



HIDRODESOXIGENAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO EMPREGANDO CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS EM ALUMINA

Thiago Miceli Costa Ribeiro

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

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Cristiane Assumpção Henriques

Rio de Janeiro

Abril de 2017

HIDRODESOXIGENAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO EMPREGANDO CARBETOS DE
METAIS DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS EM ALUMINA

Thiago Miceli Costa Ribeiro

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.

Examinada por:

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

Prof. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Claudio José de Araujo Mota, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ BRASIL

ABRIL DE 2017

Ribeiro, Thiago Miceli Costa

Hidredesoxigenação de ácido oleico empregando carbetos de metais de transição suportados em alumina/
Thiago Miceli Costa Ribeiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XVIII, 120 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva,
Cristiane Assumpção Henriques

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 91-96.

1. Hidredesoxigenação. 2. Carbetos de metais de transição. 3. “green diesel”. I. Silva, Victor Luís dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

Todos os momentos e pessoas da minha vida foram essenciais para a consolidação deste trabalho. Portanto, agradeço a todos que fazem ou fizeram parte da minha vida.

Dedico um agradecimento especial aos meus pais, Nicolina e João, e irmãos, Renato e João Miceli, que sempre me apoiaram, me fizeram crescer, me educaram e deram suporte incondicional às minhas escolhas.

Agradeço aos meus orientadores, Professor Victor e Professora Cristiane, pela oportunidade, disposição e prontidão, do início ao fim da pesquisa que resulta neste trabalho. Em especial ao Professor Victor, por sempre me motivar e ajudar a ter um olhar mais crítico na ciência, sendo íntegro, dedicado e humano com muita paciência com minha inexperiência.

Agradeço aos colegas de trabalho do NUCAT, em especial à Dora e ao Macarrão, por estarem sempre presentes, auxiliando nos problemas enfrentados, fossem técnicos ou pessoais, começando cada dia com um simples café da manhã.

À minha família do Rio: Fabinho, pelas incontáveis trilhas, passeios no Rio de Janeiro e fugidas das rotinas exaustivas controladas pelo Guilherme; ao Guilherme, por todos os auxílios pessoais e profissionais fornecidos, discutindo ideias ou me obrigando a manter foco; ao Carneiro, pela convivência neste dois anos; ao Daniel, que dentre outras coisas, me emprestou seu computador para consolidação da dissertação.

Agradeço à Camila, por estar sempre presente nos momentos de sofrimento conjunto ou para sorrir nas pequenas alegrias desta caminhada.

Ao Kenneth, por todos os momentos de suporte e companheirismo vividos nos últimos 11 meses desta caminhada. Nos momentos difíceis, me emprestando seu computador pessoal para que eu não ficasse impossibilitado de escrever, ou de esparecimento e distração, fosse me tirando da rotina ou me acalmado quando se via necessário.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro a mim e ao PEQ, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

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

HIDRODESOXIGENAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO EMPREGANDO CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPOSTADOS EM ALUMINA

Thiago Miceli Costa Ribeiro

Abril/2017

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Cristiane Assumpção Henriques

Programa: Engenharia Química

“Green diesel” derivado de microalgas é tido como uma importante alternativa renovável e com balanço de carbono neutro capaz de substituir o petrodiesel. A rota reacional catalítica da hidredesoxigenação (HDO) do ácido oleico (AO) foi avaliada em um reator de leito fixo gotejante empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisadores. Os carbetos foram sintetizados utilizando a metodologia de carburação a temperatura programada (TPC) a partir de seus óxidos precursores, preparados pelas metodologias de impregnação ao ponto úmido e com excesso de solução para o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. Não foi possível identificar as fases cristalinas dos catalisadores por difratometria de raios X (DRX). A determinação do valor de área específica, por fisissorção de N_2 , indicou que não ocorreu bloqueios dos poros e as técnicas de quimissorção e TPD de CO indicaram a presença de diferentes naturezas de sítios nos catalisadores. A avaliação catalítica foi realizada a 280 °C variando-se a velocidade espacial mássica (WHSV) entre 7 e 40 h^{-1} nas reações de HDO do AO. Observou-se que, independentemente do carbeto empregado como fase ativa, há a ocorrência de reações competitivas de hidrogenação do oxigênio carboxílico (formando octadecenal) e de hidrogenação da dupla ligação C=C (formando ácido esteárico). $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi mais ativo que $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentando um valor de atividade por sítio (TOF) cerca de 3 ordens de grandeza superior. A temperaturas mais elevadas, $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou seletividade para a formação de $n\text{-C}_{18}$ pela rota de hidrogenação do grupamento carboxila. Assim, $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi avaliado na HDO do óleo de *Chlorella vulgaris*, apresentando formação seletiva para $n\text{-C}_{18}$.

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

HYDRODEOXYGENATION OF OLEIC ACID OVER ALUMINA SUPPORTED TRANSITION METAL CARBIDES

Thiago Miceli Costa Ribeiro

April/2017

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Cristiane Assumpção Henriques

Department: Chemical Engineering

Green diesel derived from microalgae is seen as an important renewable alternative with a carbon neutral balance for replacing the diesel obtained from petroleum. The catalytic reaction route of oleic acid's hydrodeoxygenation was evaluated in a trickle bed reactor using $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as catalysts. The carbides were synthesized by temperature programmed carburization (TPC) of their precursors prepared by incipient wetness methodology and wet impregnation for the $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectively. It wasn't possible to determine the crystalline phases of the carbides by X-ray diffractometry (XRD). The determination of the specific area, by N_2 physisorption, indicated that no pore blocking occurred, and CO chemisorption and CO-TPD shown different active sites on the catalysts. Evaluation of the catalytic activity in the hydrodeoxygenation of oleic acid was carried out at 280 °C varying the weight hourly space velocity (WHSV) from 7 to 40 h^{-1} . It was observed, at first, that independently of the active phase, competitive reactions of hydrogenation of the carboxy oxygen (forming octadecenal) and of hydrogenation of the double bond (forming stearic acid) occur. $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has proven to be more active than $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, having a turnover frequency (TOF) 3 orders of magnitude higher. At higher temperatures, $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has also shown a higher selectivity to the formation of $n\text{-C}_{18}$. Therefore $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was evaluated in HDO of *Chlorella vulgaris* oil and shown selective formation of $n\text{-C}_{18}$.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1 Óleos vegetais.....	5
2.2 Microalgas	5
2.3 Óleo de microalgas como fonte de biocombustíveis	8
2.3.1 Ácidos Graxos	13
2.3.2 Triacilgliceróis.....	16
2.3.3 Craqueamento térmico.....	17
2.3.4 Transesterificação	18
2.3.5 Biorrefinarias	19
2.4 Desoxigenação catalítica	20
2.5 Carbetos de metais de transição.....	22
2.5.1 Definição e propriedades	22
2.5.2 Síntese de carbetos	25
2.5.3 Utilização de carbeto de molibdênio em reações de HDO.....	28
2.5.4 Utilização do carbeto misto de nióbio e molibdênio em reações de HDO....	34
3. Materiais e Métodos	37
3.1 Materiais utilizados.....	37
3.1.1 Gases.....	37
3.1.2 Reagentes.....	37
3.1.3 Padrões cromatográficos	38
3.2 Metodologia experimental.....	39
3.2.1 Preparo do precursor do carbeto de molibdênio.....	39

3.2.2	Preparo do precursor do carbeto misto de nióbio e molibdênio	39
3.2.3	Unidade de síntese e caracterização dos catalisadores	40
3.2.4	Carburacão à temperatura programada (TPC).....	41
3.2.4.1	Síntese do $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	41
3.2.4.2	Síntese do $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	42
3.2.5	Passivação dos catalisadores	43
3.2.6	Caracterizações dos precursores e catalisadores	43
3.2.6.1	Difratometria de Raios X (DRX)	43
3.2.6.2	Fisissorção de nitrogênio (N_2)	44
3.2.6.3	Quimissorção de monóxido de carbono (CO)	46
3.2.6.4	Dessorção de monóxido de carbono à temperatura programada (TPD de CO)	48
3.2.7	Avaliação catalítica	48
3.2.7.1	Unidade experimental para avaliação catalítica	48
3.2.7.2	Reação de desoxigenação do ácido oleico.....	50
3.2.8	Análises cromatográficas e por espectrometria de massas	54
3.2.9	Determinação da energia de ativação aparente	55
3.2.10	Avaliação da existência de limitações difusionais	57
3.2.11	Cálculo da atividade por sítio ativo	59
4.	Resultados e Discussão.....	60
4.1	Caracterização dos precursores do carbeto de molibdênio e do carbeto misto de nióbio e molibdênio	60
4.1.1	Difratometria de raios X	60
4.1.2	Fisissorção de N_2	61
4.2	Caracterização do carbeto de molibdênio e do carbeto misto de nióbio e molibdênio	62

4.2.1 Síntese de Mo ₂ C suportado em γ -Al ₂ O ₃	62
4.2.2 Síntese de NbMo _{1,75} C suportado em γ -Al ₂ O ₃	63
4.2.3 Difração de raios X.....	64
4.2.4 Fisissorção de N ₂	65
4.2.5 Quimissorção de CO.....	66
4.2.6 Dessorção de CO à temperatura programada	66
4.3 Avaliação catalítica.....	69
4.3.1 Avaliação do suporte – Teste em branco.....	69
4.3.2 Avaliação da existência de limitações difusionais	69
4.3.3 Avaliação dos carbetos suportados em γ -Al ₂ O ₃	71
4.3.4 Cinética de desativação e energia de ativação aparente dos carbetos suportados em alumina	74
4.3.5 Distribuição dos produtos líquidos na reação de desoxigenação do ácido oleico a 280 °C	81
4.3.6 Distribuição dos produtos líquidos da reação de desoxigenação do ácido oleico a 27 h ⁻¹	85
4.3.7 Avaliação do Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃ na HDO da mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de <i>Chlorella vulgaris</i>	87
5. Conclusões e sugestões.....	90
6. Referências bibliográficas	91
APÊNDICE A - Metodologia para obtenção dos ácidos graxos a partir da microalga <i>Chlorella vulgaris</i>	97
APÊNDICE B - Cálculo da composição dos precursures dos carbetos de metais de transição preparados para síntese dos catalisadores	99
APÊNDICE C - Cromatogramas típicos da carga e da mistura reacional.....	101

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Rota operacional tipicamente utilizada no processo de produção do biodiesel (Adaptado de PARENTE, E., 2003).	10
Figura 2.2 - Representação esquemática da estrutura dos ácidos esteárico (A) e ácido oléico com dupla ligação cis (B) (Adaptado de NELSON; COX, 2002).	16
Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura de um triacilglicerol constituído por três ácidos graxos diferentes – ácido esteárico (A), ácido linoleico (B) e ácido palmítico (C) – ligados aos glicerol (Adaptado de NELSON; COX, 2002).....	17
Figura 2.4 - Reação de transesterificação para produção de ésteres alquílicos (biodiesel) a partir de triacilglicerídeos (adaptado de SOUSA, 2013).	18
Figura 2.5 - Possíveis reações de desoxigenação catalítica de ácidos graxos: hidredesoxigenação (A), descarboxilação (B) e descarbonilação (C).....	22
Figura 2.6 – Representação da contração da banda de um metal de transição (A) ao se formar um composto intersticial (B) (Adaptado de CARRIÓN, 2015).	24
Figura 2.7 - Perfis de formação de H ₂ O e consumo de CH ₄ durante a carburação do MoO ₃ a temperatura programada empregando corrente de 20 % (v/v) CH ₄ /H ₂ (a) e de redução do MoO ₃ empregando corrente de H ₂ puro (b) (adaptado de LEE et al., 1987).	26
Figura 2.8 – Termogramas de carburação de amostras de MoO ₃ a diferentes taxas de aquecimento (Adaptado de HANIF et al., 2002).....	27
Figura 2.9 - Esquema da mudança de fases do molibdênio durante o TPC (Adaptado de HANIF et al., 2002).	28
Figura 2.10 - Conversão do ácido oleico em função da temperatura para os carbetos de molibdênio sintetizados a 650, 700 e 750 °C como catalisadores e para os testes em branco utilizando Al ₂ O ₃ e SiC. (P _{H₂} = 30 bar, WHSV = 0,5 h ⁻¹) (Adaptado de SOUSA, 2009).....	29

