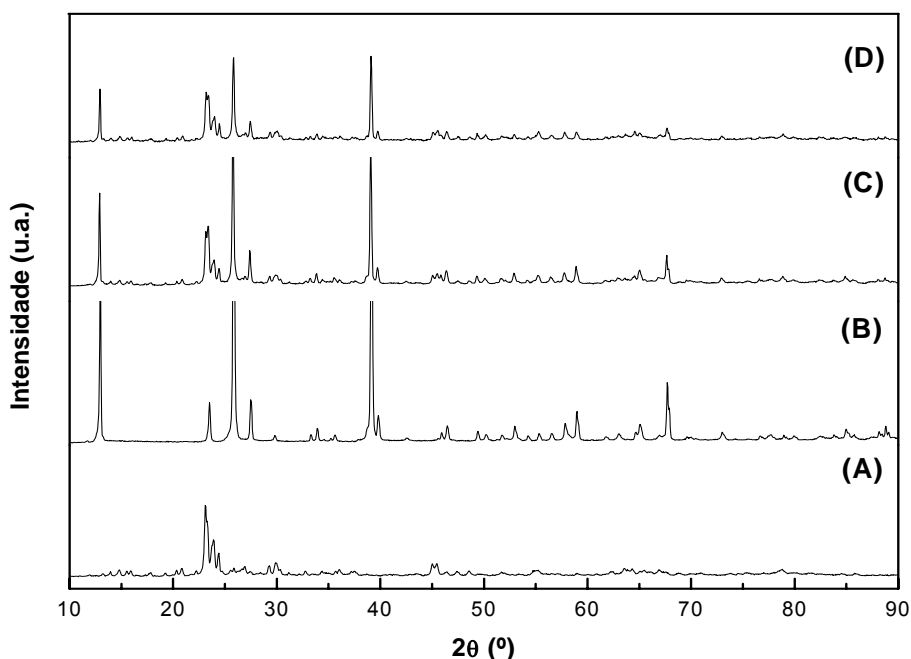


Figura 4.3 – Difratogramas de raios-X das amostras: HZSM-5 (JCPDS44-0002) (A), MoO_3 (JCPDS05-0508) (B), mistura física MoO_3 + HZSM-5 (C) e $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ após tratamento térmico (D).

Observa-se, novamente, que a mistura física dos óxidos apresentou difrações referentes ao óxido de molibdênio e ao suporte. Da mesma forma que para o caso do sistema $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, ao se compararem os difratogramas correspondentes ao MoO_3 (Figura 4.3-B) e à mistura física $\text{MoO}_3 + \text{HZSM-5}$ (Figura 4.3-C) verifica-se uma diminuição da intensidade das difrações do MoO_3 .

Nesse sistema, os valores do tamanho de cristalito encontrados para mistura física $\text{MoO}_3 + \text{HZSM-5}$ e para a amostra após tratamento térmico foram iguais a 209 nm (± 40) e 513 nm (± 250), respectivamente. A análise comparativa dos difratogramas da mistura física $\text{MoO}_3 + \text{HZSM-5}$ (Figura 4.3-C) e da amostra obtida após tratamento térmico (Figura 4.3-D) permite observar que a ocorrência dos fenômenos de espalhamento e sinterização são similares ao discutido para o caso do sistema $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ e, desta maneira, a representação esquemática apresentada na Figura 4.2 também é válida para o sistema $\text{MoO}_3 + \text{HZSM-5}$.

Na Figura 4.4 estão apresentados os difratogramas de raios-X da mistura física $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$ e da amostra obtida após tratamento térmico. Para fins de comparação, os difratogramas do MoO_3 e SiO_2 são também apresentados.

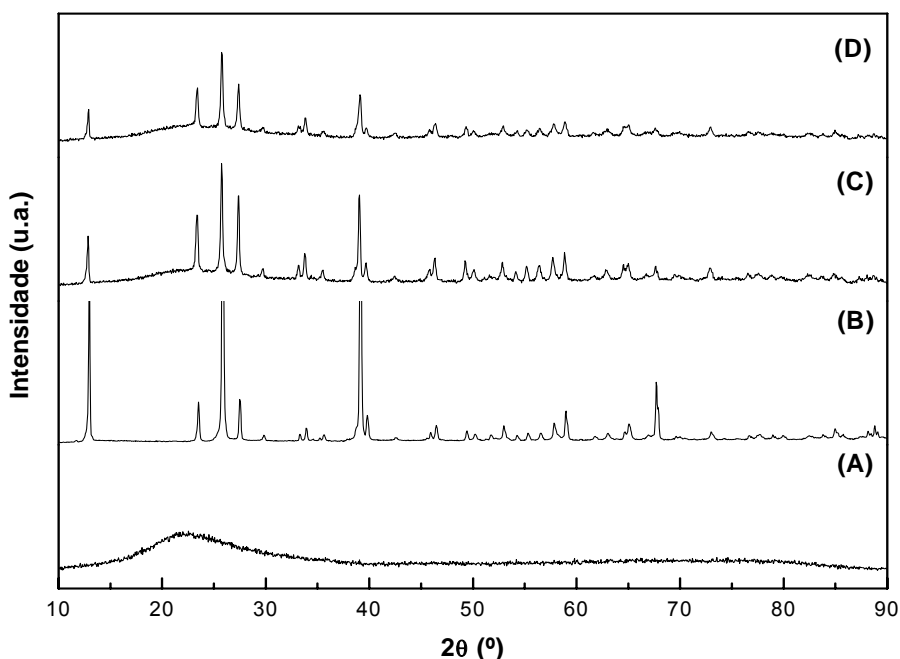


Figura 4.4 – Difratogramas de raios-X das amostras: SiO_2 (JCPDS39-1425) (A), MoO_3 (JCPDS05-0508) (B), mistura física $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$ (C) e $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ após tratamento térmico (D).

Novamente observa-se que a mistura física dos óxidos apresentou difrações referentes ao óxido de molibdênio e ao suporte e, da mesma forma que para o caso dos sistemas $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoO}_3 + \text{HZSM-5}$, ao se compararem os difratogramas do MoO_3 (Figura 4.4-B) e da mistura física $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$ (Figura 4.4-C) verifica-se uma diminuição da intensidade das difrações do MoO_3 .

Os valores do tamanho de cristalito encontrados para mistura física $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$ e para a amostra após tratamento térmico foram iguais a 113 nm (± 11) e 116 nm (± 21), respectivamente. De acordo com esses valores observa-se que, assim como para os sistemas $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoO}_3 + \text{HZSM-5}$, o espalhamento térmico pode ter ocorrido durante a homogeneização em almofariz da mistura física $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$, o qual pode ser verificado pela redução do tamanho de cristalito, quando se compara com o valor encontrado para o MoO_3 (281 ± 53 nm). Diferentemente dos sistemas $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoO}_3 + \text{HZSM-5}$, a amostra $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ não apresentou aumento do tamanho de cristalito após o tratamento térmico a 773K / 14h.

A princípio, a manutenção do valor do tamanho de cristalito após a etapa de tratamento térmico do sistema $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$ poderia invalidar a discussão realizada para os sistemas $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoO}_3 + \text{HZSM-5}$. Entretanto, há que se considerar que enquanto as partículas de Al_2O_3 e HZSM-5 apresentam porosidade, as de SiO_2 não.

Se for suposto que as partículas de SiO_2 e Al_2O_3 apresentam diâmetros médios de 12 e 75000 nm (assumindo que a Al_2O_3 apresenta um diâmetro equivalente a 200 Mesh Tyler), respectivamente, então o número de partículas esféricas necessárias para se alcançar a área específica de cada um dos materiais seria $4,31 \times 10^{17}$ (SiO_2) e $1,08 \times 10^{10}$ (Al_2O_3). Nesse cálculo admite-se que as partículas de Al_2O_3 são não porosas, o que obviamente conduz a uma superestimação do número de partículas desse material. Ainda assim, para uma mesma massa, o número de partículas de SiO_2 é pelo menos 40 milhões de vezes ($4,31 \times 10^{17} / 1,08 \times 10^{10} = 4,0 \times 10^7$) maior do que o número de partículas de Al_2O_3 .

Assim, supondo-se que após a simples mistura física dos óxidos há a presença de fases individuais de SiO_2 e MoO_3 , representada esquematicamente na Figura 4.5-A e que durante a etapa de homogeneização em almofariz da mistura física $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$ ocorra a esfoliação das partículas do óxido de molibdênio e recobrimento da grande maioria das partículas de SiO_2 por uma fina camada de MoO_3 , conduzindo em uma

diminuição do tamanho de cristalito (Figura 4.5-B) conforme observado por DRX, então a interação $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ evitaria a sinterização do MoO_3 quando do aquecimento a 773 K / 14 h, fato esse verificado pela manutenção do tamanho de cristalito (Figura 4.5-C). Deste modo, o grande número de pequenas partículas de SiO_2 seria o principal fator nas diferenças observadas no tamanho de cristalito para os sistemas $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$ e $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MoO}_3 + \text{HZSM-5}$ após a etapa de tratamento térmico.

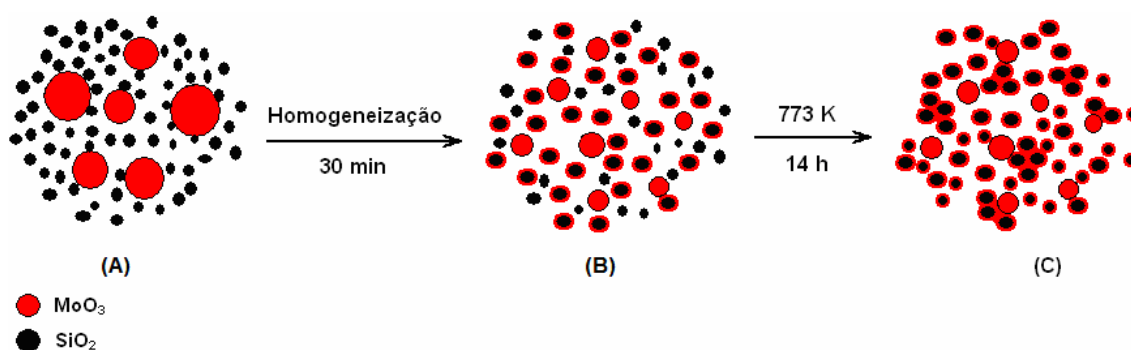


Figura 4.5 – Representação esquemática do espalhamento do MoO_3 sobre SiO_2 após simples mistura física (A), mistura física após homogeneização em almofariz (B) e após tratamento térmico (C).

4.2 Síntese do carbetos

Sabe-se, da literatura, que na síntese de carbetos de metais de transição mássicos, vários parâmetros influenciam as propriedades dos materiais obtidos. Um desses parâmetros é a taxa de aquecimento, pois através da seleção adequada é possível obter carbetos a temperaturas mais baixas (BHATIA *et al.*, 1990; HANIF *et al.*, 2002) e com maiores valores de área específica. Por outro lado, a síntese dos carbetos a temperaturas mais elevadas favorece a deposição de carbono amorfo, o que acarreta numa redução substancial nos valores de área específica e propriedades quimissortivas (OYAMA, 1992). Na síntese de carbetos mássicos sabe-se que a taxa de aquecimento e a velocidade espacial afetam significativamente a área específica e, portanto, se torna necessário otimizar as condições de síntese. Já no caso dos carbetos suportados, como a área específica do suporte é preponderante não é comum na literatura se fazer tal otimização. Por isso, realizou-se um estudo para determinar a temperatura mínima de carburação necessária para sintetizar o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ suportado.

4.2.1 Determinação das condições de carburação

Para a determinação da temperatura mínima de carburação estudou-se a influência da variação da taxa de aquecimento mantendo-se a velocidade espacial constante. Dois valores de taxa de aquecimento foram utilizados ($2,5$ e 10 K min^{-1}) empregando-se uma velocidade espacial fixa de $3,36 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$.

Os perfis de formação de H_2O e CO obtidos para cada uma das taxas de aquecimento empregadas durante o TPC da amostra $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ são apresentados na Figura 4.6.

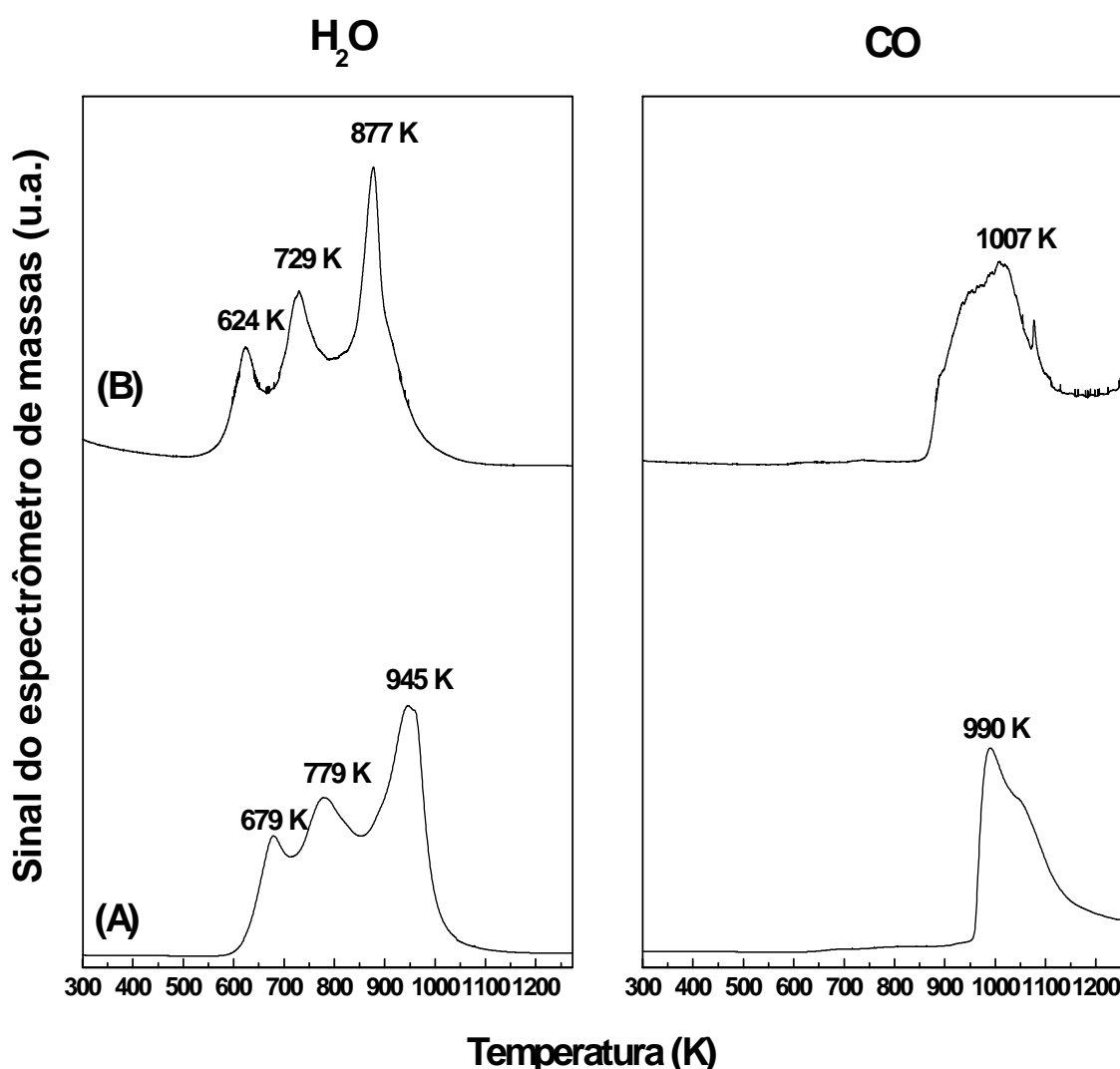


Figura 4.6 – Perfis de formação de H_2O e CO durante o TPC do $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando taxas de aquecimento de 10 K min^{-1} (A) e $2,5 \text{ K min}^{-1}$ (B).

A Figura 4.6 mostra que os perfis de formação de água são caracterizados pela existência de três picos, onde se vê claramente que o valor do máximo de cada pico é deslocado para temperaturas menores quando a taxa de aquecimento é reduzida de 10 K min^{-1} para $2,5 \text{ K min}^{-1}$. Os perfis de formação de monóxido de carbono são constituídos por um único pico e embora o valor máximo ocorra a 1007 K quando se utiliza a taxa de aquecimento de $2,5 \text{ K min}^{-1}$, observa-se que a formação do mesmo se inicia a uma temperatura inferior (850 K) quando comparado ao perfil de formação de CO com a taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} , onde o início do pico se dá à temperatura de 950 K .