Figura 2.11 - Distribuição de produtos em função do tempo na reação de HDO do ácido oleico empregando 14 % β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador ($T_{\text{carburac\~{a}o}} = 650$ °C, $P_{\text{H}_2} = 30$ bar, $\text{WHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$) (Adaptado de SOUSA, 2009).	30
Figura 2.12 - Conversão do ácido oleico em função da temperatura para β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e para $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{WHSV} = 10 \text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2} = 30$ bar) (Adaptado de CARRIÓN, 2015).	32
Figura 2.13 - Distribuição dos produtos líquidos em função da variação de temperatura na hidrodessoxigenação de ácido oleico utilizando: a) $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{WHSV} = 10 \text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2} = 30$ bar) (Adaptado de CARRIÓN, 2015).	33
Figura 2.14 - Avaliação catalítica nas reações de HDS (a) e HDN (b) empregando-se o carbetto misto de nióbio e molibdênio variando-se seus teores metálicos ($T = 370$ °C, $P_{\text{H}_2} = 31$ bar) (Adaptado de YU et al., 1997).	35
Figura 3.1 – Representação da unidade experimental utilizada nas sínteses e caracterizações in situ dos carbetos de metais de transição (Adaptado de SOUSA, 2013).	41
Figura 3.2 - Representação esquemática da síntese do $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	42
Figura 3.3 - Representação esquemática da síntese do $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	43
Figura 3.4 - Perfil típico do íon $m/z = 28$ durante uma análise de fisissorção de N_2 para determinação da área específica.	45
Figura 3.5 - Sinal típico do íon $m/z = 28$ (CO) obtido durante a quimissorção de CO pelo método dos pulsos.	47
Figura 3.6 - Unidade experimental utilizada para a avaliação de HDO do ácido oleico (adaptado do Manual Micro ActivityReference – PID Eng&Tech, 2007).	49
Figura 3.7 - Programação de temperatura empregada nas análises cromatográficas dos produtos líquidos da reação de HDO do ácido oleico.	54
Figura 4.1 - Difratograma de raios X do suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), do precursor do carbetto de molibdênio (39,7 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e precursor do carbetto misto de nióbio e molibdênio (29,7 % $\text{NbMo}_{1,75}\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). As linhas tracejadas representam os picos característicos para o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	60

Figura 4.2 – Perfis de formação de H ₂ O e CO durante o TPC da amostra 39,7 % MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	62
Figura 4.3 - Perfis de formação de H ₂ O e CO durante o TPC da amostra 29,9 % NbMo _{0,75} O _x /γ-Al ₂ O ₃	63
Figura 4.4 - Difratomogramas dos catalisadores Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ e NbMo _{0,75} C/γ-Al ₂ O ₃	65
Figura 4.5 – Perfil de dessorção de CO durante o TPD do Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃	67
Figura 4.6 – Perfil de dessorção de CO durante o TPD do NbMo _{0,75} C/γ-Al ₂ O ₃	68
Figura 4.7 – Conversão inicial do ácido oleico em função do tempo de contato para o Mo ₂ C (círculo) e NbMo _{0,75} C (quadrado) suportados em γ-Al ₂ O ₃ (T = 280 °C, P _{H2} = 30 bar; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).....	72
Figura 4.8 – Conversão do ácido oleico em função do tempo para os catalisadores suportados em alumina (T = 280 °C, P _{H2} = 30 bar, WHSV = 27 h ⁻¹ ; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).....	75
Figura 4.9 - Conversão do ácido oleico em função do tempo empregando Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ a diferentes temperaturas de reação (WHSV = 27 h ⁻¹ , P _{H2} = 30 bar; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).....	77
Figura 4.10 - Conversão do ácido oleico em função do tempo empregando NbMo _{0,75} C/γ-Al ₂ O ₃ a diferentes temperaturas de reação (WHSV = 27 h ⁻¹ , P _{H2} = 30 bar; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).....	77
Figura 4.11 - Correlação entre ln[k _D] e 1/T para a desativação dos catalisadores Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ (círculo) e NbMo _{0,75} C/γ-Al ₂ O ₃ (quadrado) na reação de HDO do ácido oleico (T = 280, 300, 320, 340, 360 °C; P _{H2} = 30 bar; WHSV = 27 h ⁻¹).....	79
Figura 4.12 - Correlação entre ln[-ln(1-X _A)] e de 1/T para a reação de pseudo-primeira ordem de HDO do ácido oleico empregando Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ e NbMo _{0,75} C/γ-Al ₂ O ₃ (T = 280, 300, 320, 340, 360 °C; P _{H2} = 30 bar; WHSV = 27 h ⁻¹).....	81
Figura 4.13 - Distribuição dos produtos líquidos em função da conversão na hidrodesoxigenação do ácido oleico empregando Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ (P _{H2} = 30 bar,	

T = 280 °C; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).	82
Figura 4.14 - Distribuição dos produtos líquidos em função da conversão na hidrodessoxigenação do ácido oleico empregando NbMo _{1,75} C/γ-Al ₂ O ₃ (P _{H2} = 30 bar, T = 280 °C; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).	83
Figura 4.15 - Rota de reação proposta para a reação de HDO do ácido oleico empregando Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ ou NbMo _{1,75} C/γ-Al ₂ O ₃	85
Figura 4.16 - Distribuição dos produtos líquidos em função da temperatura na hidrodessoxigenação do ácido oleico empregando a) Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ e b) NbMo _{1,75} C/γ-Al ₂ O ₃ (WHSV = 27 h ⁻¹ , P _{H2} = 30 bar; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).	86
Figura 4.17 - Distribuição dos produtos líquidos obtidos para o tempo zero na reação de hidrodessoxigenação da mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de <i>Chlorella vulgaris</i> empregando Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ como catalisador (T = 360 °C; WHSV = 27 h ⁻¹ , P _{H2} = 30 bar).	88
Figura C.6.1 - Cromatograma da carga reacional (5 % (m/m) AO/n-C ₁₂ , 2,5 % n-C ₁₄ como padrão interno).	101
Figura C.6.2 - Cromatograma dos efluentes de reação para uma avaliação típica empregando Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ (5 % (m/m) AO/n-C ₁₂ , 2,5 % n-C ₁₄ como padrão interno).	102
Figura C.6.3 – Cromatograma dos efluentes de reação para uma avaliação típica empregando NbMo _{1,75} C/γ-Al ₂ O ₃ (5 % (m/m) AO/n-C ₁₂ , 2,5 % n-C ₁₄ como padrão interno).	102

Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Composição das microalgas (% peso seco) cultivadas em diferentes condições (GOERING, C.E. et al., 1982; GUNSTONE et al., 2007; HUBER et al., 2006; KANDEL et al., 2014; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).	8
Tabela 2.2 – Comparação da produtividade de fontes de diesel (Adaptado de CHISTI, 2007).	11
Tabela 2.3 - Conteúdo de óleo em algumas microalgas (Adaptado de CHISTI, Y., 2007).	12
Tabela 2.4 - Nomenclatura, fórmula molecular e ponto de fusão dos ácidos graxos mais comuns (GOERING, C.E., SCHWAB, A.W., DANGHERTY, M.J., PRYDE, E.H., HEAKIN, 1982; GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007; KNOTHE et al., 2005; NELSON; COX, 2002; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).	15
Tabela 2.5 - Distância metal – metal para metais de transição e seus respectivos carbetos (Adaptado de OYAMA, 1992a).	24
Tabela 2.6 – Resultados obtidos da reação de HDO do metil estearato empregando 10 % Mo ₂ C/CM sintetizado a diferentes temperaturas (adaptado de LU et al., 2014).	31
Tabela 2.7 – Reatividade dos catalisadores avaliados nas reações de HDS e HDN (P _{H₂} = 31 bar, T = 370 °C) (Adaptado de SCHWARTZ et al., 2000).	36
Tabela 3.1 – Composição em ácidos graxos do óleo proveniente da microalga de <i>Chlorella vulgaris</i>	38
Tabela 4.1 - Valores de área específica dos precursores dos carbetos e do suporte.	61
Tabela 4.2 - Valores de área específica determinados in situ para os catalisadores sintetizados.	65
Tabela 4.3 - Valores de Quimissorção de CO dos carbetos suportados em alumina.	66

Tabela 4.4 - Variáveis empregadas no cálculo dos critérios de Mears e Weisz-Prater.....	70
Tabela 4.5 - Valores calculados para os critérios de Mears e Weisz-Prater.....	71
Tabela 4.6 – TOF calculado para as amostras o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ao $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{WHSV} = 27 \text{ h}^{-1}$, $\text{P}_{\text{H}_2} = 30 \text{ bar}$, $\text{T} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$).	73
Tabela 4.7 - Parâmetros e ajuste obtidos para o modelo de desativação de primeira ordem para cada um dos carbetos suportados em alumina ($\text{WHSV} = 27 \text{ h}^{-1}$, $\text{T} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{P}_{\text{H}_2} = 30 \text{ bar}$).	76
Tabela 4.8 – Parâmetros cinéticos de adsorção obtidos para cada um dos catalisadores em função da variação da temperatura de reação.	78
Tabela 4.9 - Parâmetros cinéticos de desativação estimados e ajuste da linha de tendência.	79
Tabela 4.10 - Parâmetros cinéticos estimados.....	81

Simbologia

Símbolo	Unidade	Significado
$A_{AO\ final}$		Área cromatográfica do ácido oleico na corrente efluente do reator
$A_{AO\ inicial}$		Área cromatográfica do ácido oleico na carga reacional
$A_{C14\ final}$		Área cromatográfica do n -C ₁₄ (padrão interno) na corrente efluente do reator
$A_{C14\ inicial}$		Área cromatográfica do n -C ₁₄ (padrão interno) na carga reacional
A_{des}		Área dos picos de desorção
A_{cal}		Media da área dos pulsos de calibração
A_i	μmol	Área de cada um dos pulsos
A_i^*	μmol	Área cromatográfica do produto i
A_j		Área cromatográfica do produto j
A_M		Média das áreas dos picos dos três últimos pulsos em que não ocorreu quimissorção
A_{N2}	m^2	Área de cobertura de uma molécula de N ₂
C_{AO}	kmol m^{-3}	Concentração inicial de ácido oleico
$C_{A,b}$	kmol m^{-3}	Concentração de ácido oleico no seio do fluido
$C_{A,s}$	kmol m^{-3}	Concentração de ácido oleico na superfície do catalisador
D_e	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Difusividade efetiva
E_a	kJ mol^{-1}	Energia de ativação aparente
F_A	kmol s^{-1}	Vazão molar
G	$\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$	velocidade mássica
k_C	m s^{-1}	Coefficiente de transferência de massa
k_d	h^{-1}	Constante cinética de desativação
k_{HDO}	$\text{m}^3 \text{g}_{cat}^{-1} \text{s}^{-1}$	Velocidade específica de reação
m_{cat}	g	Massa de catalisador
$m_{precursor}$	g	Massa de precursor
n		Ordem da reação

Símbolo	Unidade	Significado
N		Número total de injeções
N_A		Número de Avogadro
n_{cal}	μmol	Quantidade de matéria de N_2 em cada pulso de calibração
N_{CO}	μmol	Quantidade de matéria de CO quimissorvido no catalisador à temperatura ambiente
n_{des}	μmol	Quantidade de matéria de N_2 desorvido
N_M	μmol	Quantidade de matéria de CO em cada pulso
P_{H_2}	bar	Pressão de hidrogênio
r	m	Raio da partícula
R	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Constante universal dos gases
$-r_{HDO}$	$\text{kmol kg}_{cat}^{-1} \text{s}^{-1}$	Taxa de reação observada
Q	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Vazão volumétrica de carga reacional
Q_v	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$	Vazão volumétrica do gás
$Quim_{CO}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$	Valores de quimissorção de CO
S_g	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Área específica da amostra
t	s	Tempo
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura
U	m h^{-1}	Velocidade superficial linear
W	g	Massa de catalisador
WHSV	h^{-1}	Velocidade espacial mássica
X_A	%	Conversão do ácido oleico
X_0	%	Conversão inicial do ácido oleico
Simbologia Grega		
ρ	g dm^{-3}	Densidade da carga reacional
ρ_b	kg m^{-3}	Massa específica aparente do leito
ρ_c	kg m^{-3}	Massa específica real do catalisador
ρ_{h_2}	kg m^{-3}	Densidade do gás
Ω	m^2	Área da seção reta do reator

Lista de abreviaturas e siglas

AO – Ácido oleico

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

DO - Desoxigenação

DCN - Descarboxilação

DCX – Descarboxilação

DRX – Difração de Raios X

EM – Espectrômetro de massas

FID – Detector por ionização de chama

HDN – Hidrodesnitrogenação

HDO – Hidrodesoxigenação

HDS – Hidrodessulfurização

HDT – Hidrotratamento

ICDD - International Center for Diffraction Data

TMSH – Hidróxido de trimetilsulfônio

TOF – Turnover frequency

TPC – Carburação à temperatura programada

TPD – Dessorção à temperatura programada

QuimCO – Quimissorção de CO

1.INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são reconhecidos como fontes de energia poluentes devido à sua contribuição para o acúmulo de dióxido de carbono no meio ambiente (CHISTI, 2007). Além disso, a instabilidade política na maior parte dos países produtores faz com que haja oscilações no preço do barril de petróleo e incertezas quanto ao seu fornecimento causando impactos econômicos. Desta forma, a partir da segunda crise do Petróleo em 1974, surgiu uma nova consciência mundial a respeito da produção e consumo de energia (PARENTE, 2003). Assim, a busca por novos combustíveis, com balanço de carbono neutro, tem sido objeto de estudo nos meios acadêmico e industrial com o objetivo de garantir a produção de combustíveis renováveis e sustentáveis e também de reduzir a dependência de países desenvolvidos e em desenvolvimento ao fornecimento de petróleo.