A formação dos picos de H_2O com máximos a 624 K e 729 K são consistentes com a redução $\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+4}$ que ocorre em catalisadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ com elevados teores (BALDANZA, 1997). O primeiro pico poderia estar relacionado à redução $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ das partículas de MoO_3 não suportadas. Já para as partículas de MoO_3 suportadas a redução a MoO_2 ocorre a uma temperatura mais elevada (formação do segundo pico) devido à interação com o suporte. Associado ao terceiro pico de formação de H_2O está o pico de formação de CO, indicando a ocorrência de reações simultâneas de redução e carburação, levando à transformação $\text{MoO}_2 \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{C}$.

Verifica-se em ambos os casos que os perfis de formação de H_2O e CO são semelhantes quando a taxa de aquecimento é variada.

Observa-se, para o experimento realizado com uma taxa de $2,5 \text{ K min}^{-1}$, que após 1050 K há um aumento do sinal do íon $m/z = 28$ (CO), que está associado à formação de eteno (C_2H_4) que ocorre devido à ativação do CH_4 na superfície do carbeto de molibdênio segundo $2 \text{ CH}_{4s} \rightarrow 2 \text{ CH}_{2s}\cdot + 4 \text{ H}_s \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{ H}_2$ (GOMES, 2003). O monitoramento do sinal do íon $m/z = 27$, correspondente à espécie $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$, apresentado na Figura 4.7-A, permitiu confirmar a formação desse composto, independentemente do suporte empregado. O eteno é formado a altas temperaturas, pois nesse caso o processo de carburação já conduziu à formação de uma quantidade de carbeto suficiente para promover a reação $2 \text{ CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{ H}_2$.

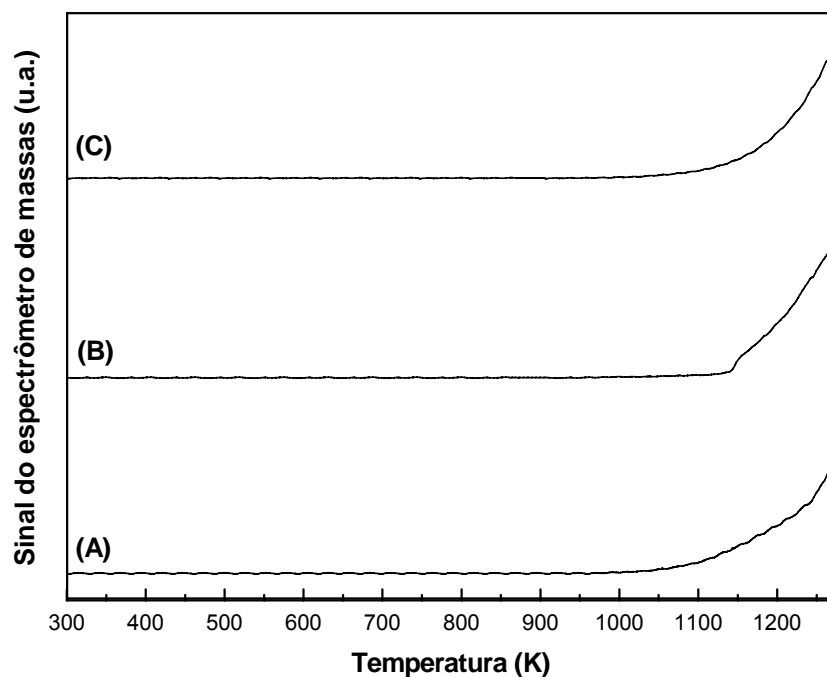


Figura 4.7 – Perfil típico do íon $m/z = 27$ durante o TPC das amostras $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A), $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (B) e $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ (C).

A Figura 4.8 revela que os perfis de formação de H_2O obtidos durante o TPC do $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ apresentam um pequeno pico em torno de 620 - 670 K. Acima de 670 K observam-se mais dois picos, porém, entre eles provavelmente existe um outro pico que aparece mascarado, devido à sobreposição dos outros dois. Isso é evidenciado pela suave queda do segundo pico até o início da formação do último pico. Para esse sistema também se verifica que o valor do máximo de cada pico é deslocado para menores temperaturas quando a taxa de aquecimento é reduzida de 10 K min^{-1} para $2,5 \text{ K min}^{-1}$.

A formação do pequeno pico provavelmente está associada a uma redução superficial do MoO_3 não suportado, que não conduz a nenhuma modificação cristalográfica. Tal fato foi verificado por TEIXEIRA DA SILVA (1994) ao estudar a transformação $\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NbC}$, onde ao se interromper a reação após a formação de um pequeno pico durante o TPC do Nb_2O_5 confirmou-se por difratometria de raios-X que o produto obtido apresentou difrações idênticas às do Nb_2O_5 utilizado como precursor. Pelo fato da sílica empregada ser não porosa, o segundo pico poderia estar relacionado à redução adicional das partículas de MoO_3 não suportadas a MoO_2 . Em semelhança ao caso anterior, a região onde provavelmente se forma o terceiro pico (mascarado) pode estar relacionada à redução do MoO_3 suportado a MoO_2 e, ao

último pico, que ocorre simultaneamente com formação de CO, está associada à transformação $\text{MoO}_2 \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{C}$.

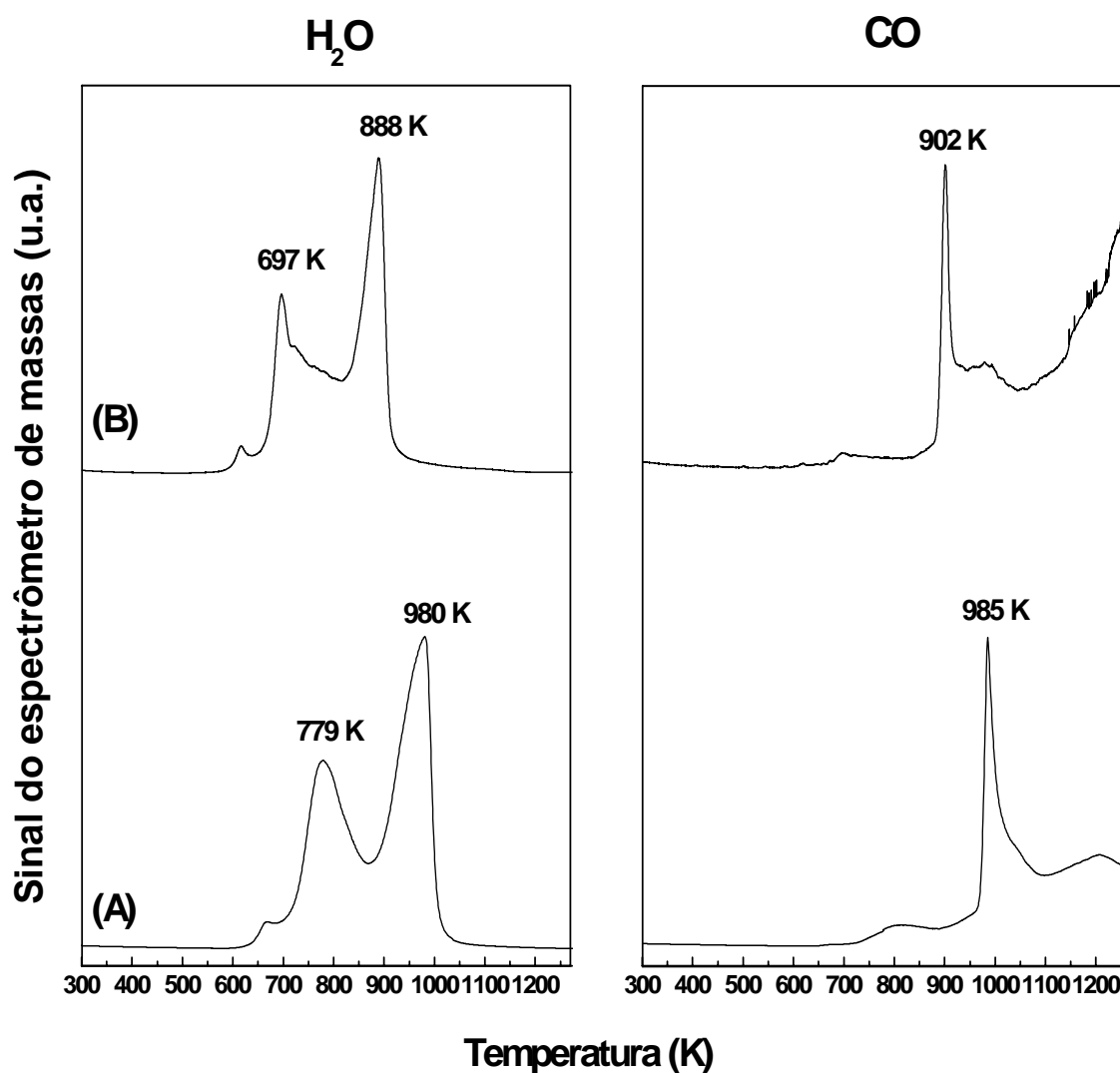


Figura 4.8 – Perfis de formação de H_2O e CO durante o TPC do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ utilizando taxas de aquecimento de 10 K min^{-1} (A) e $2,5 \text{ K min}^{-1}$ (B).

Observa-se também, assim como para o caso do sistema $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, que a altas temperaturas ocorre um aumento do sinal do íon $m/z = 28$ (CO) que, como comentado anteriormente, está associado à formação de eteno, o que pode ser verificado pelo perfil do íon $m/z = 27$ (Figura 4.7-B).

A Figura 4.9 mostra que os perfis de formação de água obtidos durante o TPC do $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ são diferentes dos obtidos para as amostras $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, pois apresentam apenas dois picos de formação de H_2O . Novamente, pode-se atribuir ao primeiro pico de formação de água à transformação $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$

e, ao segundo que ocorre em conjunto com o pico de formação de CO, à transformação $\text{MoO}_2 \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Da mesma forma, também se observa que o valor do máximo de cada pico é deslocado para menores temperaturas quando a taxa de aquecimento é reduzida de 10 K min^{-1} para $2,5 \text{ K min}^{-1}$. De forma similar aos resultados obtidos para as amostras $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, os perfis de formação de CO são caracterizados por um pico principal, bem definido.

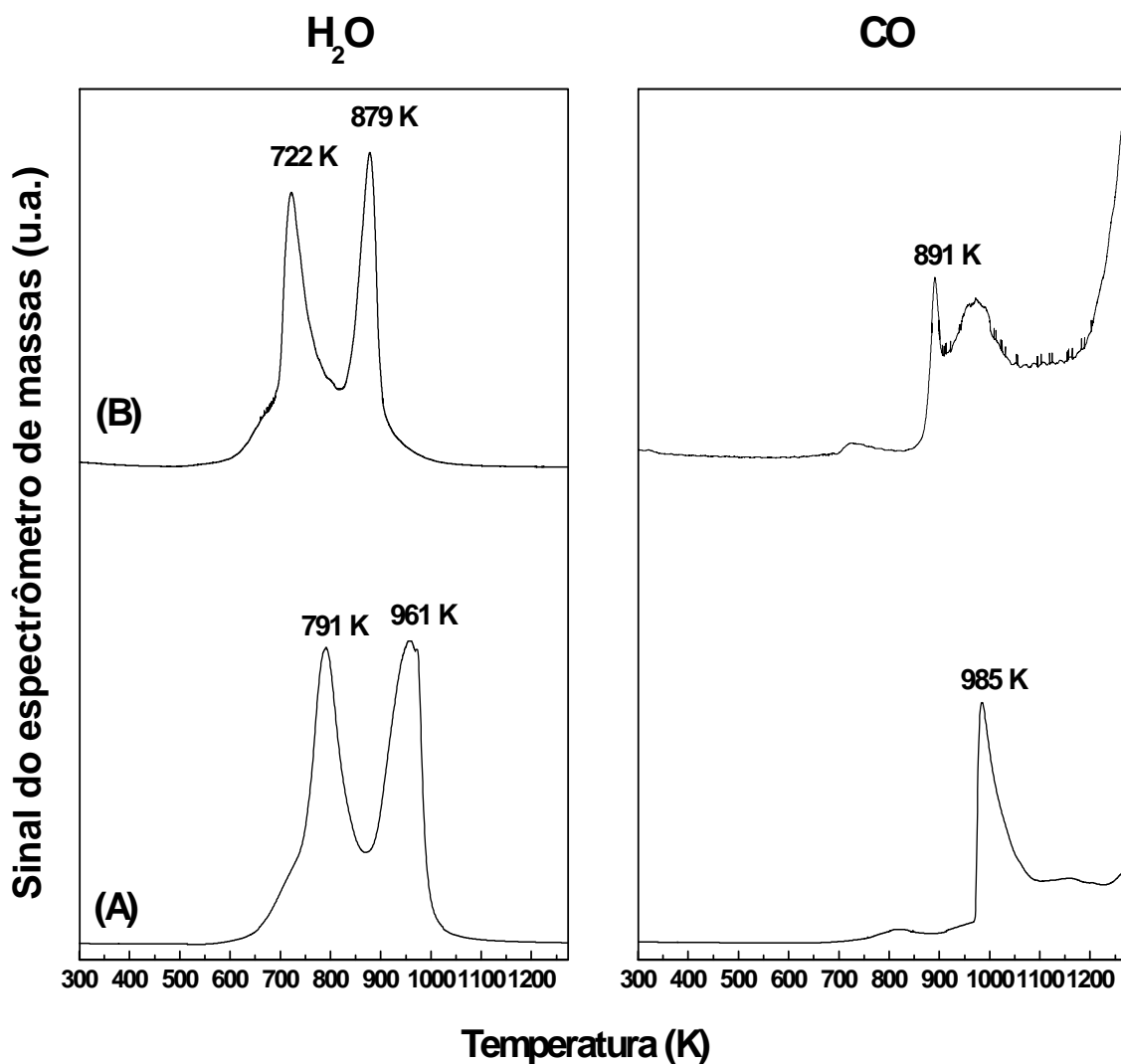


Figura 4.9 – Perfis de formação de H_2O e CO durante o TPC do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ utilizando taxas de aquecimento de 10 K min^{-1} (A) e $2,5 \text{ K min}^{-1}$ (B).

Em semelhança aos casos anteriores observa-se que após 1050 K ocorre um aumento do sinal do CO que está associado à formação de eteno, como comentado anteriormente, e tal fato pode ser verificado pelo aumento simultâneo do sinal do íon $m/z = 27$ apresentado na Figura 4.7-C.

Os perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante o TPC das amostras MoO₃/Al₂O₃, MoO₃/SiO₂ e MoO₃/HZSM-5 mostram, em todos os casos, que a utilização de menores taxas de aquecimento permite que os processos de redução e carburação ocorram em temperaturas inferiores, o que está de acordo com a literatura (BHATIA *et al.*, 1990; HANIF *et al.*, 2002).

Diversos estudos (LEE *et al.*, 1987; TEIXEIRA DA SILVA *et al.*, 1996; TEIXEIRA DA SILVA *et al.*, 1998) sugerem a utilização da temperatura do máximo de formação de CO como sendo a temperatura de síntese. No caso específico da síntese do β-Mo₂C a temperatura do máximo está em 923 K e a sua utilização apresenta a vantagem de se estar numa temperatura inferior à de onde ocorre a decomposição termodinâmica do metano e, dessa forma, não se contamina a superfície do carvão com carbono pirolítico. Assim, a síntese apresenta uma região onde a temperatura é elevada linearmente até um valor final desejado e uma outra isotérmica, até que o processo de carburação se encerre, o que é determinado pelo retorno à linha de base do sinal do íon m/z = 28 (CO).

Portanto, em função dos perfis de TPC apresentados nas Figuras 4.6, 4.8 e 4.9 adotou-se 923 K como temperatura de síntese e taxa de aquecimento igual a 2,5 K min⁻¹.

4.2.2 Síntese do β-Mo₂C nas formas mássica e suportada

Os perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante a síntese dos catalisadores nas formas mássica e suportada, quando se empregou 923 K como temperatura final de síntese, são apresentados na Figura 4.10. Observa-se em todos os casos estudados, que a manutenção da temperatura final por um período de duas horas foi suficiente para que ocorresse o retorno do sinal à linha de base, indicando assim o encerramento da reação de carburação.