O “green diesel” derivado de óleos vegetais não comestíveis é tido, potencialmente, como uma alternativa renovável e com balanço de carbono neutro aos combustíveis derivados de petróleo. Infelizmente, o “green diesel” derivado de plantações de oleaginosas não comestíveis, restos de óleos de cozinha e gorduras animais não tem capacidade de, realisticamente, atender nem mesmo uma pequena fração da demanda atual de combustíveis para os meios de transporte. Assim, especula-se que os óleos provenientes de microalgas sejam a única alternativa viável para produção de “green diesel” em quantidade suficiente para atender à demanda global dos meios de transporte. Do mesmo modo que as oleaginosas, as microalgas utilizam a luz solar e CO₂ para produzir triglicerídeos, porém de modo mais eficiente que as plantações de oleaginosas (CHISTI, 2007).

As microalgas têm atraído cada vez mais atenção devido ao seu alto potencial como insumo para a produção de biodiesel. Seu cultivo em águas de rejeitos tem sido considerado como o ideal para uso na produção de biodiesel. Este cultivo é visto como bastante promissor pois além de possibilitar produção do biodiesel, também promove a remoção de nutrientes inorgânicos presentes nas águas.

A conversão de gorduras e óleos em biodiesel pode ser realizada pela reação de transesterificação, produzindo ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol como produto secundário. Estes ésteres produzidos possuem propriedades similares às do petrodiesel e algumas vantagens, como por exemplo, serem originários de fontes renováveis, serem biodegradáveis, promoverem a redução das emissões de particulados e óxidos de enxofre além de poderem ser armazenados e manuseados de modo mais seguro do que os combustíveis oriundos do petróleo (KNOTHE *et al.*, 2005).

Por outro lado, pelo fato do biodiesel possuir, em sua composição, altos teores de compostos oxigenados e insaturados, este não pode substituir diretamente o petrodiesel convencional, visto que os motores atuais necessitam de adaptações que dependem do teor de biodiesel misturado ao petrodiesel.

O diesel obtido pela via catalítica de hidroxigenação (HDO) de matérias primas lipídicas é uma opção mais atraente do que o biodiesel convencional, apesar de apresentar a grande desvantagem de ser constituído por moléculas lineares, muito inconvenientes em países de clima frio. O HDO de óleos vegetais possibilita a produção de combustíveis com a composição química indistinguível da dos produtos derivados do petróleo. Uma vez que toda a biomassa possui um alto conteúdo de oxigênio, é compreensível que haja um grande interesse em se pesquisar o processo de HDO catalítico (NA *et al.*, 2012a; POPOV, KUMAR, 2013).

A conversão dos triacilglicerídeos em “green diesel” requer a eliminação do oxigênio da matéria prima, eliminação esta chamada de desoxigenação (DO). A hidroxigenação (HDO) é considerada um dos métodos mais efetivos para o refino dos triacilglicerídeos quando comparada com reações de pirólise, descarbonilação ou descarboxilação. Isto é justificado uma vez que, ao contrário das outras reações, a HDO não conduz à eliminação de uma molécula de carbono, sob a forma de CO ou CO₂. Neste tipo de reação o oxigênio é eliminado sob a forma de uma molécula de água, resultando em um processo ambientalmente limpo. A HDO consiste em várias reações em série que, na presença de H₂, removem o oxigênio na forma uma molécula de água, formando como produto n-alcanos com o mesmo número de átomos de carbono que o ácido graxo presente no triacilglicerídeo inicial. Por outro lado, a descarboxilação e a descarbonilação, por eliminarem o oxigênio na forma de CO₂ ou CO, respectivamente,

resultam em n-alcanos contendo um átomo de carbono a menos que o triacilglicerídeo original (DUAN *et al.*, 2015).

Há estudos de desoxigenação de óleos vegetais, triacilglicerídeos e ácidos graxos para produção de “green diesel” empregando diversos tipos e classes de catalisadores. Em geral, nestes estudos, procura-se avaliar a seletividade aos produtos formados e a sequência de reações envolvidas que dependem não somente do catalisador, mas também das condições reacionais empregadas.

Um grupo de catalisadores amplamente estudado no HDO de óleos vegetais é o de metais nobres suportados. Porém, além de caros, os metais nobres são escassos e apresentam sensibilidade a contaminantes, o que os torna inviáveis para utilização em processos industriais em grande escala, além de promoverem a remoção do oxigênio pelas rotas de decarbonilação e descarboxilação (SCHREIER; REGALBUTO, 2004; KALAMARAS *et al.*, 2009; JOB *et al.*, 2010; SIMAKOVA *et al.*, 2010; ARDIYANTI *et al.*, 2011; GNANAMANI *et al.*, 2011; PAYORMHORM *et al.*, 2013; CHO; REGALBUTO, 2015).

Há também diversos estudos empregando catalisadores sulfetados. Estes, apesar de serem mais baratos do que os catalisadores de metais nobres, sofrem desativação quando submetidos a longos tempos de campanha devido à perda de enxofre das fases ativas. Desta forma, de modo a mantê-los ativos, há a necessidade da adição de agentes sulfetantes à carga a ser processada, o que pode resultar na formação de produtos contendo enxofre, o que faz com que a principal vantagem da produção de biocombustíveis a partir de ácidos graxos livres, que é a produção compostos semelhantes ao petrodiesel e livres de impurezas, seja perdida (DELMON, 1999; RYYMIN *et al.*, 2010; BADAWI *et al.*, 2011; BUI *et al.*, 2011; RODSEANGLUNG *et al.*, 2015 COUMANS; HENSEN, 2017).

O terceiro grupo de catalisadores que tem sido estudado na HDO de ácidos graxos é o dos carbetos de metais de transição. Estes têm se mostrado bastante promissores nas reações de hidrotreamento e desoxigenação de óleos vegetais, triacilglicerídeos e ácidos graxos (SCHWARTZ; OYAMA, 2000; NAGAI; ZAHIDUL; MATSUDA, 2006; SOUSA, 2009, 2013; SOUSA; ZOTIN; TEIXEIRA DA SILVA, 2012; CARRIÓN, 2015).

Sabe-se, há pelo menos 20 anos, que os carbetos de metais de transição são excelentes catalisadores de HDT (OYAMA, 1992a; OYAMA, 1992b; YU *et al.*, 1997; TEIXEIRA DA SILVA *et al.*, 1997) e trabalhos na literatura apontam o carbeto bimetalico de molibdênio e nióbio, NbMoC, como um dos mais ativos para este tipo de reação (SCHWARTZ *et al.*, 2000; SCHWARTZ; OYAMA, 2000).

Há estudos da hidredesoxigenação de moléculas modelo de ácidos graxos realizados no NUCAT (SOUSA, 2009; SOUSA, 2013; CARRIÓN, 2015) utilizando carbeto de molibdênio suportado em alumina. Os estudos de Sousa revelaram que as reações de HDO dos ácidos esteárico e oleico catalisada por Mo₂C/γ-Al₂O₃ a 360 °C e 30 bar de hidrogênio produzem o *n*-C₁₈ como principal produto, indicando que a reação ocorre preferencialmente via hidrogenação do grupamento carboxila, removendo o oxigênio sob a forma de água.

Tendo em vista que os óleos de microalgas são constituídos por uma mistura de ácidos graxos sendo que aqueles contendo 18 átomos de carbono (esteárico, oleico e linoleico) os mais abundantes, o presente trabalho teve como objetivo principal investigar a rota reacional de hidredesoxigenação do ácido oleico, selecionado como molécula modelo do óleo de microalga, catalisada pelo Mo₂C/γ-Al₂O₃ e comparar o desempenho deste catalisador com o do NbMo_{1,75}C/γ-Al₂O₃.

Como objetivos específicos desta dissertação podem ser destacados:

- Sintetizar e caracterizar: Mo₂C/γ-Al₂O₃ e NbMo_{1,75}C/γ-Al₂O₃;
- Verificar o efeito da variação das condições reacionais (tempo de contato e temperatura) sobre a atividade e a distribuição dos produtos da reação catalisada por Mo₂C/γ-Al₂O₃ e NbMo_{1,75}C/γ-Al₂O₃;
- Propor uma rota reacional para a reação de hidredesoxigenação do ácido oleico sobre os carbetos metálicos suportados;
- Comparar o desempenho do Mo₂C/γ-Al₂O₃ e NbMo_{1,75}C/γ-Al₂O₃ na reação de hidredesoxigenação do ácido oleico, selecionando o mais promissor para ser empregado na hidredesoxigenação da mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de *Chlorella vulgaris*, de modo a verificar se a mistura de ácidos impacta no rendimento a “green diesel”;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos vegetais

Óleos vegetais são produtos extraídos das sementes e plantas e são constituídos por compostos orgânicos contendo, geralmente, em torno de 98% de triglicerídeos e pequenas quantidades de monoglicerídeos e diglicerídeos. Possuem também na sua composição, ácidos graxos livres, fosfolipídeos, carotenos, tocoferóis, água e outras impurezas (AXELSSON *et al.*, 2012; MA; HANNA, 1999).

A composição dos óleos vegetais é normalmente expressa em termos da composição (% em massa) em ácidos graxos, que podem ser obtidos a partir das moléculas de triglicerídeos presentes. O comprimento da cadeia e o número de insaturações variam muito dependendo da oleaginosa da qual o óleo foi extraído (AGARWAL, 2007; HUBER; SARA; CORMA, 2006) e, portanto, os ácidos carboxílicos se apresentam com proporções distintas (AGARWAL, 2007; CROOKES; KIANNEJAD; NAZHA, 1997).

O ácido oleico é o ácido carboxílico monoinsaturado encontrado em maior quantidade na maioria dos óleos vegetais e gorduras. Muitos óleos contêm quantidades consideráveis de ácidos graxos saturados como, por exemplo, o palmítico (C_{16:0}) e o esteárico (C_{18:0}). Ácidos graxos com cadeias contendo acima de 20 ácidos de carbono são encontrados em poucos óleos vegetais e, quando encontrados, estão em pequenas concentrações (GOERING, C.E., SCHWAB, A.W., DANGHERTY, M.J., PRYDE, E.H., HEAKIN, 1982; GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007; HUBER; SARA; CORMA, 2006; KANDEL *et al.*, 2014; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

2.2 Microalgas

São microorganismos que podem ser considerados como verdadeiras “fábricas celulares” movidas a luz solar e que convertem dióxido de carbono e água em potenciais biocombustíveis, alimentos, insumos e bioativos com alto valor agregado. Em adição aos produtos produzidos por estes microorganismos fotossintetizantes, as microalgas

também se mostram úteis em aplicações para biorremediação e como biofertilizantes fixadores de nitrogênio.

Além de serem eficientes fixadoras de dióxido de carbono e poderem ser cultivadas em condições adversas que não são favoráveis ao cultivo da biomassa terrestre, as microalgas apresentam elevadas taxas de crescimento utilizando como fonte de energia uma grande fração da energia solar (até 10 %) (HUBER *et al.*, 2006).

A biomassa algal contém aproximadamente 50 % de carbono em massa seca (Sánchez Mirón *et al.*, 2003). Esse conteúdo de carbono é, geralmente, proveniente do dióxido de carbono. A produção de 100 t de biomassa algal fixa, aproximadamente, 183 t de dióxido de carbono (Chisti, 2007). A fixação do carbono ocorre durante o período de crescimento da microalga que acontece durante o fornecimento de luz solar. Idealmente o “green diesel” seria produzido sem consumo de carbono, uma vez que toda a energia necessária para sua produção e processamento seria proveniente do próprio “green diesel” e do metano produzido pela digestão anaeróbica do resíduo da biomassa após a extração dos óleos.