Um fato que fica bem evidente é que durante a obtenção dos catalisadores β-Mo₂C/Al₂O₃, β-Mo₂C/SiO₂ e β-Mo₂C/HZSM-5 os perfis de formação de água são distintos, o que possibilita inferir que seja devido aos diferentes tipos de interações do MoO₃ com cada suporte.

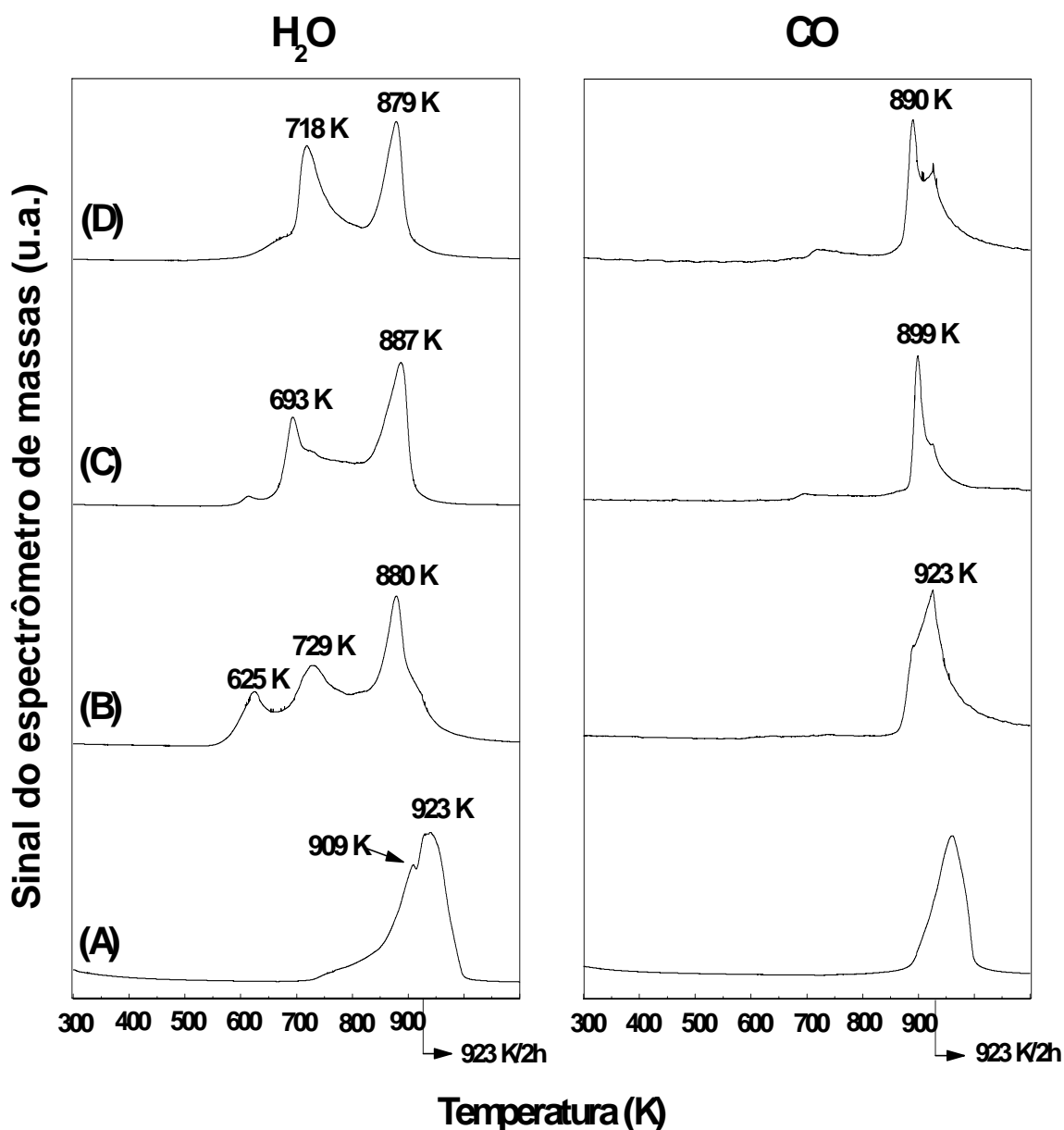


Figura 4.10 – Perfis de formação de H₂O e CO durante a síntese dos catalisadores β -Mo₂C (A), β -Mo₂C/Al₂O₃ (B), β -Mo₂C/SiO₂ (C) e β -Mo₂C/HZSM-5 (D) a 923 K / 2 h.

Os sinais da água representam a etapa de redução do Mo⁺⁶ a Mo⁺⁴. Já os sinais do monóxido de carbono representam a segunda etapa onde ocorre a reação de carburização e se obtém, efetivamente, o β -Mo₂C, estando de acordo com os resultados obtidos nos estudos que empregaram 1273 K como temperatura final de carburização.

No perfil de formação de água durante a síntese do β -Mo₂C na forma mássica observam-se dois picos com máximos a 909 K e a 923 K, respectivamente. A formação do primeiro pico é referente à redução do MoO₃ a MoO₂ e, o segundo, é acompanhado pela formação de CO indicando que as reações de redução e

carburação ocorrem de forma simultânea. É nessa etapa que há a formação do β -Mo₂C (MoO₂ → β -Mo₂C) (LEE *et al.*, 1987; OYAMA, 1992).

Como não poderia deixar de ser, os perfis de formação de H₂O e CO para os carbetos suportados e onde se empregou 923 K como temperatura final de síntese são exatamente iguais aos anteriormente apresentados nas sínteses que empregaram 1273 K como temperatura final. Porém, na menor temperatura de carburação o aumento acentuado do sinal do íon $m/z = 28$ (CO) devido à formação de C₂H₄ não é observado.

4.2.3 Caracterização

4.2.3.1 Fisissorção de N₂

Os carbetos de metais de transição são materiais que possuem alta afinidade por oxigênio e se após a sua síntese são expostos à atmosfera reagem com o O₂ conduzindo à formação de chama. Quando de fato isso acontece, o carbeto é destruído havendo a formação de óxidos.

Por ser um material de natureza pirofórica, anteriormente à retirada do reator, o carbeto necessita ser passivado com uma corrente de 0,5% (v/v) O₂/He a uma vazão volumétrica moderada no valor de 30 mL min⁻¹ por um período de 12 horas à temperatura ambiente. A baixa concentração de oxigênio é indispensável para garantir apenas uma oxidação superficial do material, permitindo que o mesmo possa ser removido do reator e manuseado ao ambiente durante o armazenamento e caracterizações posteriores.

A determinação da área específica do carbeto mássico na forma passivada, realizada no equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, forneceu um valor baixo ($S_g = 26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) quando comparado àqueles comumente reportados na literatura que são, no mínimo, três vezes superiores ao obtido (LEE *et al.*, 1987).

Espera-se que durante o processo de passivação haja a formação de uma camada de oxigênio molecular na superfície do carbeto a fim de impedir que outras moléculas de oxigênio se difundam para o interior do sólido evitando uma oxidação total (“bulk”). Entretanto, o que provavelmente ocorre é a formação superficial de uma

camada oxidada (MoO_x), como sugere a representação esquemática da Figura 4.11. Desta maneira, após síntese o material pode ser manipulado na atmosfera sem que ocorra a formação de chama.

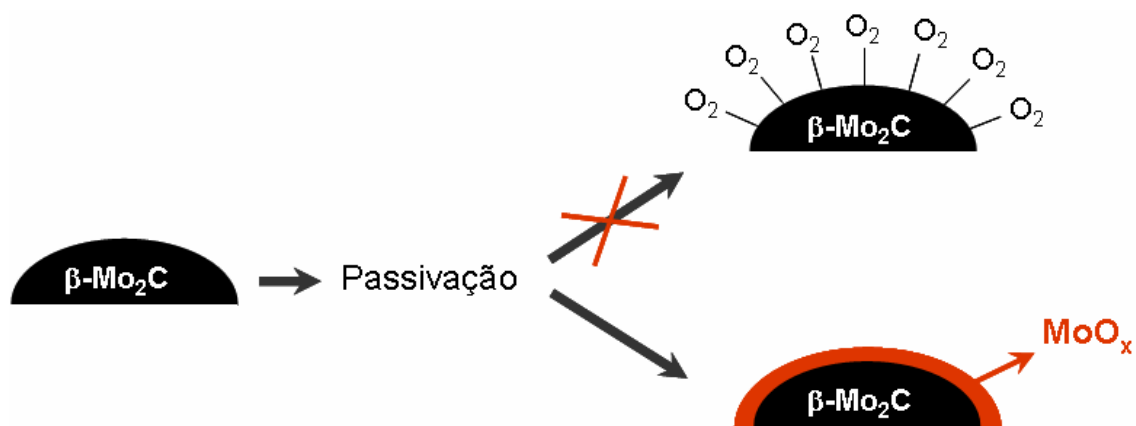


Figura 4.11 – Representação esquemática da superfície do carbeto após o processo de passivação.

A possível formação dessa camada de óxido superficial poderia então explicar o baixo valor de área específica do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ passivado. Diante disso, a alternativa encontrada foi medir *in situ* tanto a área específica do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico quanto a do suportado.

É importante ressaltar que durante a síntese do carbeto mássico ocorre a formação de um filme metálico de molibdênio nas paredes do reator de quartzo devido à sublimação do MoO_3 , o qual só é removido com água régia (Figura 4.12). Essa formação de filme metálico não é observada para o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ suportado, provavelmente devido às interações existentes entre o MoO_3 e os suportes.

Como o reator utilizado na unidade de avaliação catalítica é de aço, seria inviável sintetizar o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ diretamente nesse reator, pois haveria a formação do filme metálico no seu interior contaminando-o de forma irreversível já que o tratamento com água régia seria um procedimento impraticável. Sendo assim, surgiu a hipótese de que se o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ fosse passivado, retirado do microreator de quartzo, carregado no reator de aço e recarburado, talvez não houvesse a formação de tal filme metálico, pois a quantidade de óxidos MoO_x formada na superfície do carbeto durante o processo de passivação não seria suficiente para que isso ocorresse. Essa hipótese foi confirmada pela realização, no microreator de quartzo, de uma seqüência de carburação,

passivação, retirada do material do reator, limpeza do reator, nova carburação. Após a segunda carburação não se observou a formação de filme metálico. Com isso, para a avaliação catalítica adotou-se esse procedimento: o β -Mo₂C foi sintetizado e passivado na unidade descrita na seção 3.2.1 e recarburado *in situ* na unidade de avaliação catalítica descrita na seção 3.2.4.

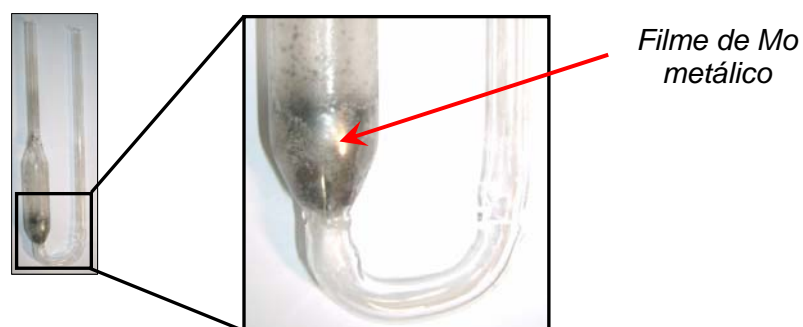


Figura 4.12 – Filme de molibdênio metálico formado no reator de quartzo após a síntese do β -Mo₂C.

Na Tabela 4.3 encontram-se os valores de área específica obtidos para cada material, imediatamente após sua síntese.

Tabela 4.3: Valores de área específica determinados *in situ* para os catalisadores sintetizados por TPC.

Materiais	Sg (m²/g)
β -Mo ₂ C	94
β -Mo ₂ C após passivação	23
β -Mo ₂ C após recarburação	85
β -Mo ₂ C/SiO ₂	220
β -Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	224
β -Mo ₂ C/HZSM-5	300

Observa-se na Tabela 4.3 que ao se determinar a área específica *in situ* do β -Mo₂C, o valor obtido é quatro vezes maior do que o valor da área específica do mesmo material após ser submetido ao processo de passivação (26 m² g⁻¹). Esse resultado confirma a hipótese de que o processo de passivação causa uma redução no valor da área específica do carbeto devido à formação de espécies MoO_x superficiais.

Após a determinação da área específica do catalisador passivado, o mesmo foi submetido ao processo de recarburização, utilizando as mesmas condições de síntese descritas na seção 3.2.2 e, ao final do processo, o material teve sua área específica medida. O valor encontrado foi próximo ao obtido quando se determinou a área específica do carbeto antes da etapa de passivação.

Esse resultado confirma a hipótese de que o processo de passivação conduz a um decréscimo da área específica dos carbetos. Conclui-se, também, que espécies óxidas (MoO_x) formadas na superfície do catalisador durante a passivação, podem ser recarburadas permitindo a recuperação do valor de área específica original.

Pode ser verificado ainda, na Tabela 4.3, que os valores de área específica encontrados para os catalisadores β -Mo₂C/SiO₂, β -Mo₂C/Al₂O₃ e β -Mo₂C/HZSM-5, ao se comparar àqueles encontrados para os óxidos precursores, apresentados na Tabela 4.1, sofreram um aumento de cerca de 75 m² g⁻¹, que pode ser atribuído à formação do β -Mo₂C a partir do teor de 20% MoO₃ em cada suporte.

4.2.3.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os catalisadores na sua forma passivada foram analisados por difratometria de raios-X com o intuito de verificar e confirmar a formação da fase carbeto. Como já discutido, esses materiais são pirofóricos e por isso precisam ser passivados após sua síntese.

A Figura 4.13 mostra os difratogramas obtidos para cada catalisador, onde se observa que o material proveniente da carburação do MoO₃ apresentou somente difrações características do β -Mo₂C, com célula unitária hexagonal e grupo espacial *P63/mmc* com pico de maior intensidade relativa (*I* = 100%) em $2\theta = 39,39^\circ$ referente ao plano (1 0 1), confirmando que as condições de síntese empregadas foram

satisfatórias. No caso das amostras suportadas observa-se que há, além das difrações características do β -Mo₂C, a presença das difrações referentes a cada um dos suportes.

O tamanho de cristalito do β -Mo₂C, referente ao plano (1 0 1), foi calculado empregando-se a equação de Scherrer tendo-se encontrado valores iguais a 18 nm (\pm 3), 16 nm (\pm 2), 17 nm (\pm 3) e 18 nm (\pm 2) para β -Mo₂C mássico, β -Mo₂C/Al₂O₃, β -Mo₂C/SiO₂ e β -Mo₂C/HZSM-5, respectivamente. A observação de que o tamanho de cristalito do β -Mo₂C é praticamente o mesmo para todas as amostras provavelmente está relacionada ao fato de que todas as amostras foram sintetizadas empregando-se a mesma temperatura final de carburação.

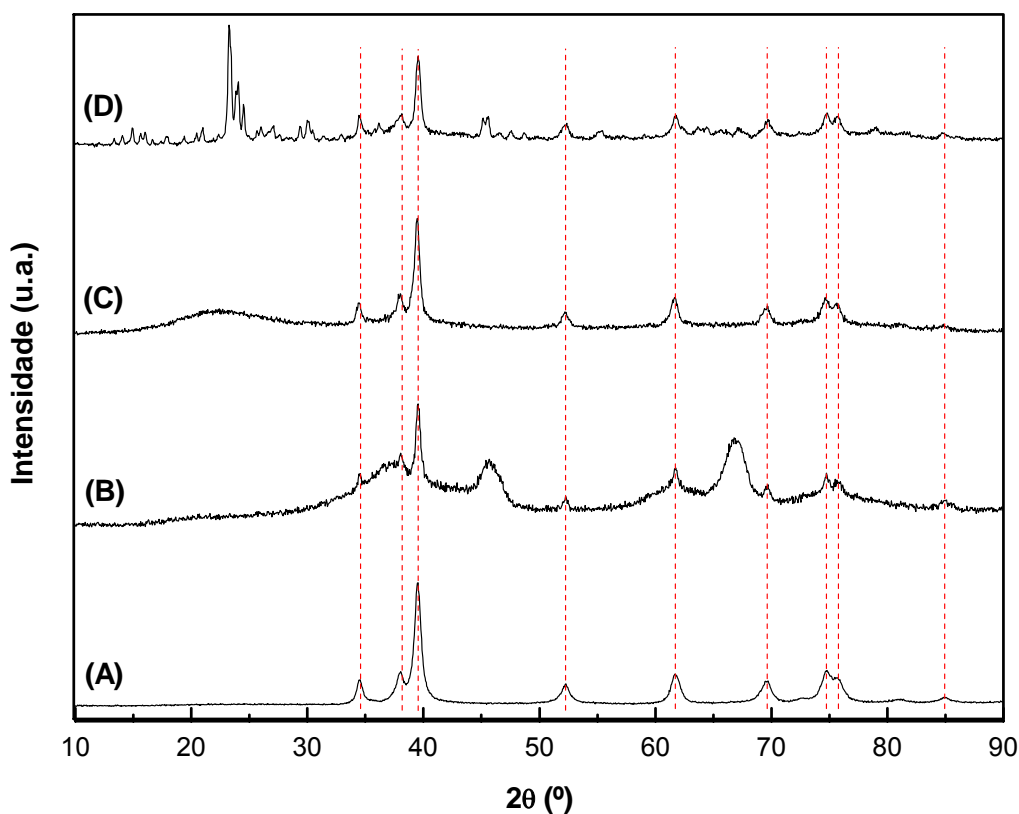


Figura 4.13 – Difrátogramas das amostras β -Mo₂C (JCPDS35-0787) (A), β -Mo₂C/Al₂O₃ (B), β -Mo₂C/SiO₂ (C) e β -Mo₂C/HZSM-5 (D).

4.2.3.3 Quimissorção de CO

Para realizar a quantificação do número de sítios ativos de cada catalisador, os mesmos tiveram de ser sintetizados *in situ*, pois como dito anteriormente, a etapa de

passivação conduz à oxidação da superfície, conseqüentemente, levando a uma diminuição do número de sítios disponíveis à quimissorção.

Os sítios ativos dos carbetos de metais de transição são geralmente dosados por quimissorção de CO. A quantificação dos sítios por quimissorção de H₂ não é recomendada, pois nesses materiais ocorre o fenômeno de derramamento de hidrogênio (“*hydrogen spillover*”) e, portanto, nesse caso o consumo de hidrogênio medido é superior ao valor real. Para os carbetos, assume-se que o monóxido de carbono sofre adsorção linear, ou seja, uma molécula de CO é adsorvida por sítio ativo (NAGAI *et al.*, 2000).

A Tabela 4.4 apresenta os valores de quimissorção de CO para todos os catalisadores.

Tabela 4.4: Valores de quimissorção de CO determinados *in situ* para os catalisadores sintetizados por TPC.

Materiais	μmol CO adsorvido / g β-Mo₂C
β-Mo ₂ C	62
β-Mo ₂ C após recarburacão	145
β-Mo ₂ C/SiO ₂	175
β-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	250
β-Mo ₂ C/HZSM-5	380

A Tabela 4.4 mostra que a quantidade de CO quimissorvido no β-Mo₂C foi de 62 μmol / g de β-Mo₂C, valor razoável considerando que o material é mássico. Um fato que chama a atenção é que após a recarburacão o valor da quimissorção de CO foi maior que o dobro (145 μmol / g de β-Mo₂C) ao se comparar com o catalisador somente após a carburacão. O que pode explicar tal fato é que as espécies MoO_x formadas na superfície do carbeto durante o processo de passivação sofrem uma recarburacão conduzindo a β-Mo₂C com uma maior densidade de sítios.

Em relação ao carvão suportado, ao se compararem as quantidades de CO quimissorvido nos catalisadores $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$, verifica-se que foram bastante diferentes entre si indicando que a densidade de sítios do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ variou em função do suporte empregado.

4.2.3.4 Dessorção de CO à temperatura programada (TPD de CO)

A fim de verificar se havia nos catalisadores a existência de sítios de diferentes naturezas/forças a técnica de TPD de CO foi empregada. A Figura 4.14 apresenta uma comparação dos perfis de formação de CO e CO_2 obtidos durante o TPD de CO das amostras $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$.

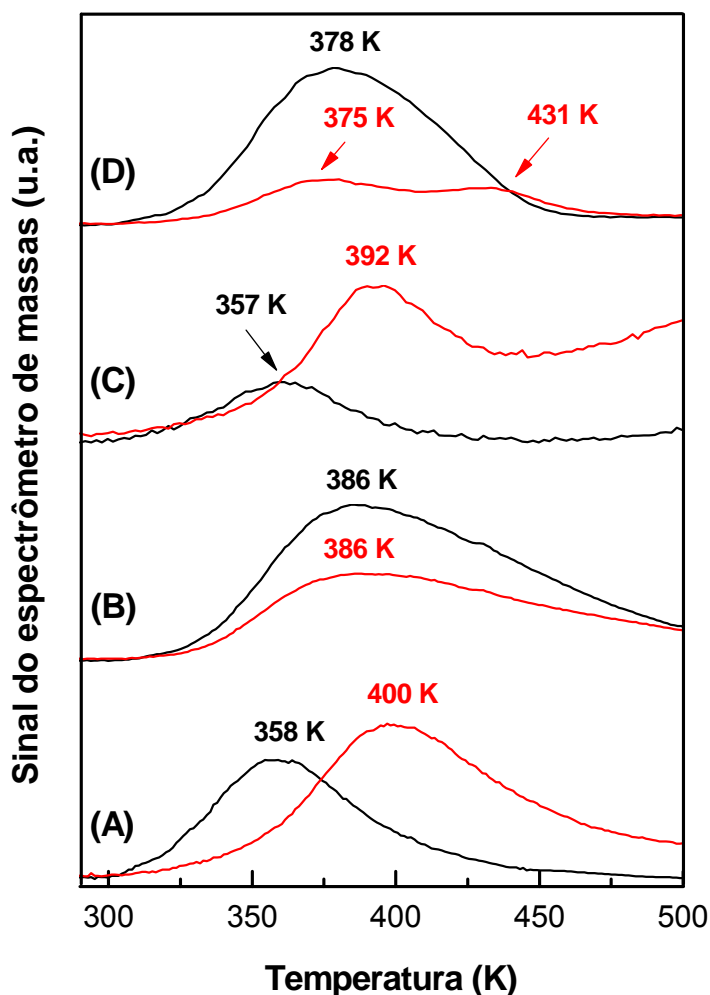


Figura 4.14 – Comparação entre os perfis de formação de CO (linha preta) e CO_2 (linha vermelha) durante o TPD de CO das amostras $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (A), $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B), $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ (C) e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ (D).

Analisando a Figura 4.14, observa-se nitidamente que dependendo do suporte a natureza e força dos sítios são diferentes, já que a temperatura do máximo de dessorção varia. Nota-se, em todos os casos, que além da dessorção de CO, ocorre a formação de CO₂. A formação do dióxido de carbono pode ser atribuída à reação de desproporcionamento do CO ($2 \text{ CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$), a reação de Boudouart. Ao se compararem os catalisadores $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico (Figura 4.14-A) e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ (Figura 4.14-C), verifica-se que os máximos dos picos de dessorção de CO ocorrem a temperaturas praticamente iguais, o mesmo acontece durante a formação de CO₂. Porém, para o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$, a formação de CO₂ é bem superior a do CO. Para o catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.14-B), os máximos dos picos de dessorção de CO e formação de CO₂ ocorrem à mesma temperatura. Já para a amostra $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ (Figura 4.14-D), a formação de CO₂ é muito pequena quando comparada aos outros catalisadores. Tal perfil de formação é caracterizado pela ocorrência de dois picos a 375 e 431 K. Além disso, pode-se observar que o máximo de dessorção de CO ocorre praticamente à mesma temperatura de formação do primeiro pico de CO₂.

Diante disso, pode-se inferir que embora os difratogramas tenham mostrado que em todos os casos tem-se o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, os sítios não são exatamente os mesmos, o que corrobora a influência do suporte quanto à existência de sítios de diferentes naturezas/forças.

4.3 Avaliação Catalítica

Anteriormente à avaliação, cada catalisador foi sintetizado *in situ* utilizando as condições descritas na seção 3.2.2. No caso do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico este foi sintetizado *ex situ*, passivado, carregado no reator e então recarburado devido ao problema de formação de filme metálico discutido na seção anterior.

Além da avaliação dos catalisadores foram realizados testes em branco com cada um dos suportes e com esferas de vidro a fim de verificar a extensão do efeito térmico e catalítico sobre a transformação das moléculas de triglicerídeos. Verificou-se, durante os testes em branco, que aproximadamente 5% (v/v) da corrente efluente do reator era em fase gasosa.

A Figura 4.15 mostra os resultados de conversão do óleo de girassol em função do tempo para os testes em branco e pode-se observar que ao se utilizar esferas de vidro, SiO_2 e Al_2O_3 , a conversão ficou na faixa de 60 a 75%, e quando se utilizou HZSM-5 esses valores variaram de 95 para 90%, ao longo de 7,0 horas de reação. Os valores de conversão encontrados para Al_2O_3 e SiO_2 são muito semelhantes ao das esferas de vidro, indicando que nas condições empregadas ocorreu o craqueamento térmico do óleo de girassol (as variações observadas estão associadas a pequenas alterações no valor da pressão do sistema durante a reação). Os elevados valores de conversão alcançados no teste com HZSM-5 podem estar associados à maior acidez desse material, pois de acordo com a literatura, a utilização de materiais ácidos favorece o craqueamento das moléculas de triglicerídeos (KATIKANENI *et al.*, 1996; DANDIK *et al.*, 1998a; TWAIQ *et al.*, 1999).

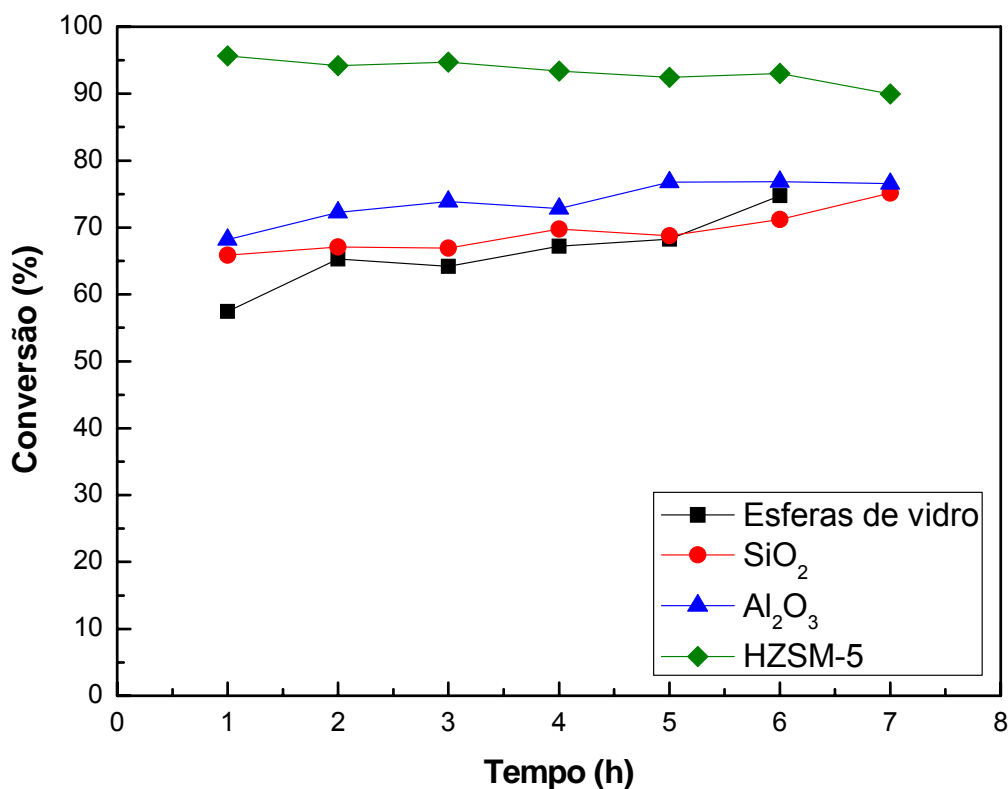


Figura 4.15 – Conversão do óleo de girassol em função do tempo durante os testes em branco com a utilização de esferas de vidro e com os suportes SiO_2 , Al_2O_3 e HZSM-5. Condições: $T = 633 \text{ K}$; $P = 50 \text{ bar}$; $\text{LHSV} = 5 \text{ h}^{-1}$.

Como é sabido, a transformação térmica não catalítica de triglicerídeos ocorre via dois mecanismos, a eliminação de hidrogênio β que conduz à formação de um ácido graxo ou a transferência de hidrogênio γ que resulta na formação de um alceno

linear contendo dois átomos de carbono a menos em relação à cadeia original. Quando se analisa a Figura 4.16 percebe-se, de imediato, que independentemente do material empregado nos brancos a distribuição dos produtos líquidos de reação é bastante semelhante após estabilização do sistema ($t_{\text{Reação}} > 6 \text{ h}$), indicando que as transformações ocorridas foram essencialmente de natureza térmica. Com efeito, levando em consideração que as esferas de vidro não apresentam propriedades catalíticas, a comparação da seletividade dos produtos de reação obtidos no teste em branco desse material com a seletividade obtida para os demais materiais permite concluir que as pequenas diferenças observadas estão mais relacionadas a erros experimentais de medida do que a alguma ação catalítica em si.

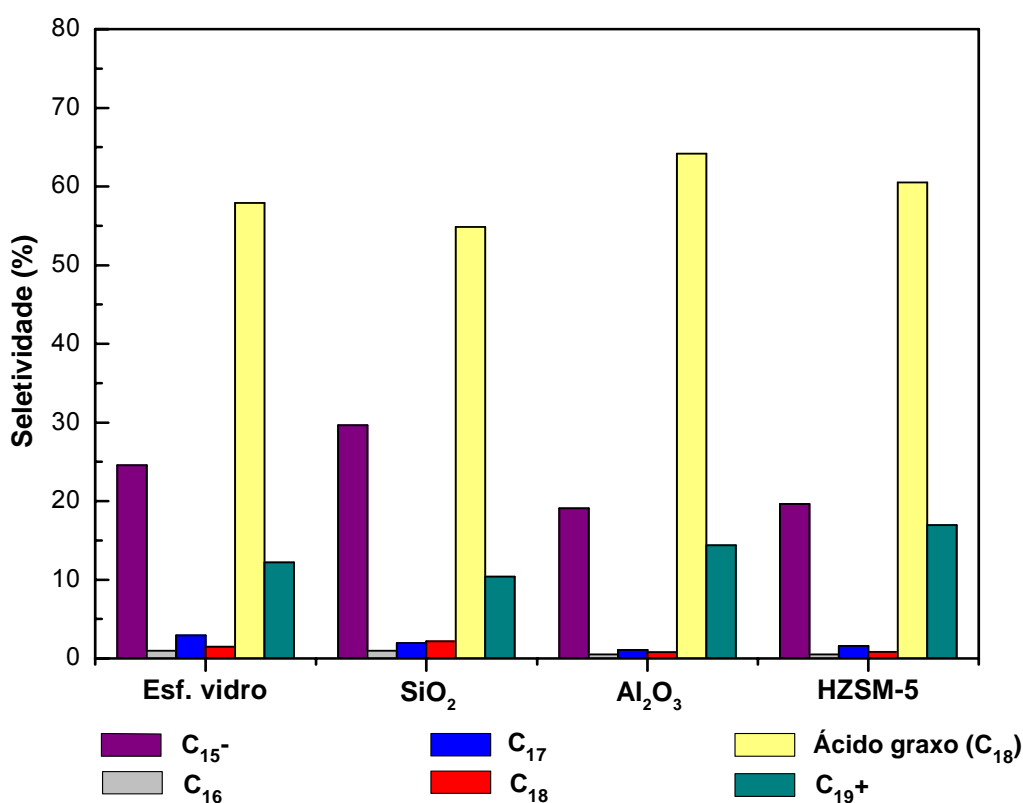


Figura 4.16 – Seletividade dos produtos obtidos em fase líquida durante os testes em branco com a utilização de esferas de vidro e com os suportes SiO₂, Al₂O₃ e HZSM-5.

A hipótese de que um fenômeno puramente térmico esteja ocorrendo na transformação do triglicerídeo é confirmada quando se analisam os valores de seletividade dos produtos gasosos obtidos nos testes em branco. De fato, a Figura 4.17 mostra que, com exceção da zeólita, os outros materiais apresentam seletividades muito parecidas. O fato da HZSM-5 ter apresentado uma alta

seletividade à formação de propano, muito provavelmente está associado ao seu sistema de poros peculiar.