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). Em peso seco, as microalgas podem conter de 7 a 60 % de triglicerídeos em sua composição. Porém, também é possível manipular e maximizar esta composição de triglicerídeos dependendo das condições de cultivo empregadas (KLASS, 1998).

Deve-se notar que diferentes espécies microalgais produzem diferentes composições de componentes orgânicos. A Tabela 2.1 apresenta a composição de diferentes espécies de microalgas em peso seco cultivadas em diferentes condições.

As microalgas são capazes de fornecer diferentes tipos de biocombustíveis renováveis. Destes, pode-se citar o metano, produzido pela digestão anaeróbica da biomassa algal (SPOLAORE *et al.*, 2006); o biodiesel e o “green diesel”, derivados do óleo microalgal (GAVRILESCU; CHISTI, 2005) e o biohidrogênio produzido fotobiologicamente (KAPDAN; KARGI, 2006).

Os processos para a geração dessa energia limpa proveniente de microalgas apresentam algumas limitações como a necessidade de pré-tratamentos, que aumentam os custos e dificultam o aumento de escala, que complicam a aplicação industrial do processo (BAICHA *et al.*, 2016). Porém, as microalgas têm uma taxa de crescimento bem mais elevada que as oleaginosas. Este custo elevado é decorrente da necessidade de um controle muito rigoroso de temperatura, dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. Elementos essenciais como nitrogênio, fósforo e ferro devem estar sempre presentes, além de, em alguns casos, ser necessária a presença de silício (CHISTI, 2007). O suprimento de fósforo deve ser feito em grande excesso uma vez que os fosfatos adicionados se complexam com íons metálicos que possam estar presentes na água e, assim, nem todo o fósforo adicionado se torna biodisponível.

Há apenas dois métodos praticáveis de produção de microalgas em larga escala: os “racewayponds” e os fotobiorreatores tubulares. A produção em larga escala geralmente utiliza alimentação de insumos contínua durante o dia que é interrompida durante a noite, porém o meio continua a ser misturado para impedir a decantação da biomassa (CHISTI, 2007). A produção de microalgas utilizando águas residuais tem sido frequentemente pesquisada, seja utilizando águas residuais municipais ou águas residuais de criação de suínos (WANG *et al.*, 2015). Porém, o aumento de escala para sua comercialização tem sido impedido tanto pela ineficiência de produção quanto pelo fato da seletividade a óleos com alto teor de compostos C₁₈₊ ser de difícil obtenção (VANDAMME *et al.*, 2015).

Tabela 2.1- Composição das microalgas (% peso seco) cultivadas em diferentes condições (GOERING, C.E. *et al.*, 1982; GUNSTONE *et al.*, 2007; HUBER *et al.*, 2006; KANDEL *et al.*, 2014; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

Espécie	Condições de cultivo		Componentes orgânicos (% peso seco)					
	NaCl	Nutrientes	Cinzas	TG ^a	P ^b	C ^c	G ^d	D ^e
<i>Botryococcus braunii</i>	0	Enriquecido	5,6	44,5	22	14,1	0,1	19,3
	0	Deficiente	7,8	54,2	20,6	14,3	0,1	10,8
	0	Enriquecido	59,6	46,3	15	13,3	0,1	25,3
<i>Chlorella Vulgaris</i>	0	Enriquecido	20	31,3	36,5	23,6	2,1	6,5
<i>Dunaliella bardawil</i>	2	Deficiente	14,7	10,4	9,7	40,4	16,4	23,1
	0,5	Enriquecido	8,6	25,3	29,3	16,3	9,4	19,7
<i>Dunaliella salina</i>	0,5	Deficiente	7,7	9,2	12,5	55,5	4,7	18,1
	2	Enriquecido	21,7	18,5	35,9	12,5	27,7	5,4
<i>Ankistrodesmus</i> sp.	0	Enriquecido	4,5	24,5	31,1	10,8	0,1	33,5
	0,5	Enriquecido	12	7,1	37	11,2	0,1	44,6
<i>Isochrysis</i> sp.	0,5	Deficiente	52	26	23,3	20,5	0,1	30,1
	1	Enriquecido	65,9	15,3	34,7	15,5	0,1	34,4
<i>Nanochloris</i> sp.	0	Enriquecido	13,6	20,8	33,1	13,2	0,1	32,8
<i>Nitzschia</i> sp.	1,4	Enriquecido	20,4	12,1	16,8	9,2	0,1	61,8

^a – Triglicerídeos ^c - Carboidratos ^e - Desconhecido
^b – Proteínas ^d – Glicerol

2.3 Óleo de microalgas como fonte de biocombustíveis

O uso de microalgas como matéria prima para combustíveis veiculares não é uma ideia nova, porém, está atualmente sendo levada mais a sério por causa das recentes preocupações com o aquecimento global associado à queima de combustíveis

fósseis bem como ao fato de ser um método de produção de energia renovável considerado livre de carbono (CHISTI, 2007).

Atualmente a produção de biodiesel para fins comerciais é feita a partir de óleos vegetais e gorduras. Porém, este panorama está mudando lentamente visto que, hoje em dia, diversas companhias como a Neste Oil, Petrobras e Eni + UOP estão pesquisando processos para viabilizar a comercialização de biocombustíveis a partir de microalgas, tendo patenteado processos para a produção do “green diesel” a partir de triglicerídeos obtidos das microalgas. A tecnologia para produção de biocombustíveis não é considerada tão recente. Há relatos, por exemplo, da produção de biodiesel sendo feita há mais de 100 anos. Tipicamente o biodiesel é produzido comercialmente pela reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol na presença de catalisador homogêneo básico, produzindo glicerol e o biodiesel (mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos). O processo de produção do biodiesel é tipicamente realizado pela rota apresentada na Figura 2.1. Após a reação de transesterificação, a massa reacional final é separada em duas fases, contendo glicerina bruta na fase mais pesada; enquanto que a fase menos densa tem como constituição uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, misturado com excessos reacionais de álcool e de impurezas (PARENTE, 2003).

Para a substituição de todo o combustível veicular consumido nos Estados Unidos por biodiesel, seria necessária uma produção anual de 0,53 bilhões de metros cúbicos de biodiesel. Realisticamente, plantações de oleaginosas, rejeitos de óleo de cozinha e gordura animal não têm como satisfazer essa demanda, pois seriam necessárias extensas áreas não sustentáveis para plantações ou criação de animais de modo a garantir quantidades necessárias de triglicerídeos. A Tabela 2.2 compara os rendimentos em óleo por hectare de alguns vegetais, bem como as áreas necessárias para o cultivo dos mesmos, visando atender 50 % da demanda de combustíveis para transporte nos EUA.

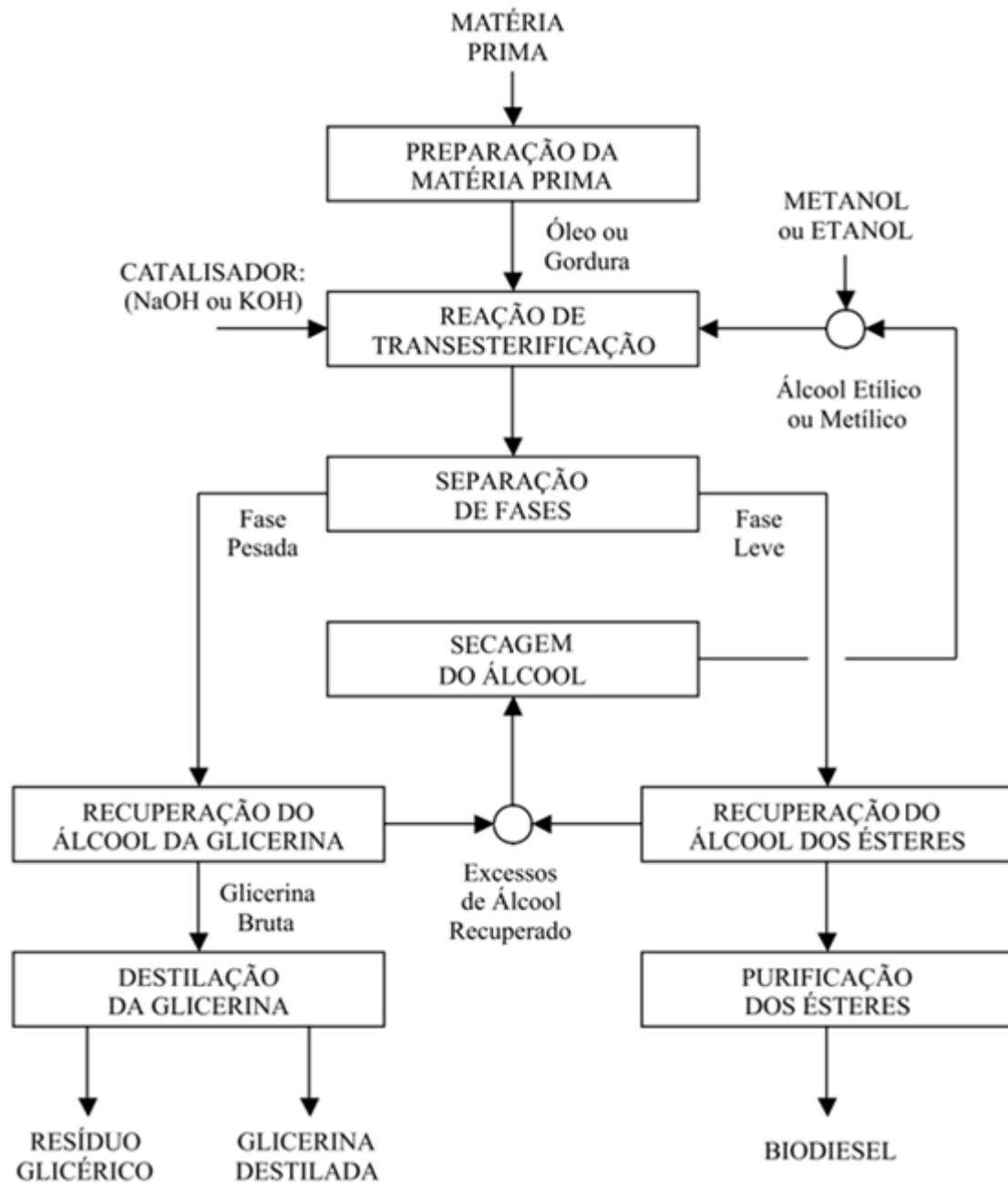


Figura 2.1 – Rota operacional tipicamente utilizada no processo de produção do biodiesel (Adaptado de PARENTE, E., 2003).

Tabela 2.2 – Comparação da produtividade de fontes de diesel (Adaptado de CHISTI, 2007).

Plantação	Rendimento de óleo (L/ha)	Área de terreno requerida (M ha) ^a	Percentual necessário da área de plantações nos EUA ^a
Milho	172	1540	846
Soja	446	594	326
Canola	1190	223	122
Jatrofa	1892	140	77
Coco	2689	99	54
Óleo de palma	5950	45	24
Microalga ^b	136900	2	1,1
Microalga ^c	58700	4,5	2,5

^a – Para atender 50 % da demanda de combustíveis de transporte dos EUA

^b – 70 % de óleo (em massa) na biomassa.

^c – 30 % de óleo (em massa) na biomassa.

Quando são considerados os valores de área necessária para suprir a demanda de 50 % de combustíveis veiculares nos EUA, constata-se uma mudança drástica no cenário, pois, as áreas necessárias para a produção de óleo proveniente de microalgas são muito menores caso sejam utilizados fotobiorreatores para a produção da biomassa.

Pode-se observar também pela Tabela 2.2 que as microalgas parecem ser a única fonte de óleo capaz de suprir 50 % da demanda do biodiesel de transporte nos EUA. Microalgas costumam duplicar sua biomassa em 24 horas. Já durante o seu crescimento exponencial, a duplicação da biomassa pode ocorrer em até 3,5 horas (CHISTI, 2007). Além disso, é comum que as microalgas possuam de 20 a 50 % de óleo em massa, como observado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Conteúdo de óleo em algumas microalgas (Adaptado de CHISTI, Y., 2007).