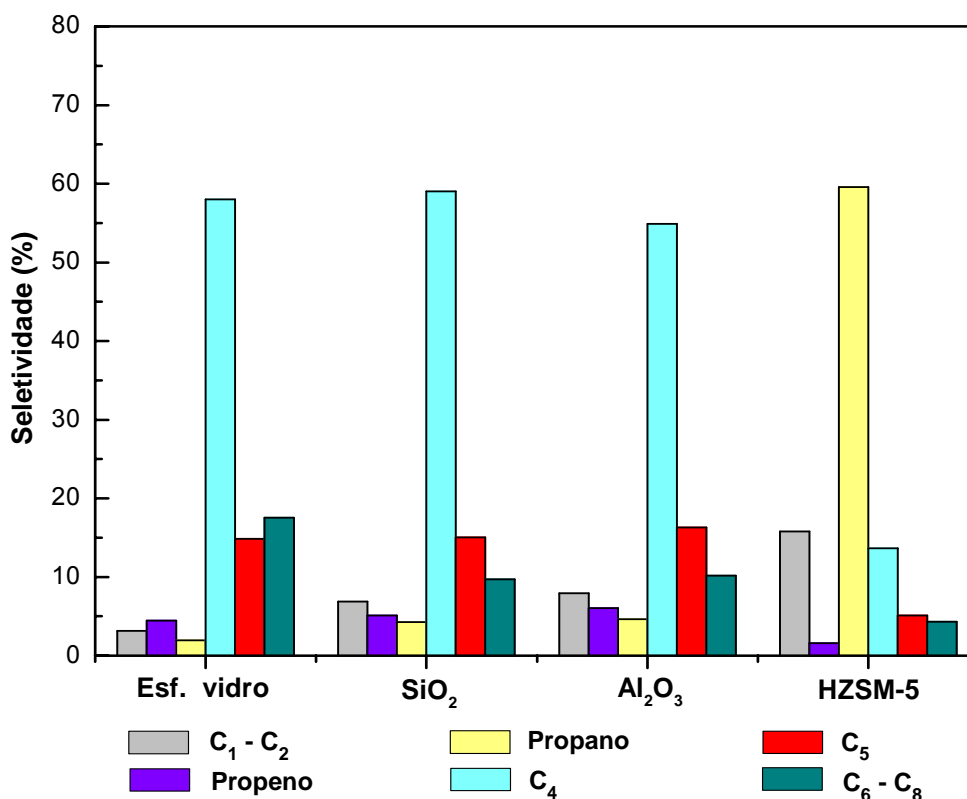


Figura 4.17 – Seletividade aos produtos obtidos em fase gasosa durante os testes em branco com a utilização de esferas de vidro e com os suportes SiO₂, Al₂O₃ e HZSM-5.

A análise detalhada das seletividades a produtos líquidos, apresentada para o branco empregando esferas de vidro, revela que a maior parte dos produtos formados no craqueamento primário é constituída por ácidos graxos contendo 18 átomos de carbono, o ácido esteárico.

Em seguida, os compostos referenciados como C₁₅- (aqueles contendo entre 10 e 15 átomos de carbono) apresentam uma seletividade em torno de 25% e podem estar associados ou ao craqueamento secundário de parte dos ácidos graxos ou ao craqueamento secundário seqüencial de outros produtos formados no craqueamento primário, conforme será discutido a seguir.

Compostos contendo 16, 17 e 18 átomos de carbono representam menos de 5% do total de produtos líquidos formados, o que pode ser explicado considerando-se ou que não são formados no craqueamento primário ou que, se formados, sofrem

craqueamento secundário seqüencial formando os compostos agrupados em C₁₅-. Entretanto, a hipótese de craqueamento seqüencial nas condições de reação empregadas é bastante improvável.

Finalmente, a análise das seletividades apresentadas pelas esferas de vidro revela que cerca de 10% dos produtos formados apresentam mais do que 19 átomos de carbono na sua cadeia. A obtenção desses produtos pode estar associada à formação de espécies diméricas, a mono ou diglicerídeos, ou a produtos resultantes da reação térmica de contaminantes presentes no óleo de girassol (conservantes, estabilizantes).

Desde que as seletividades de todos os materiais empregados nos testes em branco são praticamente semelhantes, a discussão geral feita a seguir é válida para todos os casos.

Como os resultados de seletividade dos produtos líquidos não deixam dúvidas de que a transformação do óleo de girassol ocorre por um fenômeno puramente térmico, resta então determinar se o craqueamento ocorre via mecanismo da eliminação de hidrogênio β , via transferência de hidrogênio γ ou se os dois mecanismos estão ocorrendo simultaneamente.

Ao estudarem a pirólise do óleo de canola empregando alumina, VONGHIA *et al* (1995) observaram que enquanto o craqueamento primário via eliminação de hidrogênio β conduz à formação de ácidos graxos, a transferência de hidrogênio γ conduz à formação de alcenos contendo dois átomos de carbono a menos na cadeia, conforme apresentado na Figura 4.18.

Como as cadeias laterais dos triglicerídeos que compõem o óleo de girassol são constituídas na sua grande maioria por ácidos de 18 átomos de carbono (ver Tabela 2.2), caso o craqueamento primário estivesse ocorrendo via transferência de hidrogênio γ , então elevadas seletividades a hidrocarbonetos contendo 16 átomos de carbono teriam de ter sido observadas. Não é o que mostra a Figura 4.16, o que poderia descartar a ocorrência desse mecanismo. Entretanto, o mesmo poderia estar ocorrendo e os compostos contendo 16 átomos de carbono poderiam estar sofrendo craqueamento secundário, formando os compostos C₁₅-. No entanto, se o mecanismo principal do craqueamento primário fosse a transferência de hidrogênio γ então

elevadas seletividades a compostos C₁₆ ou a compostos C₁₅- teriam de ter sido observadas, o que não é o caso.

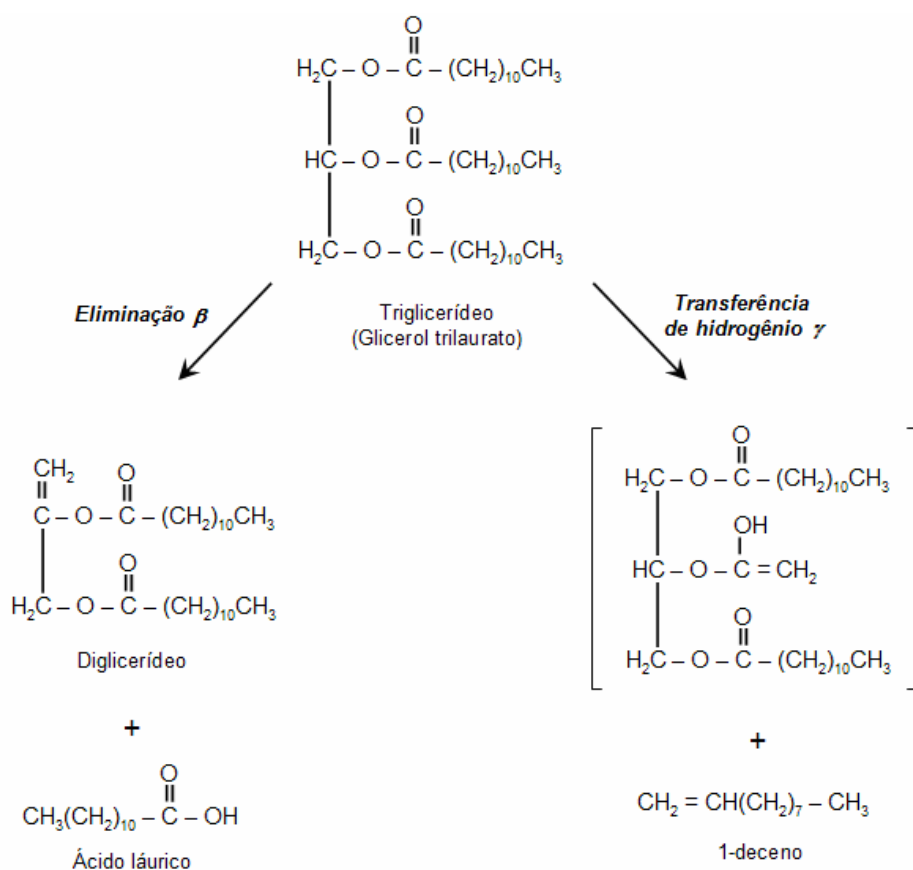


Figura 4.18 – Produtos primários obtidos na pirólise de um triglicerídeo via eliminação β ou transferência de hidrogênio γ (*Adaptado de VONGHIA et al, 1995*).

Por outro lado, a ocorrência em larga extensão do mecanismo de eliminação do hidrogênio β explicaria os elevados valores de seletividade a ácido esteárico obtidos.

Se for suposto que o craqueamento primário do óleo de girassol nos testes em branco estivesse ocorrendo somente via eliminação de hidrogênio β , então a formação dos produtos C₁₅- poderia ser explicada levando-se em consideração que estes seriam formados por reações de craqueamento secundário dos ácidos graxos formados na primeira etapa. Dessa forma, a Figura 4.19 apresenta, esquematicamente, a rota de reação geral para o craqueamento térmico do óleo de girassol.

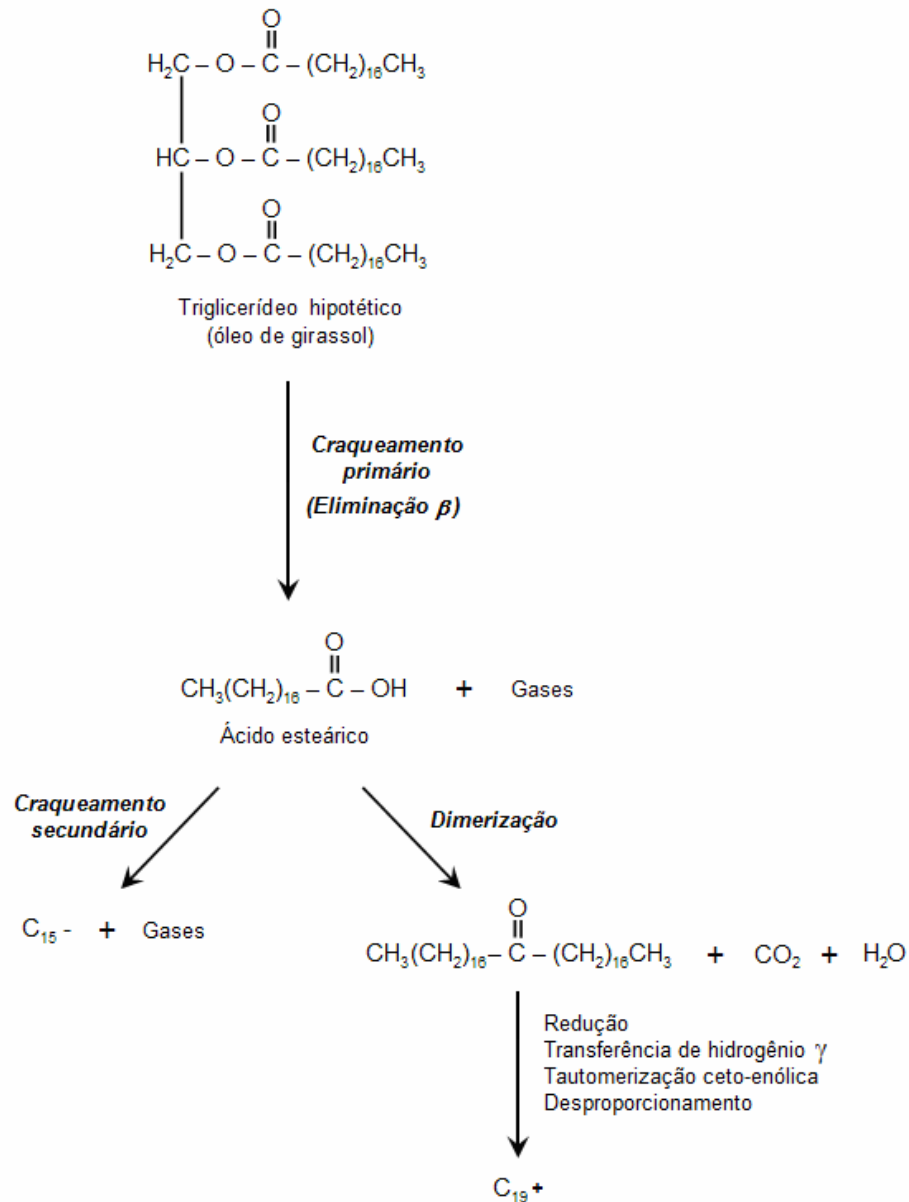


Figura 4.19 – Rota de reação geral para o craqueamento térmico do óleo de girassol.

Contudo, a confirmação da rota proposta só poderia ser feita após a identificação de todos os produtos de reação.

Na Figura 4.20 são apresentadas as curvas de conversão do óleo de girassol em função do tempo de reação para todos os catalisadores. Como base de comparação foi empregado o mesmo número de sítios ativos. E, da mesma forma que nos testes em branco (Figura 4.15), elevados valores de conversão foram obtidos.

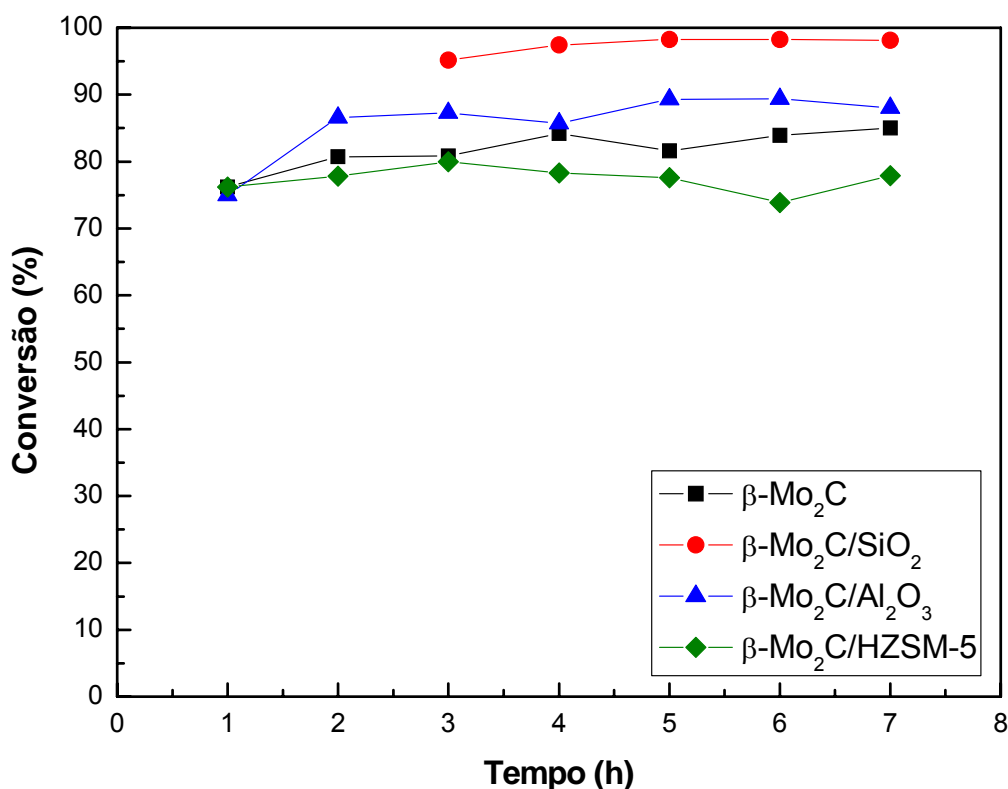


Figura 4.20 – Conversão do óleo de girassol em função do tempo para a reação de hidrotratamento utilizando $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico, $\beta\text{-Mo}_2\text{C/SiO}_2$, $\beta\text{-Mo}_2\text{C/Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C/HZSM-5}$. Condições: $T = 633\text{ K}$; $P = 50\text{ bar}$; $\text{LHSV} = 5\text{ h}^{-1}$.

É importante notar que a incorporação da fase carbídica aos diferentes suportes conduziu a alterações nos valores de conversão, sendo que os exemplos mais marcantes são os das amostras $\beta\text{-Mo}_2\text{C/SiO}_2$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C/HZSM-5}$: enquanto que no teste em branco empregando-se SiO_2 a conversão ficou na faixa 65-70%, no caso do $\beta\text{-Mo}_2\text{C/SiO}_2$ a conversão aumentou para valores próximos a 100%; já no caso dos testes empregando HZSM-5 e $\beta\text{-Mo}_2\text{C/HZSM-5}$ observou-se um efeito oposto, com a conversão caindo da faixa de 90-95% no teste em branco com HZSM-5 para a faixa de 70-75% com o $\beta\text{-Mo}_2\text{C/HZSM-5}$; finalmente, no caso da Al_2O_3 e $\beta\text{-Mo}_2\text{C/Al}_2\text{O}_3$ os valores de conversão foram praticamente os mesmos.