Microalga	Óleo percentual (massa seca)
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75
<i>Chlorella</i> sp.	28-32
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca</i> sp.	16-37
<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Isochrysis</i> sp.	25-33
<i>Monallanthus salina</i>	>20
<i>Nannochloris</i> sp.	20-35
<i>Nannochloropsis</i> sp.	31-68
<i>Neochloris oleoabundans</i>	35-54
<i>Nitzschia</i> sp.	45-47
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
<i>Schizochytrium</i> sp.	50-77
<i>Tetraselmis sueica</i>	15-23

O aumento da produção de biodiesel resultou em um aumento significativo da oferta de glicerina no mercado. Isto porque para cada tonelada de biodiesel produzido, são produzidos 100 kg de glicerina como subproduto (MENDES; SERRA, 2012). Este crescimento da oferta sem que a demanda tenha aumentado proporcionalmente levou a uma redução no preço da glicerina. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (SANAIOTTE; UFSCAR, 2010), em 2008 o Brasil possuía uma demanda anual de cerca de 40 mil toneladas de glicerina. Em contrapartida, em 2011, o país teve

uma produção de 260 mil toneladas, ou seja, 220 mil toneladas a mais do que a demanda (ANP, 2012).

O excedente de glicerina não comercializado não pode simplesmente ser descartado, pois criaria um problema ambiental devido à sua alta demanda bioquímica de oxigênio. Neste contexto, são crescentes as pesquisas relacionadas à valorização do glicerol por sua transformação em produtos com maior valor agregado. Na China, por exemplo, a halogenação da glicerina visando a produção de epícloridrina, amplamente utilizada na produção de resinas epóxi foi amplamente estudada e já há várias unidades comerciais em operação. Além disso, diversos estudos visando a síntese de elastômeros, aditivos da indústria do papel, produção de acroleína, produção de gás de síntese por reações de reforma e produção de hidrogênio têm sido estudados por grupos de pesquisa do mundo inteiro (MOTA *et al.*, 2009).

Deve-se recordar também que, para a produção de biodiesel, emprega-se como reagente uma substância proveniente principalmente de fontes de origem fóssil, que é o metanol. Uma vez que se tem a intenção de reduzir a dependência do petróleo empregando processos renováveis e mais limpos, utilizar uma fonte energética ainda dependente do petróleo não se encontra como a melhor solução.

Assim, o hidroprocessamento catalítico por desoxigenação (HDO) aparece como alternativa à transesterificação, produzindo, ao invés de biodiesel, o “green diesel”, que apresenta uma composição de hidrocarbonetos semelhantes à da fração diesel, tendo, a HDO como melhor rota alternativa para a obtenção de combustíveis renováveis com propriedades similares às do petrodiesel, apresentando, como vantagem adicional, o fato de não haver a formação de glicerol.

2.3.1 Ácidos Graxos

Ácidos graxos são ácidos orgânicos monocarboxílicos, geralmente com longas cadeias alifáticas lineares que podem ser saturadas ou insaturadas. Geralmente os ácidos graxos naturais possuem cadeias carboxílicas com comprimentos de C₄ a C₂₂ sendo aqueles com C₁₈ os mais comumente encontrados. Destes, tem-se os ácidos oleico (C_{18:1}), palmítico (C_{16:1}) e linoleico (C_{18:2}) como os mais comumente encontrados na

natureza, constituindo aproximadamente 80 % das “comodities” de óleos e gorduras (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

Os ácidos graxos naturais têm suas estruturas constituídas por números pares de átomos de carbonos devido ao método como estes são biossintetizados. Devido à sua biossíntese, as ligações duplas inseridas costumam ter posições específicas relativas ao carbono carboxílico. Estes têm como conformação mais estável a forma estendida, na qual as moléculas se agrupam de forma compacta e, assim, os átomos de carbono interagem com os átomos de carbono da cadeia vizinha por meio de forças de van der Waals.

O comprimento e o grau de insaturação são os fatores que mais influenciam as propriedades físicas destes compostos (NELSON; COX, 2002). É possível se utilizar como exemplo os ácidos graxos contendo entre 12 e 24 átomos de carbono. Os ácidos graxos saturados com este comprimento de cadeia possuem consistência de cera, enquanto que os insaturados com o mesmo comprimento de cadeia são líquidos que apresentam uma consistência oleosa. Este fenômeno ocorre devido aos diferentes graus de empacotamento resultantes das diferentes conformações das moléculas. Esta característica resulta em diferentes pontos de fusão, conforme pode ser observado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Nomenclatura, fórmula molecular e ponto de fusão dos ácidos graxos mais comuns (GOERING, C.E., SCHWAB, A.W., DANGHERTY, M.J., PRYDE, E.H., HEAKIN, 1982; GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007; KNOTHE *et al.*, 2005; NELSON; COX, 2002; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

Estrutura	Nome sistemático	Nome comum	Fórmula Molecular	Ponto de fusão (°C)
12:0	Dodecanóico	Láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	44,2
14:0	Tetradecanóico	Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	53,9
16:0	Hexadecanóico	Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	63,1
16:1	9Z-Hexadecenóico	Palmitoleico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	-0,5
18:0	Octadecanóico	Esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	69,6
18:1	9Z-Octadecenóico	Oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	13,4
18:2	9Z,12Z-Octadecadienóico	Linoleico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	-5,0
18:3	9Z, 12Z, 15Z-Octadecatrienóico	Linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	-11,0
20:0	Eicosanóico	Araquídico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	76,5
22:0	Docosanóico	Behênico	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	80,0
22:1	13Z-Docosenóico	Erúico	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	33,5
24:0	Tetracosanóico	Lignocérico	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	86,0

Os ácidos graxos saturados têm como forma mais estável a cadeia linear estendida. Diferentemente dos ácidos graxos insaturados que, como decorrência das duplas ligações presentes, têm cadeia angular, não permitindo um agrupamento tão compacto quanto o das moléculas saturadas (Figura 2.2). Devido a este agrupamento menos compacto as interações entre as moléculas dos ácidos graxos insaturados são mais fracas, resultando nos seus menores pontos de fusão (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

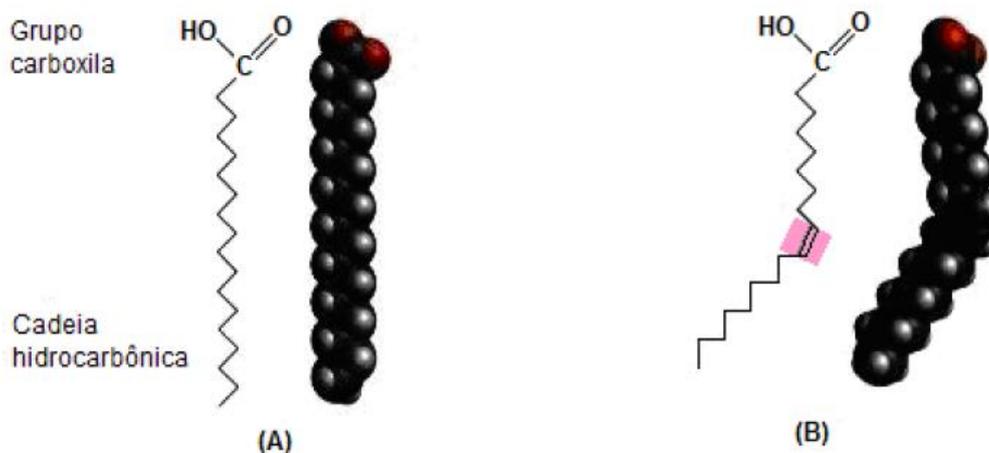


Figura 2.2 - Representação esquemática da estrutura dos ácidos esteárico (A) e ácido oléico com dupla ligação cis (B) (Adaptado de NELSON; COX, 2002).

2.3.2 Triacilgliceróis

Triacilgliceróis, também conhecidos como apenas triglicerídeos, são ésteres derivados do glicerol que são obtidos a partir da reação de esterificação de três moléculas de ácidos carboxílicos de cadeia longa com uma molécula de glicerol. Nesta reação, três hidroxilas presentes na estrutura do glicerol reagem com os radicais carboxílicos dos ácidos, resultando em cadeias carboxílicas que não necessariamente possuem a mesma quantidade de carbonos.

Os trigliceróis são denominados a partir dos ácidos graxos dos quais são derivados, como é o caso, por exemplo, da tristearina que possui três cadeias de ácido esteárico, ou da tripalmitina que possui três cadeias de ácido palmítico.

Por possuírem ligações éster polares do glicerol aos radicais carboxílicos também polares dos ácidos graxos, os triacilgliceróis se tornam altamente hidrofóbicos e, portanto, insolúveis em água (NELSON; COX, 2002).

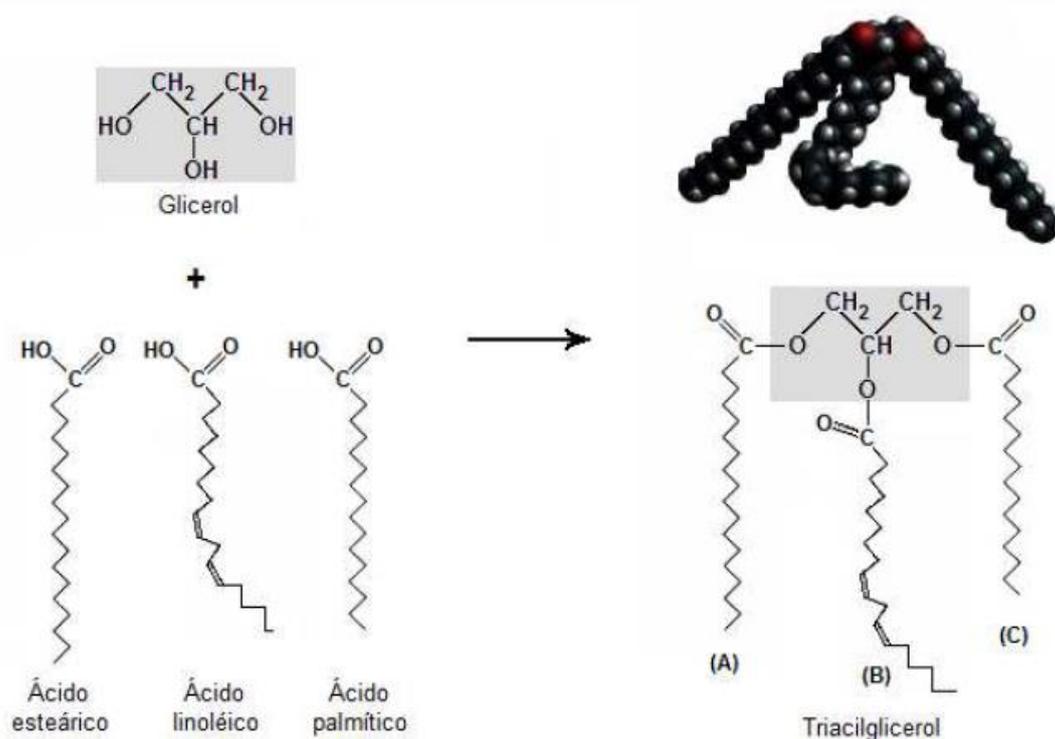


Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura de um triacilglicerol constituído por três ácidos graxos diferentes – ácido esteárico (A), ácido linoleico (B) e ácido palmítico (C) – ligados aos glicerol (Adaptado de NELSON; COX, 2002).

2.3.3 Craqueamento térmico

O craqueamento térmico é um processo de decomposição de moléculas orgânicas que emprega elevadas temperaturas. Os produtos gerados no craqueamento de triacilglicerídeos são alcanos, alkenos e ácidos graxos. Este processo também pode ocorrer com utilização de catalisadores, a fim de se obter os mesmos resultados empregando temperaturas mais baixas. Na indústria petroquímica, os catalisadores comumente utilizados em processos de craqueamento são zeólitas e alumina-silicatos mesoporosos. Este processo também pode ser aplicado a óleos vegetais porém, devido a ser pouco seletivo e resultar em uma grande variedade de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, não é tão indicado quando se quer um produto específico como no caso da produção de biocombustíveis do tipo diesel. O craqueamento térmico também é comumente conhecido como pirólise (NA *et al.*, 2012).

2.3.4 Transesterificação

A transesterificação é definida, na química, como uma reação entre um álcool e um éster que se processa pela substituição do grupo alcóxi do éster pelo do álcool e vice-versa. Para resultar em um melhor desempenho e maior taxa, as reações são frequentemente catalisadas por bases, sendo possível ser catalisadas também por ácidos. Quando aplicada especificamente a óleos e gorduras, os triacilglicerídeos são convertidos a ésteres por meio da reação com um álcool, mais frequentemente metanol ou etanol, na presença de catalisadores básicos, como KOH ou NaOH, gerando como co-produto o glicerol conforme esquematizado na Figura 2.3.1.

O processo de transesterificação produz ésteres alquílicos, que também são conhecidos como biodiesel, que é um combustível biodegradável, não tóxico e pouco poluente, (ZHAO *et al.*, 2013).