O $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ apresentou conversões na faixa de 75-80%, bem próximos aos obtidos no teste em branco empregando esferas de vidro, sugerindo que a atividade observada não está relacionada ao carbeto, mas sim aos efeitos térmicos anteriormente discutidos. Uma maneira de se dirimir esta dúvida é analisando de

forma comparativa as seletividades a produtos líquidos e gasosos obtidos no teste em branco e naquele que fez o uso do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, o que é feito nas Figuras 4.21-A e B.

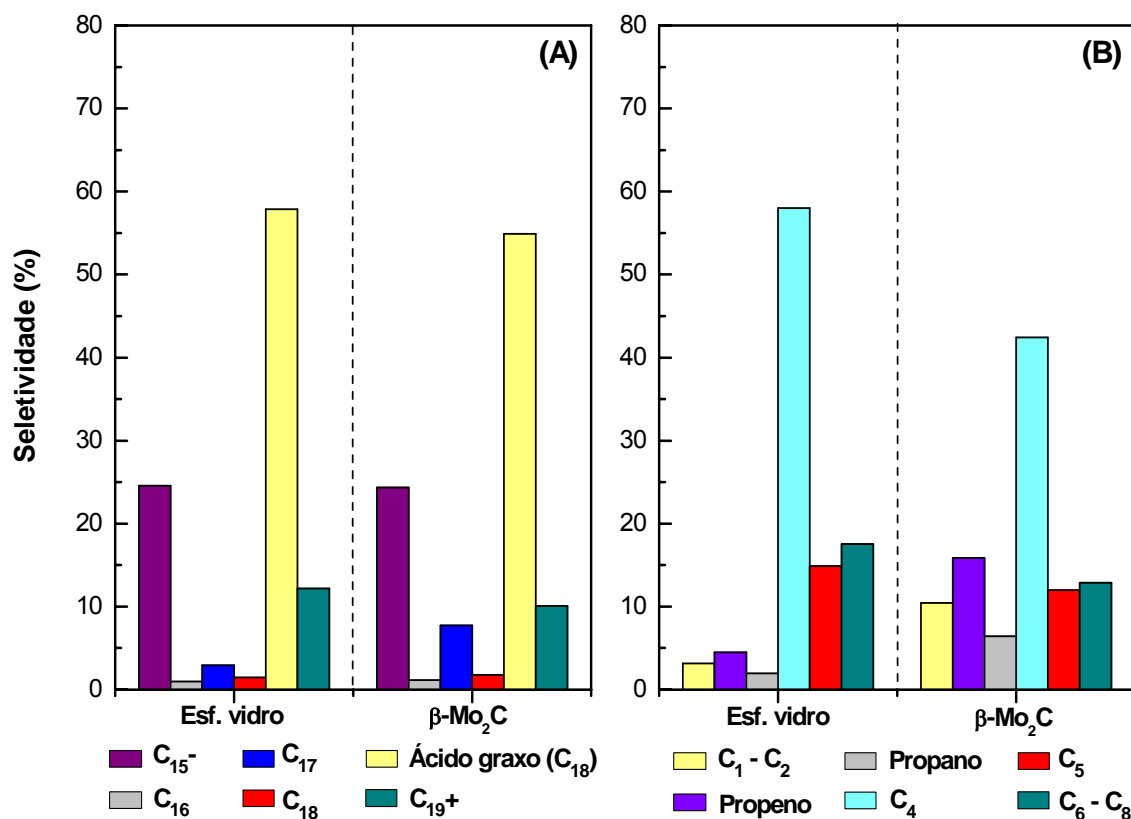
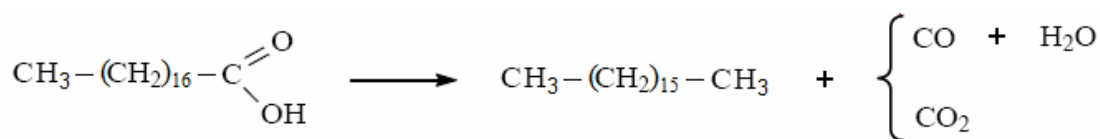


Figura 4.21 – Seletividades dos produtos líquidos (A) e produtos gasosos (B) obtidos na reação de HDT do óleo de girassol empregando esferas de vidro (branco) e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico.

A análise da Figura 4.21-A a princípio confirma a hipótese de que o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ não está apresentando atividade alguma na reação de craqueamento primário do óleo de girassol, já que todos os valores de seletividade são bastante parecidos, com a exceção da seletividade a compostos C_{17} . O aumento da seletividade a C_{17} de 4 para 8% quando se trocam as esferas de vidro por $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, é acompanhado de uma diminuição da seletividade a ácido graxo de 58 para 55%, o que indica que o ácido graxo está sofrendo descarbonilação ou descarboxilação, formando C_{17} segundo:



Com efeito, a hipótese de ocorrência das reações de descarbonilação ou descarboxilação em pequena extensão é confirmada quando se analisa a

seletividade a C₁-C₂ na Figura 4.21-B. Observa-se que, enquanto que nas esferas de vidro a seletividade a esses compostos foi de cerca de 4%, para o β-Mo₂C alcançou 10%, indicando que o CO ou CO₂ formados na descarbonilação/descarboxilação do ácido graxo foram hidrogenados a CH₄.

Entretanto, a observação de que tanto no branco empregando esferas de vidro quanto no teste empregando β-Mo₂C terem-se encontrado conversões nas faixas 75-80% e seletividades a ácido graxo na faixa de 55-58% faz supor que o carbeto mássico não está apresentando atividade catalítica alguma e, portanto, que a reação está ocorrendo em ambos os casos somente por efeitos térmicos. Essa suposição causa estranheza, pois conforme apresentado na revisão da literatura e é de conhecimento geral, carbeto de metais de transição e em particular o de molibdênio apresentam elevadas atividades em uma série de reações.

Assim, a explicação que pode ser dada para justificar o baixo desempenho pelo β-Mo₂C mássico na transformação do ácido esteárico gerado por craqueamento térmico do óleo de girassol só pode estar relacionado à metodologia de síntese empregada. Conforme foi apresentado no capítulo de materiais e métodos, pelo fato de durante a carburação de MoO₃ haver a formação de um filme metálico optou-se por fazer uma síntese alternativa e que consistiu em carburação, passivação e recarburação *in situ*. Apesar dos resultados de quimissorção de CO terem indicado que com tal procedimento de recarburação houve uma recuperação da capacidade quimissorçiva, pode ser que durante a recarburação do β-Mo₂C passivado, anteriormente ao teste de avaliação catalítica, algo tenha ocorrido de modo a não garantir a recarburação completa do carbeto.

Apesar de não ter conduzido a uma modificação dos produtos em fase líquida, o β-Mo₂C mássico produziu uma alteração significativa na distribuição dos produtos em fase gasosa (Figura 4.21-B). Com efeito, enquanto que no teste em branco os principais produtos obtidos em fase gasosa pertenciam à família C₄ (butano, butenos) com cerca de 60% de seletividade, no teste onde o β-Mo₂C foi empregado a seletividade de C₄ diminuiu de aproximadamente 20%, o que foi acompanhado de aumentos das seletividades de C₁-C₂, propeno e propano.

Uma outra hipótese que poderia ser levantada para explicar o baixo desempenho do β-Mo₂C é a de que o material não é, de fato, ativo para a

transformação dos ácidos graxos formados no craqueamento térmico primário de triglicerídeos. No entanto, essa hipótese é imediatamente descartada quando se analisam os resultados de seletividade dos produtos obtidos nas reações onde $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram empregados.

As Figuras 4.22-A e B apresentam e comparam, respectivamente, as seletividades de produtos líquidos e gasosos quando se empregou a SiO_2 (branco) e o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$.

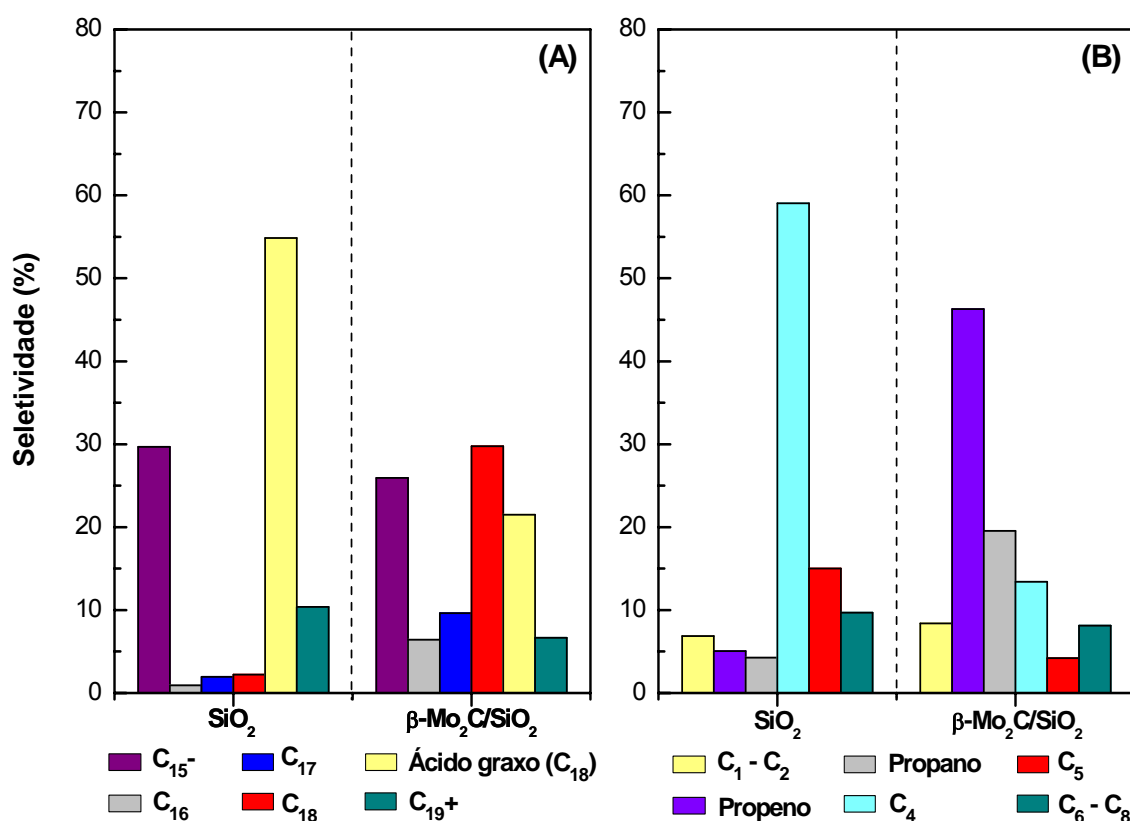
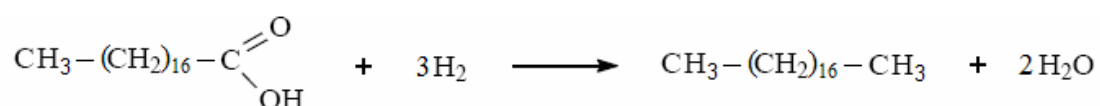


Figura 4.22 – Seletividades dos produtos líquidos (A) e produtos gasosos (B) obtidos na reação de HDT do óleo de girassol empregando SiO_2 (branco) e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$.

A análise da Figura 4.22-A revela, de imediato, que neste teste o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ promoveu a transformação do ácido graxo formado no craqueamento térmico primário do óleo de girassol, sendo evidente o aumento dos compostos C_{18} . Este resultado indica que os ácidos graxos estão, majoritariamente, sendo transformados em produtos C_{18} através da reação de hidrogenação, segundo:



não havendo redução do tamanho da cadeia. Simultaneamente à hidrogenação dos ácidos graxos há, em menor escala, a ocorrência de reações de descarbonilação ou descarboxilação já que a seletividade de compostos C_{17} aumenta, em relação à SiO_2 , de 2 para 10%. O fato da seletividade dos produtos C_{16} aumentar de 1% na SiO_2 para 6% no $\beta-Mo_2C/SiO_2$ sugere que a presença do carbeto suportado em SiO_2 promova reações de transferência de hidrogênio γ , conduzindo à formação de hidrocarbonetos com dois átomos de carbono a menos na cadeia.

Finalmente, é importante observar que pelo fato do catalisador $\beta-Mo_2C/SiO_2$ ter conduzido a uma maior transformação dos ácidos graxos, a seletividade dos produtos resultantes do seu craqueamento (C_{15^-}) e dimerização (C_{19^+}), diminui.

As Figuras 4.23-A e B apresentam as seletividades a produtos líquidos e gasosos obtidos para o catalisador $\beta-Mo_2C/Al_2O_3$ e os comparam com os obtidos no teste onde se empregou a Al_2O_3 pura (branco).

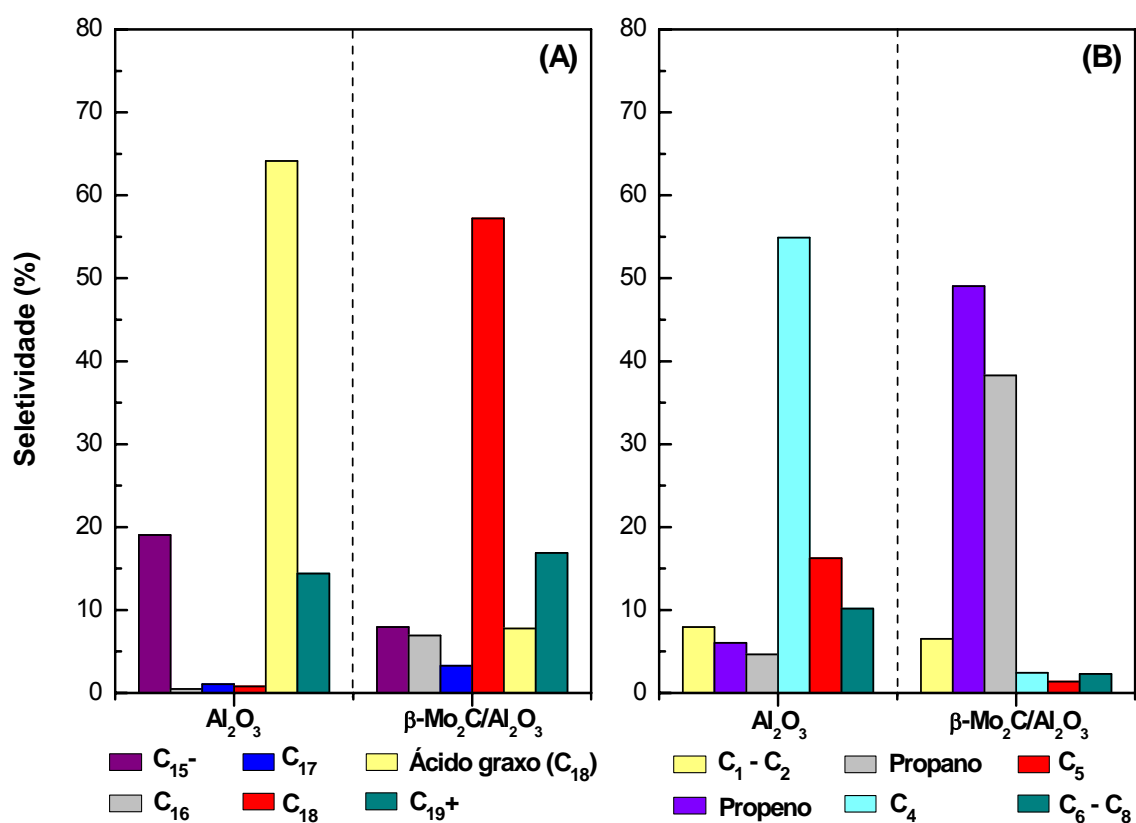


Figura 4.23 – Seletividades dos produtos líquidos (A) e produtos gasosos (B) obtidos na reação de HDT do óleo de girassol empregando Al_2O_3 (branco) e $\beta-Mo_2C/Al_2O_3$.