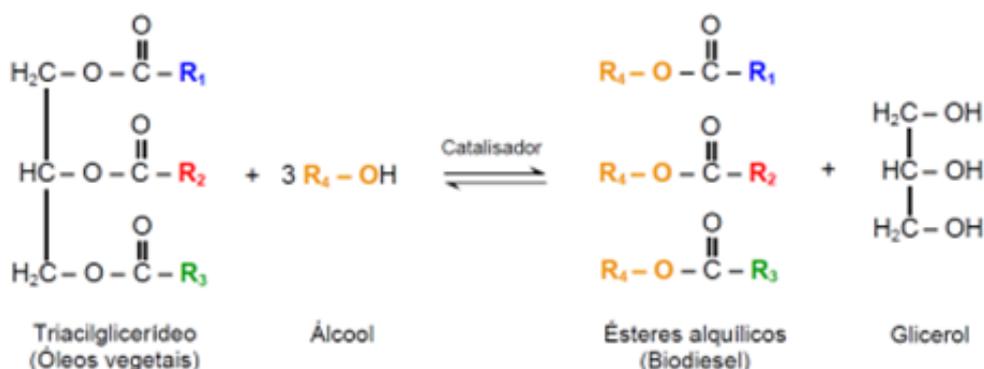


Figura 2.4 - Reação de transesterificação para produção de ésteres alquílicos (biodiesel) a partir de triacilglicerídeos (adaptado de SOUSA, 2013).

Existe, porém, o problema de o biodiesel não ser completamente compatível com os motores a diesel convencionais. Isto ocorre devido ao seu alto teor de oxigênio, podendo resultar em depósitos de carbono, alta corrosividade e coqueamento dos injetores, além de ter baixa fluidez em temperaturas baixas devido à sua alta viscosidade. Assim, o biodiesel ainda precisa ser melhorado, sendo misturado com o petrodiesel, ou então os motores devem ser adaptados para sua utilização. Outro aspecto da reação de transesterificação de triglicerídeos é a formação de glicerol, o qual deve ter uma destinação adequada.

2.3.5 Biorrefinarias

O conceito de biorefinaria integrada foi proposto no fim dos anos 90. Em 1997 foi introduzido o termo “Green Biorefinery”, representado por um complexo completamente integrado, sustentável ambientalmente, que utiliza a tecnologia atual existente em refinarias de petróleo, porém fazendo uso de recursos renováveis para a produção de materiais e energias renováveis (MAITY, 2015). De acordo com o Departamento de Energia dos EUA (DOE) “*Uma biorefinaria é o conceito de uma planta de processamento onde o insumo de biomassa é convertido e extraído resultando em um espectro de produtos valiosos*”. Para o Laboratório Nacional Americano de Energias Renováveis (NREL), uma biorefinaria é definida como “*Uma instalação que integra processos de conversão de biomassa e equipamentos para a produção de combustíveis, energia e químicos a partir da biomassa*”. Ambas são definições análogas às definições de refinarias industriais de petróleo e petroquímica.

De forma geral, uma biorrefinaria baseia-se na valorização completa da fonte de biomassa, englobando uma perda mínima de energia e massa, a fim de se maximizar o valor global da cadeia produtiva. Segundo (REN *et al.*, 2015), uma biorrefinaria pode ser resumida nas seguintes etapas:

- Separação da biomassa nos seus componentes principais (remoção de água, engrossamento da célula, filtragem e secagem da biomassa, para obtenção de proteínas, aminoácidos, óleos, sais minerais) em unidades primárias de fracionamento;
- Conversão das frações intermediárias em produtos de pronto consumo e compostos intermediários como, por exemplo, álcoois ou ácidos, moléculas plataforma como, por exemplo, os ácidos oleico, levulínico ou fenólico;
- Aprimoramento (catalítico, térmico, etc) adicional dos produtos para produção de compostos diferenciados com elevado valor agregado;
- Utilização dos resíduos de todas as etapas na cogeração de calor e energia.

As principais rotas de transformação de biomassa em produtos que possuem potencial para substituir os derivados do óleo cru são a termoquímica, a bioquímica e a hidrolítica (BRIDGWATER, 2012; SHELDON, 2014; ZHOU *et al.*, 2011).

Na rota hidrolítica, a celulose e hemicelulose são transformadas em moléculas multifuncionalizadas, chamadas de moléculas plataforma. Essas moléculas podem, por sua vez, ser convertidas numa infinidade de diferentes compostos de alto valor agregado, como por exemplo, hidrocarbonetos líquidos direcionados à utilização direta como combustível para transportes ou solventes diversos (MAI, 2015).

Na rota termoquímica, a biomassa é processada por completo visando a produção de um produto objetivo, como por exemplo o bio-óleo, por pirólise, sem a necessidade de fracionamento prévio. A produção do gás de síntese também é um outro exemplo de rota termoquímica, sendo obtido via gaseificação da biomassa e posterior conversão em diferentes combustíveis e/ou produtos químicos.

Na rota biológica, a biomassa é decomposta por meio da ação de microorganismos, podendo ser convertida, por fermentação ou pela hidrólise enzimática, em álcoois que podem ser utilizados como combustível ou convertidos em outros compostos de maior valor comercial ou, ainda, em metano, pela digestão anaeróbica, o qual é aproveitado para gerar o vapor como energia térmica.

Com relação à integração da biomassa microalgal na produção de combustíveis e de energia cabe comentar que a mesma tem sido dificultada pelo custo elevado de comercialização quando comparado ao dos combustíveis provenientes de outras matérias primas. Para a produção custo-efetiva deve-se considerar três fatores (CHUNG, Y.; LEE, J.; CHUNG, C. 2017):

- i) Disponibilidade da matéria prima (biomassa algal e conteúdo de lipídios);
- ii) Procedimento sintético de processamento e extração;
- iii) Produção de “green diesel” de alta qualidade a partir da biomassa.

2.4 Desoxigenação catalítica

A desoxigenação catalítica envolve todas as reações de remoção do oxigênio de uma molécula (GOSSELINK *et al.*, 2013), que pode ocorrer por descarbonilação, formando CO, descarboxilação, formando CO₂, ou hidrodessoxigenação, formando H₂O.

A desoxigenação catalítica de óleos vegetais e/ou gorduras apresenta a grande vantagem de conduzir à formação de hidrocarbonetos semelhantes àqueles presentes na fração diesel, além de não haver a formação de glicerol, de modo que o produto final apresenta menor teor de oxigênio. O principal problema, que é a formação de compostos oxigenados da transesterificação, pode ser resolvido pela utilização de catalisadores heterogêneos. O diesel gerado a partir da desoxigenação catalítica é compatível com os motores a diesel convencionais, sendo esta a principal vantagem da técnica. Além disso, o diesel proveniente da desoxigenação catalítica também supera o desempenho dos combustíveis fósseis por apresentar um número de cetano na faixa de 85 a 99 (SIMAKOVA *et al.*, 2010; SMITH; GREENWELL; WHITING, 2009).

O uso da desoxigenação catalítica também possui a vantagem no que diz respeito à matéria-prima, podendo essa ser constituída por um amplo espectro de insumos. A matéria-prima pode ser proveniente de plantações de vegetais, gorduras animais ou do cultivo de microalgas.

As vantagens da desoxigenação catalítica não param na formação de produtos vantajosos ou facilidade de obtenção de matérias primas. Há também suas vantagens em termos de catalisadores, compatibilidade com a infraestrutura já existente nas refinarias de petróleo e compatibilidade dos produtos obtidos com os motores atuais.

Quando se trata dos catalisadores, tem-se a vantagem de serem empregados catalisadores heterogêneos, que, em comparação com os homogêneos, são mais facilmente separados do meio reacional, geram menos resíduos tóxicos e podem ser reutilizados, diminuindo os custos de produção.

Os avanços na catálise heterogênea são movidos pela relação entre estrutura e função que definem a performance do catalisador, como sua atividade, seletividade e vida útil. Para aplicação na desoxigenação e melhoramento da biomassa, é fundamental o uso de catalisadores que possuam propriedades bifuncionais, com sítios metálicos e ácidos. Estes sítios metálicos e ácidos são ideais pois favorecem a quebra da ligação C-O sobre a ligação C-C (RUDDY *et al.*, 2014).

Além disto, a desoxigenação catalítica tem sua relevância industrial comprovada, uma vez que grandes empresas como a Petrobras, SK-Innovation, Neste Oil e UOP/ENI possuem patentes de processos de hidrotreamento de óleo vegetal para

a produção do “green diesel”. O “green diesel” produzido possui propriedades de combustão melhores que as do biodiesel, além de idealmente se encontrar livre de enxofre, oxigênio, nitrogênio e compostos aromáticos (SANTILLAN-JIMENEZ; CROCKER, 2012).

Sabe-se que a desoxigenação pode ocorrer via hidrodeseoxigenação, descarboxilação e descarbonilação, respectivamente, conforme representado na Figura 2.4.

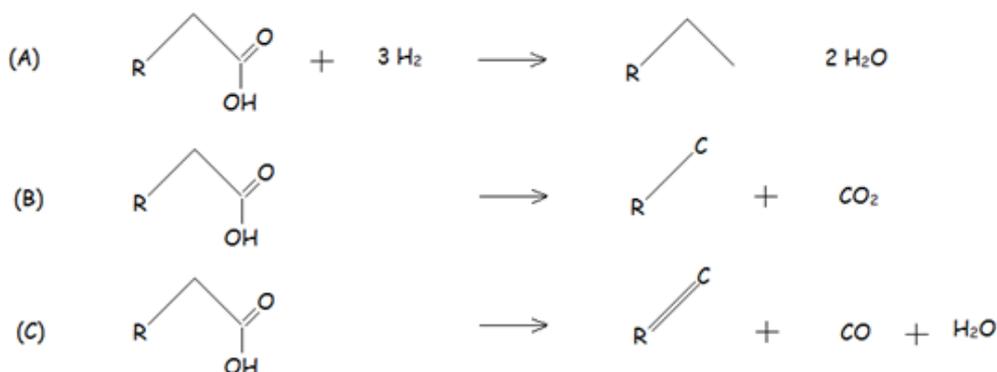


Figura 2.5 - Possíveis reações de desoxigenação catalítica de ácidos graxos: hidrodeseoxigenação (A), descarboxilação (B) e descarbonilação (C).

A hidrodeseoxigenação é o processo em que o oxigênio é removido da molécula utilizando o hidrogênio molecular. Para ácidos graxos, isto significa diminuir o estado de oxidação do carbono atômico do grupo carboxílico, na presença de H_2 , para formar hidrocarbonetos e água (GOSSELINK *et al.*, 2013).

É ideal que ocorra a hidrodeseoxigenação na presença de hidrogênio não tendo a quebra da ligação C-C do carbono carboxílico. Esta é a remoção dos oxigênios na forma de água pela hidrodeseoxigenação resulta em um combustível com maior poder calorífico.

2.5 Carbetos de metais de transição

2.5.1 Definição e propriedades

A incorporação de carbono aos interstícios da estrutura cristalina dos metais de transição produz uma classe de compostos, conhecida como carbetos de metais de

transição, com propriedades eletrônicas semelhantes às dos metais nobres e propriedades físicas de materiais cerâmicos. Estas ligas intersticiais são bastante interessantes uma vez que combinam as propriedades físicas dos materiais cerâmicos com as propriedades eletrônicas dos metais de transição (OYAMA, 1992a). Estes materiais possuem dureza elevada, são resistentes à corrosão, possuem altos pontos de fusão e elevada força de tensão, propriedades estas semelhantes às dos materiais cerâmicos (OYAMA, 1992b). Por outro lado, estas ligas metálicas apresentam propriedades eletrônicas e magnéticas similares às dos metais, como condutividade elétrica, suscetibilidade magnética e capacidade calorífica.

A estrutura cristalina dos carbetos de metais de transição não é semelhante à do metal de origem em seu estado elementar. Pode-se utilizar o molibdênio metálico como exemplo: o molibdênio possui estrutura do tipo CCC (cúbica de corpo centrado), porém, ao ser incorporado o carbono à sua estrutura cristalina, formando o Mo_2C , esta se altera e passa a ser hexagonal compacta (HCP), estrutura semelhante à do rutênio metálico.

Esta mudança de estrutura cristalina observada ao se converter o metal em carbeto pode ser explicada pela teoria de Engel-Brewer (BREWER, 1968): a formação de ligações ocorre em decorrência da superposição dos orbitais sp do composto não metálico presente, com os orbitais d do metal. Esta liga metálica formada tem sua estrutura cristalina dependente da quantidade de elétrons sp externos por átomo de metal. Para os carbetos de metais de transição, ocorre uma ligação carbono-metal, o que resulta na superposição dos orbitais sp do carbono com os orbitais d do metal e, por consequência, a quantidade de elétrons sp externos por átomo de metal se altera, influenciando na estrutura cristalina adotada pela liga metálica.