Neste caso fica bastante evidente que o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de fato promove a transformação dos ácidos graxos formados no craqueamento primário, sendo o produto principal o C_{18} . Com efeito, observa-se que enquanto que a seletividade dos ácidos graxos foi de 65% no branco da alumina, no caso do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi de 5%, significando que mais de 90% dos ácidos formados no craqueamento térmico primário foram convertidos.

Além da acentuada redução no valor de seletividade dos ácidos graxos, o catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ também apresentou uma menor seletividade a produtos C_{15-} , o que vem a confirmar, indiretamente, a hipótese anteriormente levantada de que estes são formados por reações de craqueamento secundário dos ácidos. Como ocorreu uma maior conversão dos ácidos, então menos craqueamento ocorreu e, desta forma, menores valores de seletividade C_{15-} foram obtidos.

Os pequenos valores de seletividade obtidos para compostos C_{16} (6%) e C_{17} (4%) resultantes de reações de transferência de hidrogênio γ e de descarbonilação/descarboxilação revelam que o catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é altamente seletivo à reação de hidrogenação.

Também em fase gasosa, os resultados de seletividade obtidos para o catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ revelam a sua superioridade e seletividade, principalmente quando se considera que o somatório das seletividades de propeno e propano representa 85% de todos os produtos gasosos formados.

As Figuras 4.24-A e B apresentam as seletividades a produtos líquidos e gasosos obtidos quando se empregou o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ como catalisador e as compara com os valores obtidos para a HZSM-5 pura (branco). Surpreendentemente, os valores de seletividade são praticamente os mesmos indicando que a incorporação do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ à HZSM-5 além de ter conduzido a uma queda na conversão do óleo de girassol não promoveu alteração na distribuição dos produtos. Este resultado indica que neste caso não houve participação do carbeto na reação, sendo a reação decorrente somente de efeitos térmicos. Esta afirmação também é confirmada quando se observa que as seletividades dos produtos em fase gasosa obtidas para a HZSM-5 e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ são praticamente as mesmas.

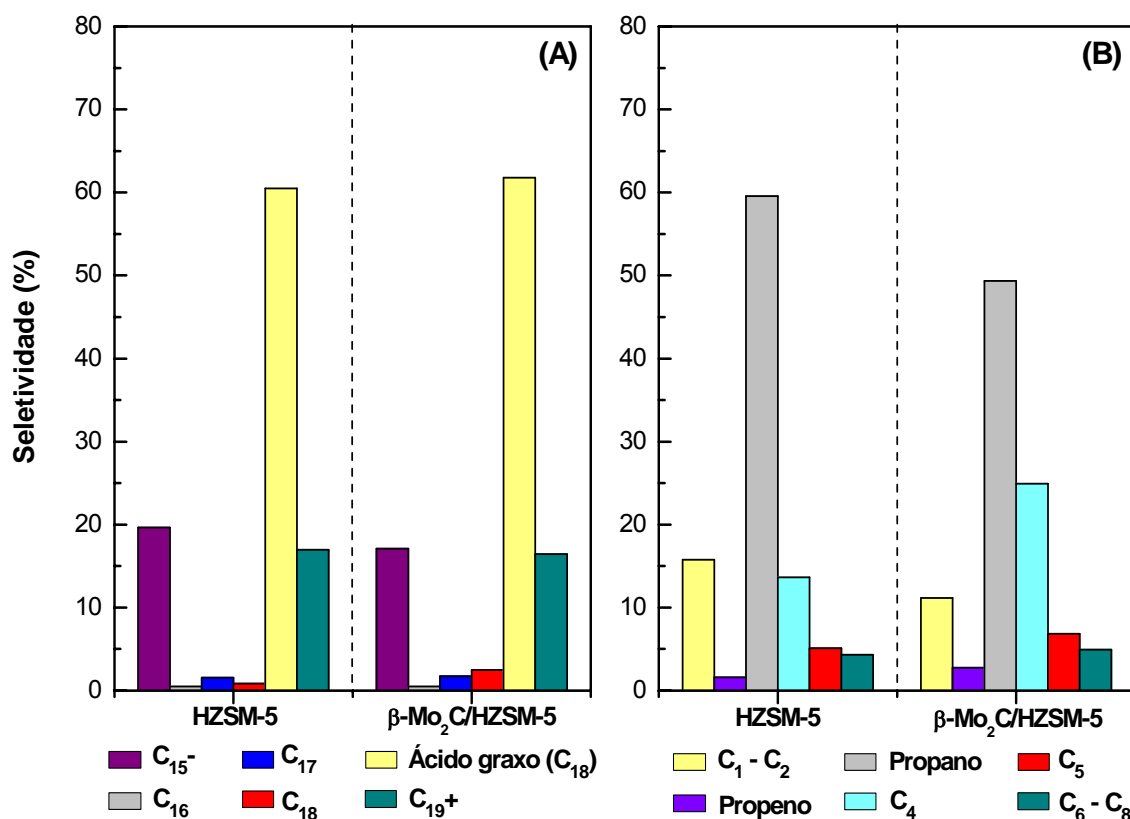


Figura 4.24 – Seletividades dos produtos líquidos (A) e produtos gasosos (B) obtidos na reação de HDT do óleo de girassol empregando HZSM-5 (branco) e β -Mo₂C/HZSM-5. Condições: T = 633 K; P = 50 bar; LHSV = 5 h⁻¹.

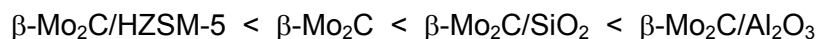
O baixo desempenho apresentado pelo catalisador β -Mo₂C/HZSM-5 pode ser explicado se for suposto que o β -Mo₂C formado, após as etapas de espalhamento térmico do MoO₃ e carburação, esteja disperso. Com efeito, os resultados de caracterização textural já haviam sugerido isto, pois apesar de haver uma queda acentuada no valor de S_g após o espalhamento térmico do MoO₃ (de 320 para 220 m² g⁻¹), após a etapa de carburação há uma recuperação desse valor (de 220 para 300 m² g⁻¹), o que significa que não há, durante ou após a etapa de carburação, o bloqueio e/ou entupimento dos microporos da HZSM-5.

Com efeito, os resultados de quimissorção de CO confirmam que quando suportado na HZSM-5 o β -Mo₂C apresenta uma elevada dispersão.

Uma elevada dispersão do β -Mo₂C na HZSM-5 significa uma extensa migração para o interior dos microporos da zeólita, em posições acessíveis a moléculas sonda como o CO, mas completamente inacessíveis a compostos com 18 átomos de

carbono, como é o caso do ácido esteárico. Assim, a atividade nula na conversão dos ácidos C₁₈ apresentada pelo catalisador β-Mo₂C/HZSM-5 pode estar relacionada à inacessibilidade dos sítios ativos.

Em função dos resultados apresentados e discutidos pode-se então dizer que o padrão de atividade observado na transformação dos produtos do craqueamento térmico primário do óleo de girassol é:



As maiores atividade na conversão de ácidos graxos e seletividade a produtos C₁₈ apresentadas pelo β-Mo₂C/Al₂O₃ em relação ao β-Mo₂C/SiO₂ podem ser explicadas considerando-se os resultados de quimissorção e TPD de CO. Com efeito, o sistema β-Mo₂C/Al₂O₃ apresentou uma maior quimissorção de CO do que o sistema β-Mo₂C/SiO₂, 250 vs 175 μmol de CO / g de β-Mo₂C, respectivamente. Ou seja, a princípio existe um maior número de sítios ativos disponíveis quando a Al₂O₃ foi empregada como suporte.

Além da diferença do número de sítios, os sistemas β-Mo₂C/Al₂O₃ e β-Mo₂C/SiO₂ apresentam sítios de natureza diferentes, conforme foi observado pelos resultados de TPD de CO, o que explica as diferentes seletividades apresentadas.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

A realização desta dissertação, com base nos resultados obtidos que foram apresentados e discutidos no Capítulo 4, permitiu concluir que:

- Com as condições de síntese empregadas foi possível sintetizar β -Mo₂C suportado em Al₂O₃, SiO₂ e HZSM-5;
- A comparação dos resultados de atividade e seletividade obtidos nos testes em branco permite concluir que independentemente da presença de catalisador há a ocorrência do craqueamento térmico do óleo de girassol. Enquanto o craqueamento térmico primário conduz basicamente a ácidos graxos via mecanismo da eliminação β , o craqueamento secundário conduz à formação de compostos com menos de 15 átomos de carbono;
- A obtenção de hidrocarbonetos na faixa do diesel é satisfatória através da reação de hidroxigenação do óleo de girassol a T = 633 K e P = 50 bar. Nos testes de avaliação catalítica utilizando-se β -Mo₂C mássico e suportado em Al₂O₃, SiO₂ e HZSM-5 os resultados de atividade e seletividade indicam que o craqueamento térmico primário ocorre em grande extensão, sendo o papel da fase ativa relacionado à conversão dos ácidos graxos livres formados através principalmente da reação de hidrogenação;
- O carbeto de molibdênio mássico não apresentou um bom desempenho em termos de seletividade, ao contrário do β -Mo₂C/Al₂O₃ que apresentou os melhores resultados. Tal fato associado aos resultados

de TPD de CO permite concluir que a natureza da interação β -Mo₂C – suporte exerce grande influência sobre a natureza dos sítios ativos e, conseqüentemente, sobre a distribuição dos produtos obtidos no processo de HDT de óleos vegetais;

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Realizar o estudo das melhores condições para a reação de hidrodessoxigenação de óleos vegetais/gorduras, como por exemplo, a variação de pressão, temperatura e velocidade espacial;
- Realizar a identificação, através do GC-MS, de todos os produtos formados pertencentes ao grupo C₁₅- e C₁₉+, assim como modificar o método de análise e a coluna cromatográfica para que seja possível a identificação da provável formação de água como produto;
- Utilizar óleos vegetais de diversas origens, individualmente e/ou misturados, para verificar a eficiência do catalisador a base de carbetos na distribuição de produtos oriundos de triglicerídeos com tamanho de cadeias distintas;
- Empregar o óleo de mamona no processo de HDT já que o mesmo possui elevada viscosidade devido aos grupos hidroxilas presentes em sua estrutura, o que inviabiliza a sua utilização para produção de biodiesel. No processo de hidrodessoxigenação com a utilização de carbetos talvez seja possível que tais grupos OH sejam hidrogenados e removidos na forma de água;
- Empregar óleos vegetais usados, provenientes de cozinhas de restaurantes, bares e lanchonetes, pois tais óleos, através do processo de fritura, perdem sua qualidade devido à formação de ácidos graxos. Uma vez que os hidrocarbonetos na faixa do diesel são formados a partir dos ácidos graxos (hidrogenação), o emprego de óleos usados nesse processo utilizando carbetos parece promissor;

- Empregar outros carbeto de metais de transição, como por exemplo, carbeto de vanádio, carbeto de tungstênio e carbeto bimetálicos do NbMo.

CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas

- ADAMS, C., PETERS, J. F., RAND, M. C. *et al.*, 1983, "Investigation of Soybean Oil as a Diesel Fuel Extender: Endurance Tests", *JAOCs*, v. 60, pp. 1574-1579.
- AGARWAL, A. K., 2006, "Biofuels (alcohols and biodiesel) Applications as Fuel for Internal Combustion Engines", *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 33, pp. 233-271.
- AGARWAL, D., AGARWAL, A. K., 2007, "Performance and Emissions Characteristics of Jatropha Oil (preheated and blends) in a Direct Injection Compression Ignition Engine", *Appl. Therm. Eng.* (Inpress)DOI:10.1016/j.applthermaleng.2007.01.009.
- ALENCAR, J. W., ALVES, P.B., CRAVEIRO, A. A., 1983, "Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils", *J. Agric. Food Chem.*, v. 31, pp. 1268-1270.
- ANGELICI, R. J., 1996, "An Overview of Modeling Studies in HDS, HDN and HDO Catalysis", *Polyhedron*, v. 16, pp. 3073-3088.
- ANON, 1982, "Filtered Used Frying Fat Powers Diesel Fleet", *JAOCs*, v. 59, pp. 780A-781A.
- ANP, *Resolução: Diesel Padrão*. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/audiencia_publica/Resolucao_Diesel_Padrao_090304.pdf>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2009.

- ANP, *Anuário Estatístico – Produção de Biodiesel*. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp>. Acesso em: 29 de março de 2009.
- BALDANZA, M. A. S., 1997, “*Estudo do PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃ nas Reações de Pós-Combustão*”. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BHATIA, S., BELTRAMINI, J., DO, D. D., 1990, “Temperature Programmed Analysis and its Applications in Catalytic Systems”, *Catal. Today*, v. 7-3, pp. 309.
- BRAUN, S., 2000, *O Espalhamento Térmico de MoO₃ em Diferentes Suportes e a Performance na Combustão Catalítica de Particulados Diesel*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BRYANT, L., 1976, “The Development of the Diesel Engine”, *Technol Culture*, v. 17 (3), pp. 432-446.
- BOELHOUWER, J. G., 2001, *Nonsteady Operation of Trickle-bed Reactors: Hydrodynamics, Mass and Heat Transfer*. Ph.D. dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Netherlands.
- CRAIG, W. K., SOREVAN, D.W., 1991, “Production of Hydrocarbons with a Relatively High Cetane Rating”, US Patent, N°: 4992605.
- CROOKES, R. J., KIANNEJAD, F., NAZHA, M. A. A., 1997, “Systematic Assessment of Combustion Characteristics of Biofuels and Emulsions with Water for Use as Diesel Engine Fuels”. *Energ. Convers. Manage*, v. 38, pp. 1785-1795.
- CULLITY, B. D., 1978, “*Elements of X-Ray Diffraction*”, 2 ed., Reading, MA, USA, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- DA ROCHA FILHO, G. N., BENTES, M. H. S., BRODZKI, D. *et al.*, 1992, “Catalytic Conversion of *Hevea brasiliensis* and *Virola sebifera* Oils to Hydrocarbons Fuels”, *JAOCS*, v. 69, pp. 266-271.

- DANDIK, L., AKSOY, H. A., 1999, "Effect of Catalyst on the Pyrolysis of Used Oil Carried out in a Fractionating Pyrolysis Reactor", *Renew. Energy*, v. 16 (1–4), pp. 1007–1010.
- DAVDA, R. R., SHABAKER, G. W., HUBER, G.W. *et al.*, 2005, "A Review of Catalytic Issues and Process Conditions for Renewable Hydrogen and Alkanes by Aqueous-phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons over Supported Metal Catalysts", *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 56, pp. 171-186.
- DHANDAPANI, B., CLAIR, T. St., OYAMA, S. T., 1998, "Simultaneous Hydrodesulfurization, Hydrodeoxygenation, and Hydrogenation with Molybdenum Carbide", *Appl. Catal. A: General*, v. 168, pp. 219-228.
- DONNIS, B., EGEBERG, R. G., BLOM, P. *et al.*, 2009, "Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes", *Top. Catal.*, v. 52, pp. 229-240.
- DUPAIN, X., COSTA, D. J., SCHAVERIEN, C. J. *et al.*, 2007, "Cracking of a Rapeseed Vegetable Oil under Realistic FCC Conditions", *Appl. Catal.*, v. 72, pp. 44-61.
- EIA, *Diesel: A Petroleum Product – History of Diesel*. Disponível em: <www.eia.doe.gov/kids/energyfacts/sources/non-renewable/diesel.html>. Acesso em: 06 de janeiro de 2009.
- EMBRAPA, *Cultivo da Mamona: Características do óleo*. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona/caracteristicasoleo.htm>>. Acesso em: 09 de janeiro de 2009.
- FAPESP, *Pesquisa FAPESP: Tecnologia – Petroquímica Verde*. Disponível em: <<http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=3581&bd=1&pg=2&lg=>>>. Acesso em: 14 de agosto de 2008.
- FOGLER, H. S., 2002, "*Elementos de Engenharia das Reações Químicas*", 3 ed., Rio de Janeiro, LTC S.A.
- FROMENT, G. F., 1979, "*Chemical Reactor Analysis and design*", Canada, John Wiley & Sons, Inc.

- FRYBRID, *The Diesel Engine and it's Development: A Historical Timeline*. Disponível em: <www.frybrid.com/history.htm>. Acesso em: 05 de janeiro de 2009.
- FURIMSKY, E., 2000, "Catalytic Hydrodeoxygenation", *Appl. Catal. A: General*, v. 199, pp. 147-190.
- FUSER, I., 2005, *O Petróleo e o Envolvimento Militar dos Estados Unidos no Golfo Pérsico (1945-2003)*. Dissertação de M. Sc., Programa de Pós Graduação em Relações Internacionais/UNESP, São Paulo, SP, Brasil.
- GOERING, C. E., SCHWAB, A. W., DAUGHERTY, M. J. *et al.*, 1982, "Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils", *Trans ASAE*, v. 25, pp. 1472-1483.
- GOERING, C. E., FRY, B., 1984a, "Engine Durability Screening Test of a Diesel Oil/Soy Oil/Alcohol Microemulsion Fuel", *JAOCS*, v. 61, pp. 1627-1632.
- GOMES, A. C. L., 2003, *β -Mo₂C/MCM-41 como Catalisador de Hidrodessulfurização*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- HANIF, A., XIAO, T., YORK, A. P. E. *et al.*, 2002, "Study on the Structure and Formation Mechanism of Molybdenum Carbides", *Chem. Mater.*, v. 14, pp. 1009-1015.
- HARWOOD, H. J., 1984, "Oleochemicals as a fuel: Mechanical and economic feasibility", *JAOCS*, v. 61, pp. 315-324.
- HILL, A. M., FEINBERG, D. A., 1984, "Fuel Products from Microalgae", *National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO*, pp. 2310-2348.
- HIRAI T., IKENAGA, N., MIYAKE, T. *et al.*, 2005, "Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst", *Energy Fuels*, v. 19, pp. 1761-62.
- HUBER, G. W., IBORRA, S., CORMA, A., 2006, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering", *Chemical Review*, v. 106, pp. 4044-4098.

- HUBER, G. W., O'CONNOR, P., CORMA, A., 2007, "Processing Biomass in Conventional Oil Refineries: Production of High Quality Diesel by Hydrotreating Vegetable Oils in Heavy Vacuum Oil Mixtures", *Appl. Catal. A*, v. 329, pp. 120-129.
- ICDD – JCPDS Database (Release 1998) – International Center for Diffraction Data. 12, Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania, 19073-3273, USA.
- IDEM, R. O., KATIKANENI, S. P. R., BAKHSHI, N. N., 1996, "Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemicals: Roles of Catalyst Acidity, Basicity and Shape Selectivity on Product Distribution", *Energy and Fuels*, v. 51, pp. 101-125.
- KATIKANENI, S. P. R., ADJAYE, J. D., IDEM, R. O. *et al.*, 1996, "Catalytic Conversion of Canola Oil over Potassium-Impregnated HZSM-5 Catalysts: C2-C4 Olefin Production and Model Reaction Studies", *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 35 (10), pp. 3332-3346.
- KLASS, D. L., 1998, "*Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*", San Diego, Academic Press.
- KLEPACOVA, K., MRAVEC, D., KASZONYI, A. *et al.*, 2007, "Etherification of Glycerol and Ethylene Glycol by Isobutylene", *Applied Catalysis A: General*, v. 328, pp. 1-13.
- KNOTHE, G., KRAHL, J., GERPEN, J. V., 2005, "*The Biodiesel Handbook*", Champaign, Illinois, AOCS Press.
- LEE, J. S., OYAMA, S. T., BOUDART, M., 1987, "Molybdenum Carbide Catalysts – I. Synthesis of Unsupported Powders", *J. Catal.*, v. 106, pp. 125-133.
- LEYRER, J., MARGRAF, R., TAGLAUER, E. *et al.*, 1988, "Solid-solid Wetting and Formation of Monolayers in Supported Oxide Systems", *Surface Science*, v. 201, pp. 603-623.
- MA, F., HANNA, M. A., 1999, "Biodiesel Production: A Review", *Bioresource Technology*, v.70, pp. 1-15.

- MARCHETTI, J. M., MIGUEL, V. U., ERRAZU, A. F., 2007, "Possible Methods for Biodiesel Production", *Renew Sust. Energ. Rev.*, v. 11, pp. 1300-1311.
- MME, *Notícias – Brasil já é o Terceiro Maior Produtor e Consumidor Mundial de Biodiesel*. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/site/news/selectNews.do?viewPublicationId=18284&queryUrl=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fsite%2Fsearch.do%3Fquery%3Dbiodiesel>>. Acesso em: 10 de março de 2009.
- MONDAL, P., BASU, M., BALASUBRAMANIAN, N., 2008, "Direct Use of Vegetable Oil and Animal Fat as Alternative Fuel in Internal Combustion Engine", *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, v. 2, pp. 155-174.
- MOULIJN, J. A., DIEPEN, A. E., KAPTEIJN, F., 2001, "Catalyst Deactivation: Is it Predictable? What to do?", *Applied Catalysis A: General*, v. 212, pp. 3-16.
- MULLER, H. G., 1978, "*Introducción a la Reologia de los Alimentos*", Zaragoza, Editora Acribia, pp. 174.
- NAGAI, M., TOMINAGA, H., OMI, S., 2000, "CO Adsorption on Molybdenum Carbides and Molecular Simulation", *Langmuir*, v. 16, pp. 10215-10220.
- NITSKE, W. R., WILSON, C. M., 1965, "*Rudolf Diesel: Pioneer of the Age of Power*", Oklahoma, University of Oklahoma Press, pp. 139.
- OYAMA, S. T., SCHLATTER, J. C., METCALFE, J. E. *et al.*, 1988, "Catalytic Behavior of Selected Transition – Metal Carbides, Nitrides and Borides in Hydrodenitrogenation of Quinoline", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 27, pp. 1648-1653.
- OYAMA, S. T., 1992, "Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides", *Catal. Today*, v. 15, pp. 179-200.
- PARENTE, E. J. S., 2003, "*Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*", Tecbio, Fortaleza, CE, Brasil.
- PEAN, P., CARLOS, N., 1975, "*Petróleo: A Terceira Guerra Mundial*", Rio de Janeiro, Paz e Terra, pp. 55.

PETROBRAS, *Tecnologia – Processo H-BIO: Produção de Óleo Diesel renovável*. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/hbio.asp>>. Acesso em: 03 de junho de 2008.

PIERSON, O. P., 1996, “*Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*”, Westwood, NJ, USA, Noyes Publications (np).

PRYDE, E. H., 1984, “Vegetable oils as fuel alternatives – overview”, *JAOCS*, v. 61, pp. 1609-1610

PRYOR, R. W., HANNA, M. A., SCHINSTOCK, J. L. *et al.*, 1983, “Soybean Oil Fuel in a Small Diesel Engine”, *Trans. ASAE*, v. 26 (2), pp. 333-342.

QUIRINO, R. L., 2006, *Estudo do Efeito da Presença de Alumina Dopada com TiO₂ e ZrO₂ no Craqueamento do Óleo de Soja*. Dissertação de M.Sc., IQ/UnB, Brasília, DF, Brasil.

RAMANATHAN, S., OYAMA, S. T., 1995, “New Catalytic for Hydroprocessing: Transition Metal Carbide and Nitride”, *J. Phys. Chem.*, v. 99, pp. 16365-16372.

SAJKOWSKI, D. J., OYAMA, S. T., 1990, *Symposium of Chemistry of W/Mo Catalysts*, 199th A.C.S. National Meeting, Boston, MA, Prep. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., April 22-27.

SAJKOWSKI, D. J., OYAMA, S. T., 1996, “Catalytic Hydrotreating by Molybdenum Carbide and Nitride: Unsupported Mo₂N and Mo₂C/Al₂O₃”, *Appl. Catal. A: General*, v. 134, pp. 339-349.

SCHLAUTMAN, N. J., SCHINSTOCK, J. L., HANNA, M. A., 1986, “Unrefined Expelled Soybean oil Performance in a Diesel Engine”, *Trans. ASAE*, v. 29 (1), pp. 70-73.

SCHLICK, M. L., HANNA, M. A., SCHINSTOCK, J. L., 1988, “Soybean and Sunflower Oil Performance in a Diesel Engine”, *Trans. ASAE*, v. 31 (5), pp. 1345-1349.

SCHWAB, A. W., BAGBY, M. O., FREEDMAN, B., 1987, “Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils”, *Fuel*, v. 66, pp. 1372-1378.

- SCHWAB, A.W., DYKSTRA, G.J., SELKE, E. *et al.*, 1988, "Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil", *JAOCs*, v. 65, pp. 1781-1786.
- SENADO FEDERAL, *Programa Nacional do Álcool – DECRETO Nº 76.593*. Disponível em: <<http://www6.senado.gov.br/legislacao/ListaPublicacoes.action?id=123069>>. Acesso em: 26 de fevereiro de 2009.
- SENOL, O. I., RYYMIN, E. M., VILJAVA, T. R. *et al.*, 2007, "Reactions of Methyl Heptanoate Hydrodeoxygenation on Sulphided Catalysts", *J. Molec. Catal. A: Chemical*, v. 268, pp. 1-8.
- SHABAKER, J. W., HUBER, G. W., DUMESIC, J. A., 2004, "Aqueous-phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons over Sn-modified Ni Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 222, pp. 180-191.
- SHAY, E.G., 1993, "Diesel Fuel from Vegetable Oils: Status and Opportunities", *Biomass Bioenergy*, v. 4, pp. 227-242.
- SHREVE, R. N., BRINK JR, J. A., 1980, "*Indústrias de Processos Químicos*", 4 ed, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, pp. 606-607.
- SNARE, M., KUBICKOVA, I., MÄKI-ARVELA, P. *et al.*, 2006, "Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, pp. 5708-5715.
- SONNTAG, N. O. V., 1979a, "*Structure and Composition of Fats and Oils*", Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 4 ed., v. 1, New York, Ed. Swern, John Wiley & Sons.
- SRIVASTAVA, A., PRASAD, R., 2000, "Triglycerides-Based Diesel Fuels", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 4, pp. 111-133.
- STRAYER, R. C., BLAKE, J. A., CRAIG, W. K., 1983, "Canola and High Erucic Rapeseed Oil as Substitutes for Diesel Fuel: Preliminary Tests", *JAOCs*, v. 60, pp. 1587-1592.

- STUMBORG, M., WONG, A., HOGAN, E., 1996, "Hydroprocessed Vegetable Oils for Diesel Fuel Improvement", *Bioresource Technology*, v. 56, pp. 13-18.
- TASCH, P., DAMIANI F., *Técnicas de Análise e Caracterização de materiais: X-Rays Fluorescence Spectroscopy*, pp. 13. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XRF.pdf>>. Acesso em: 23 de agosto de 2008.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., 1994, *Síntese e Avaliação Catalítica de NbC*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., SCHMAL, M., OYAMA, S. T., 1996, "Niobium Carbide Synthesis from Niobium Oxide: Study of the Synthesis Conditions, Kinetics and Solid-State Transformation Mechanism", *J. Solid State Chemistry*, v.123, pp. 168-182.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., SCHMAL, M., SCHWARTZ, V. *et al.*, 1998, "Synthesis of a Mo/Nb Mixed Carbide", *J. Materials Research*, v. 13, nº 7, pp. 1977-1988.
- TWAIQ, F. A., ZABIDI, N. A. M., BHATIA, S., 1999, "Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, nº 9, pp. 3230-3237.
- VONGHIA, E., BOOCOCK, D. G. B., KONAR, S. K. *et al.*, 1995, "Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina", *Eneg. Fuels*, v. 9, pp. 1090-1096.
- YERGIN, D., 1992, "O Petróleo: uma História de Ganância, Dinheiro e Poder", São Paulo, Scritta, pp. 434 e 628.
- ZIEJEWSKI, M., KAUFMAN, K. R., SCHWAB, A. W. *et al.*, 1984, "Diesel Engine Evaluation of a Nonionic Sunflower Oil-Aqueous Ethanol Microemulsion". *JAOCS*, v. 61, pp. 1620-1626.

APÊNDICE A

Determinação das condições de reação para o regime de escoamento do tipo “trickle flow”

As condições reacionais foram determinadas de modo que a operação obedecesse ao regime de escoamento do tipo “trickle flow” para evitar uma má distribuição de fluxo, o que pode conduzir a um molhamento incompleto em algumas regiões do leito, ocasionando em uma redução na conversão e seletividade. Abaixo são apresentados os cálculos realizados para a determinação das condições empregadas para os reagentes em fase gasosa (1) e em fase líquida (2).

1. Gás

$$G = u \rho_{H_2} \qquad u = \frac{Q_v}{\Omega}$$

onde:

G = velocidade mássica ($150 \text{ Kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)

u = velocidade superficial linear (77 m h^{-1})

Q_v = vazão volumétrica do gás ($4,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$)

Ω = área da seção reta do reator ($6,36 \times 10^{-5} \text{ m}^2$)

ρ_{H_2} = densidade do gás ($1,9568 \text{ Kg m}^{-3}$)

2. Líquido

$$G = \frac{L \rho_{\text{Líquido}}}{\Omega}$$

onde:

G = velocidade mássica ($35 \text{ Kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)

L = vazão volumétrica do líquido ($3,06 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$)

Ω = área da seção reta do reator ($6,36 \times 10^{-5} \text{ m}^2$)

$\rho_{\text{Líquido}}$ = densidade do líquido ($719,54 \text{ Kg m}^{-3}$)

De acordo com os cálculos verifica-se pela representação esquemática da Figura APA.1, que as condições empregadas estão dentro do regime de escoamento do tipo "trickle flow", o que pode ser notado pelo ponto vermelho indicado no gráfico.

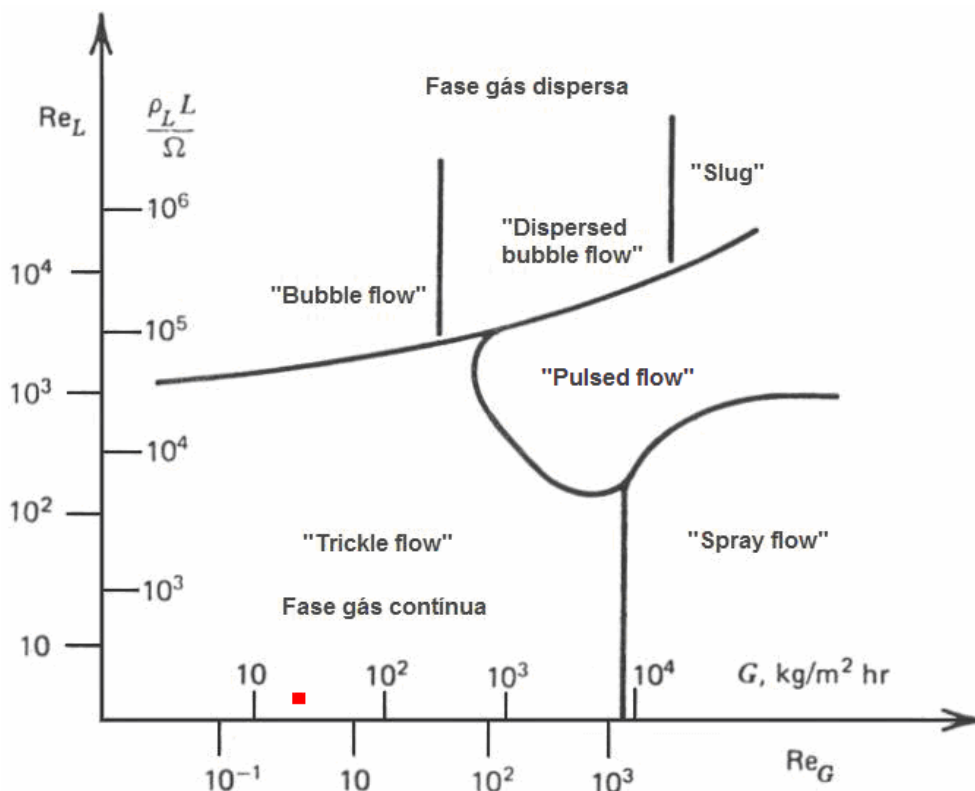


Figura APA.1 – Representação esquemática dos possíveis regimes de escoamento de acordo com as vazões de gás e de líquido (FROMENT, 1979).

APÊNDICE B

Resultados da análise termogravimétrica (TGA)

Os valores da perda de massa dos materiais utilizados na construção da curva de calibração encontram-se apresentados na Tabela APB.1. O objetivo de tal determinação foi obter o valor exato da massa depositada no reator e, dessa maneira, minimizar o erro no valor da área específica.

Tabela APB.1: Valores da perda de massa em % para os materiais utilizados na construção da curva de calibração.

Materiais	Perda de massa (%) a 573K
MoO ₃	0,5
LaCeCo	2,9
CeO ₂	3,8
20% MoO ₃ /Al ₂ O ₃	5,3
20% MoO ₃ /SiO ₂	2,1
20% MoO ₃ /HZSM-5	7,3
ZrO ₂	18,1
MCM-22	14,3
Carvão	8,7