Esta alteração da estrutura cristalina, decorrente da introdução de não-metais nas posições intersticiais dos metais de transição, também vem acompanhada da expansão da rede cristalina e, conseqüentemente, do aumento da distância metal-metal. Como exemplificado na Tabela 2.5, o aumento na distância metal – metal resulta numa contração da densidade de estados da banda eletrônica d (Figura 2.6). Esta contração faz com que o estado de densidade no nível de Fermi em carbetos se torne tão alto quanto o dos metais dos grupos 8, 9 e 10, conferindo aos carbetos de metais de transição o comportamento semelhante ao de metais nobres (OYAMA, 1992b).

Tabela 2.5 - Distância metal – metal para metais de transição e seus respectivos carbetos (Adaptado de OYAMA, 1992a).

Distância metal - metal (pm)		
Elemento	Metal	Carbeto
Titânio	295	432
Vanádio	262	416
Nióbio	285	446
Molibdênio	272	300
Tungstênio	274	290
Rênio	276	302

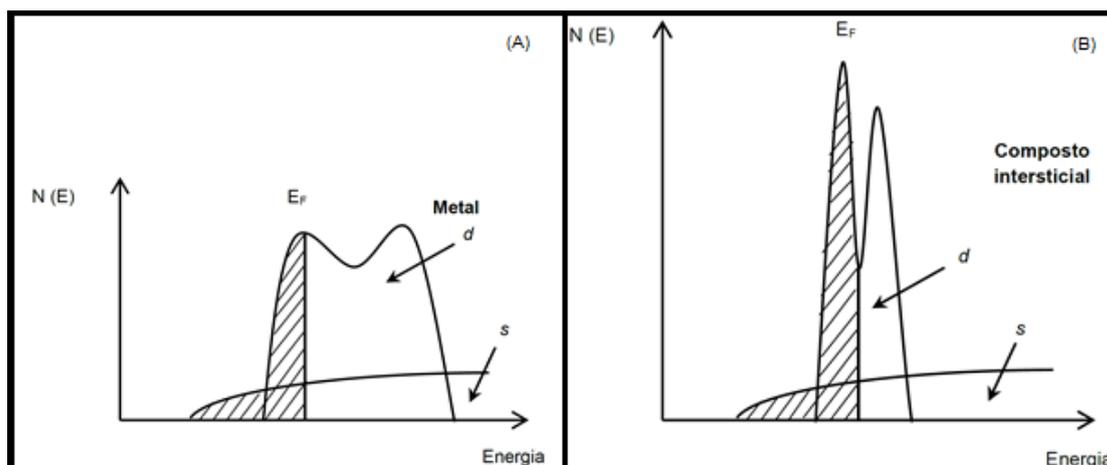


Figura 2.6 – Representação da contração da banda de um metal de transição (A) ao se formar um composto intersticial (B) (Adaptado de CARRIÓN, 2015).

Na década de 1970, Levy e Boudart observaram que o WC apresentava atividade na reação de isomerização do 2,2-dimetilpropano a 2-metilbutano, reação que, até o momento, era catalisada somente por metais nobres. A partir desse trabalho, esta classe de catalisadores passou a atrair cada vez mais atenção da comunidade catalítica internacional. Isso ocorreu pelo fato dos carbeto de metais de transição serem materiais de custo inferior aos metais nobres, porém com atividades catalíticas semelhantes.

2.5.2 Síntese de carbetos

Tradicionalmente, carbetos de metais de transição são sintetizados empregando-se métodos metalúrgicos, desenvolvidos por Henri Moisson no século XIX. Tais métodos consistem em reagir-se metais, hidretos de metais ou óxidos metálicos com quantidades estequiométricas de carbono em atmosfera redutora a altas temperaturas (1200 a 2000 °C) obtendo-se, assim, carbetos com baixos valores de área específica. Estas técnicas ainda são utilizadas hoje em dia na indústria metalúrgica, porém, não são convenientes para a área de catálise devido aos baixos valores de área específica dos materiais sintetizados. Devido à necessidade de obtenção de materiais com elevados valores de área específica, para serem utilizados como catalisadores, novos métodos de síntese foram desenvolvidos.

Em 1985, o grupo de BOUDART (VOLPE e BOUDART, 1985) desenvolveu a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC). Esta nova metodologia possibilitou a obtenção de carbetos de metais de transição com elevados valores de área específica, o que aumentou ainda mais o interesse de aplicação desses materiais à catálise, tendo sido aplicados a diferentes reações de interesse, dentre elas a de reforma (SEHESTED *et al.*, 2002; TREACY e ROSS, 2004; CHEEKATAMARLA e THOMSON, 2005), hidrotratamento (HDT) (RAMANATHAN e OYAMA, 1995; AEGERTER *et al.*, 1996; XIAO *et al.*, 2000) e hidrogenação (OYAMA, 1992; DHANDAPANI *et al.*, 1998; ; CHOI *et al.*, 2000; PANG *et al.*, 2012). Atualmente, o TPC é o método mais difundido e utilizado em catálise, consistindo, sucintamente, em submeter um óxido de metal de transição, o precursor do carbeto, a uma atmosfera carburante (H₂ e uma fonte de carbono) sob aquecimento programado. Empregando esta metodologia é possível preparar tanto carbetos na forma mássica, quanto na forma suportada.

Apesar da metodologia do TPC ter sido desenvolvida em 1985, sua primeira síntese, realizada por VOLPE, não foi de modo direto. Primeiramente o óxido precursor foi transformado em um nitreto para, em seguida, ser carburado. Lee *et al.* (1987) foram os primeiros a apresentar a síntese direta do carbeto de molibdênio (Mo₂C) por meio da carburação do seu óxido empregando, para isso, uma mistura 20 % CH₄/H₂ (v/v). Nesta síntese foi realizado o monitoramento dos perfis de formação de água e consumo de

CH₄ por cromatografia em fase gasosa em linha, conforme apresentado na Figura 2.7 (A). Para melhor entender e explicar o que estava ocorrendo, foi realizada, também, a redução com programação de temperatura (TPR) do óxido de molibdênio, empregando H₂ puro, sendo apresentado o perfil de formação de H₂O na Figura 2.7 (B).

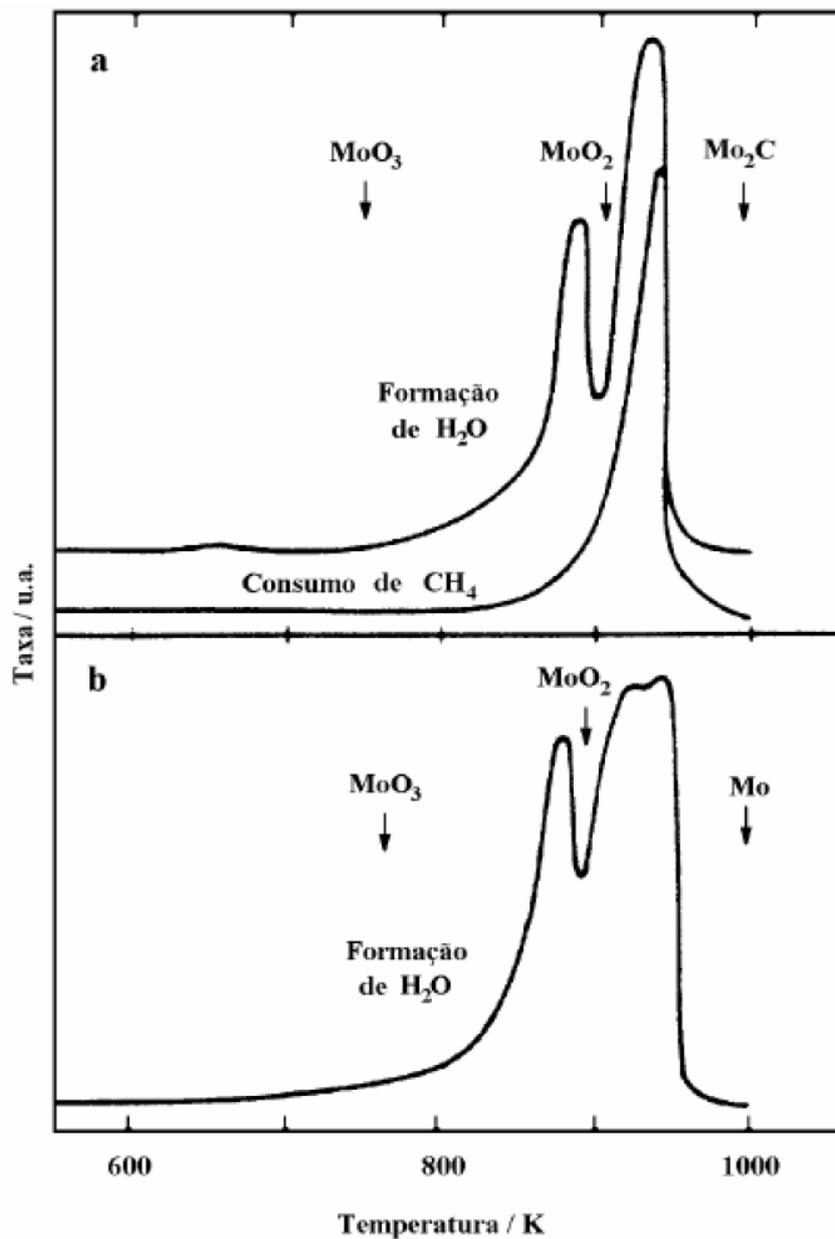


Figura 2.7 - Perfis de formação de H₂O e consumo de CH₄ durante a carburização do MoO₃ a temperatura programada empregando corrente de 20 % (v/v) CH₄/H₂ (a) e de redução do MoO₃ empregando corrente de H₂ puro (b) (adaptado de LEE *et al.*, 1987).

Os autores concluíram nesse estudo que o controle de parâmetros de síntese, tais como taxa de aquecimento, velocidade espacial e temperatura final são muito importantes para que sejam obtidos materiais com valores de área específica elevados, bem como com a superfície isenta de carbono pirolítico.

HANIF *et al.* (2002) investigaram, por termogravimetria, a influência da taxa de aquecimento sobre a temperatura final de síntese de carbeto de molibdênio mássico via TPC de MoO_3 , usando como mistura carburante 10 % (v/v) de etano em hidrogênio e empregando taxas de aquecimentos distintas (10 , 2 e 1 $^\circ\text{C min}^{-1}$), sendo, os resultados obtidos, apresentados na Figura 2.8. Observa-se que, reduzindo-se a taxa de 10 para 2 $^\circ\text{C min}^{-1}$, a temperatura inicial de carburação varia de aproximadamente 600 $^\circ\text{C}$ para cerca de 380 $^\circ\text{C}$. É importante ressaltar que, apesar do etano possibilitar uma carburação a temperatura mais baixa (380 $^\circ\text{C}$) quando comparado ao metano, empregando-se a mesma taxa de aquecimento, o etano gera materiais finais mais contaminados por carbono pirolítico, o que diminui sua atividade catalítica.

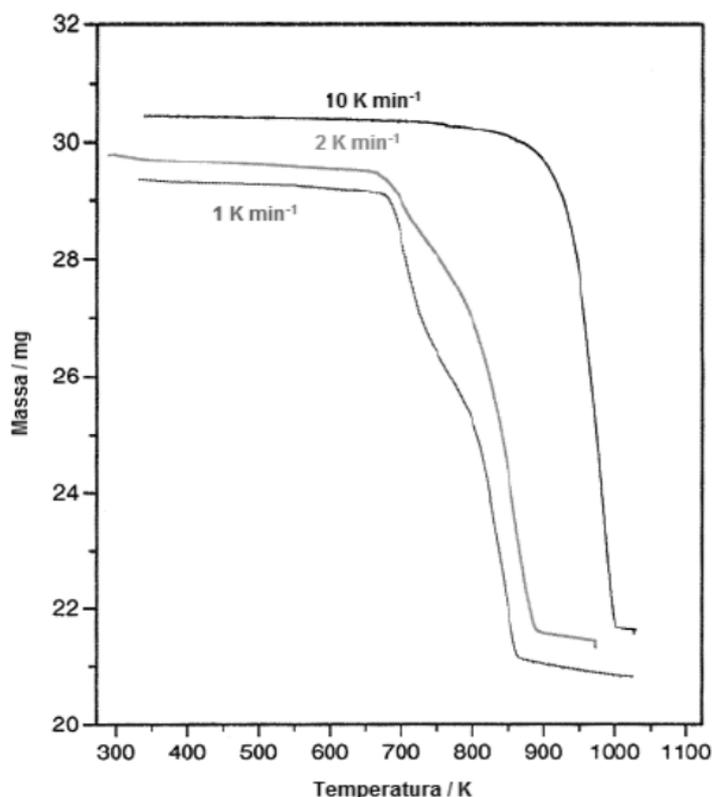


Figura 2.8 – Termogramas de carburação de amostras de MoO_3 a diferentes taxas de aquecimento (Adaptado de HANIF *et al.*, 2002).

Pelos termogramas, os autores puderam concluir que a primeira perda de massa, com um total de 11 % ocorria devido à transformação do MoO_3 em MoO_2 . Já a segunda perda, de 17 %, seria referente à formação do oxicarbeto de molibdênio [MoO_xC_y , onde $(x+y)<1$]. Por fim, uma perda de 29,5 % da massa, era decorrente da formação do Mo_2C . Assim, os autores propuseram a síntese do carbeto de molibdênio a partir do MoO_3 , segundo o esquema da Figura 2.9.

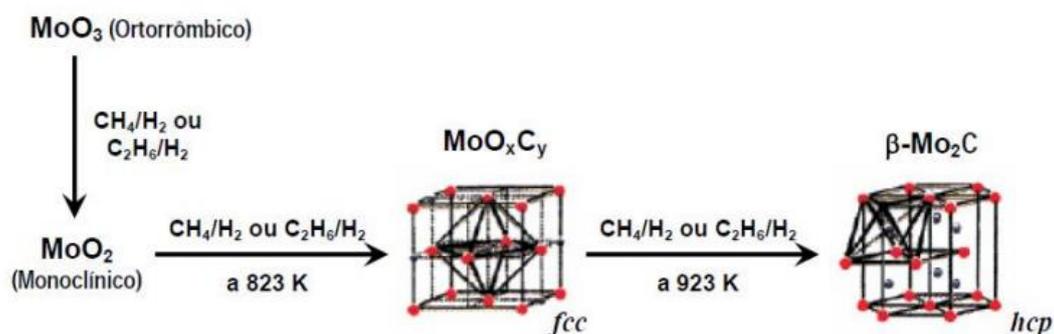


Figura 2.9 - Esquema da mudança de fases do molibdênio durante o TPC (Adaptado de HANIF *et al.*, 2002).

Apesar da maioria dos trabalhos na literatura reportarem elevada atividade do carbeto de molibdênio em diversas reações de HDT, também são encontrados diversos estudos em que o carbeto bimetalico de nióbio e molibdênio é utilizado nas mesmas reações (YU *et al.*, 1997; DHANDAPANI *et al.*, 1998; SCHWARTZ, OYAMA, 2000; SCHWARTZ *et al.*, 2000). Neste estudos, observa-se que a atividade do carbeto bimetalico de nióbio e molibdênio é mais elevada que a do carbeto monometalico de molibdênio.

2.5.3 Utilização de carbeto de molibdênio em reações de HDO

Há diversos estudos reportados na literatura que lidam com o processamento de óleos vegetais por hidrotreatamento utilizando catalisadores sulfetados (DA ROCHA FILHO *et al.*, 1992; DONNIS *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 1989; HUBER; SARA; CORMA, 2006; KUBIČKA; KALUŽA, 2010; KUBIČKA; ŠIMÁČEK; ŽILKOVA, 2009; ŠIMÁČEK *et al.*, 2009). Há também trabalhos em que se explora o uso de platina em diversos suportes (HANCSÓK *et al.*, 2007; MURATA *et al.*, 2010; SOTELO-BOY; LIU; MINOWA, 2011) e também catalisadores comerciais de hidrocraqueamento

(BEZERGIANNI; KALOGIANNI; VASALOS, 2009; LAPPAS; BEZERGIANNI; VASALOS, 2009; ŠIMÁČEK *et al.*, 2011). A aplicação dos carbetos de metais de transição em reações de HDO dos óleos vegetais é interessante pois, além de não haverem um amplo espectro de estudos como para os outros hidrotratamentos, já foi observado, em alguns estudos, como os realizados no NUCAT (CARRIÓN, 2015; SOUSA; ZOTIN; TEIXEIRA DA SILVA, 2012; SOUSA, 2009, 2013) que utilizaram o carbeto de molibdênio na reação de HDO do ácido oleico e óleos vegetais e foi observado que estes não geram a perda de carbono que ocorre por reações de descarboxilação e descarbonilação conforme analisado na Seção 2.4.

A conversão catalítica do ácido oleico utilizando carbeto de molibdênio suportado em alumina na reação de hidrotratamento foi investigada por SOUSA (2009). O autor utilizou um reator contínuo trifásico e empregou $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizado *in situ* a diferentes temperaturas de carburação (650, 700 e 750 °C). A temperatura de reação foi variada de 240 a 360 °C, apresentando conversões entre 15 e 100% ao se atingir a temperatura de 300 °C com uma velocidade espacial de $0,5 \text{ h}^{-1}$ e pressão de H_2 de 30 bar. A temperatura de carburação que gerou o catalisador com melhor atividade foi 650 °C, conforme apresentado na Figura 2.10.

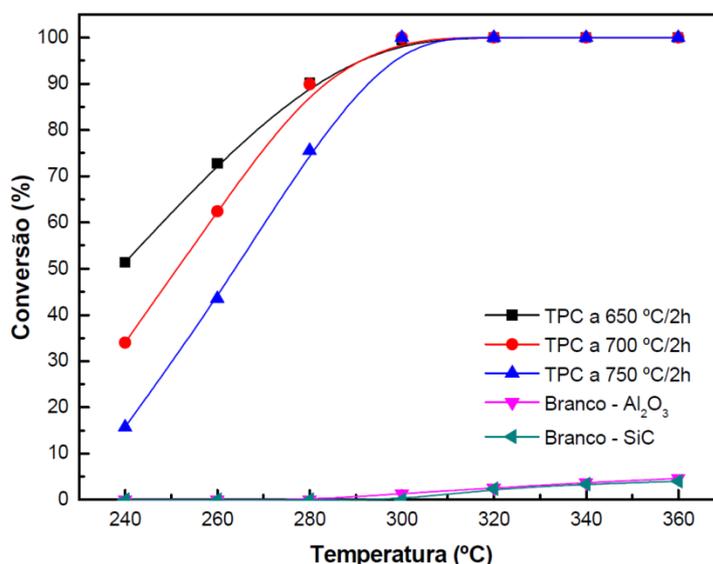


Figura 2.10 - Conversão do ácido oleico em função da temperatura para os carbetos de molibdênio sintetizados a 650, 700 e 750 °C como catalisadores e para os testes em branco utilizando Al_2O_3 e SiC. ($P_{\text{H}_2} = 30 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$) (Adaptado de SOUSA, 2009).

Assim, o autor utilizou a síntese do catalisador carburado a 650 °C como o padrão para seus testes. Este catalisador levou à distribuição de produtos apresentada na Figura 2.11, sendo, o n-C₁₈ o produto principal a partir de 300 °C. A presença de pequenas quantidades de compostos contendo menos que 18 átomos de carbono indicou a ocorrência de craqueamento térmico, descarboxilação e descarbonilação em pequena extensão.

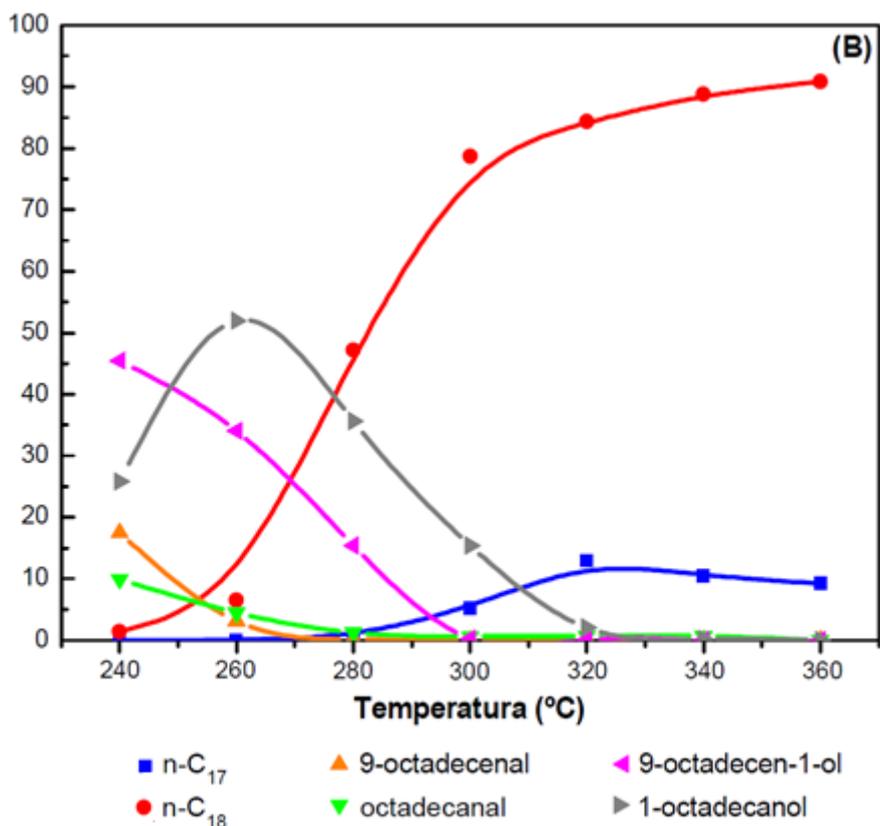


Figura 2.11 - Distribuição de produtos em função do tempo na reação de HDO do ácido oleico empregando 14 % β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ como catalisador ($T_{\text{carburac\~{a}o}} = 650$ °C, $P_{\text{H}_2} = 30$ bar, $\text{WHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$) (Adaptado de SOUSA, 2009).

Assim como SOUSA (2009), LU *et al.*(2014) realizaram o estudo da reação de HDO do metil estearato empregando 10 % Mo₂C suportado em carbono mesoporoso sintetizado pela metodologia de redução carbotérmica variando-se as temperaturas finais da síntese do catalisador. Sucintamente esta síntese é feita elevando a temperatura do sistema em atmosfera de hidrogênio até sua temperatura final, neste trabalho sendo variada de 450 a 750 °C, para que o carvão seja reduzido utilizando o suporte como

fonte de carbono. A reação foi feita a 270 °C e 60 bar em um reator batelada durante 3 h e então, os produtos líquidos foram coletados e analisados por cromatografia em fase gasosa.

Na Tabela 2.6 são apresentadas a conversão e seletividade observadas para cada um dos carbetos sintetizados. Como pode ser observado, na temperatura de síntese de 660 °C foi obtida a maior conversão e melhor seletividade para octadecano. Pode-se observar que a temperaturas mais baixas (450 a 600 °C) o rendimento ao ácido esteárico foi de 30 a 50 % e conversão muito baixa quando comparada às outras temperaturas finais de síntese. Em adição a esses valores baixos de conversão, também podem ser observadas elevadas seletividades a heptadecano, indicando que nestas temperaturas o catalisador promove as reações de descarboxilação e descarbonilação, reações indesejadas para a produção de biodieseis.

*Tabela 2.6 – Resultados obtidos da reação de HDO do metil estearato empregando 10 % Mo₂C/CM sintetizado a diferentes temperaturas (adaptado de LU *et al.*, 2014).*

Temperatura de redução (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
		Heptadecano	Octadecano	Octadecanol	Ácido esteárico
450	32,9	24,8	23,9	8,2	43,1
500	46,1	23,9	30,9	5,5	39,7
600	54,9	25,9	43	11,3	19,8
660	99,8	4,9	93,6	1,5	—
700	98,6	3,5	87,7	8,8	—
750	99,6	7	92	1	—

Novamente, a maior atividade e melhor seletividade foi obtida para o Mo₂C sintetizado por volta de 650 °C, apresentando também a melhor seletividade a octadecano.

A fim de avaliar a cinética de HDO de triacilglicerídeos para obtenção de hidrocarbonetos na faixa do diesel, QIN *et al.* (2009) realizaram a avaliação catalítica de

óleo de milho empregando Mo_2C suportado em carvão ativado e óxido de grafeno. As temperaturas de síntese variaram de 500 a 700 °C e as maiores conversões foram observadas para os carbeto de molibdênio suportados em óxido de grafeno, independentemente da temperatura de síntese.

Baseando-se nos estudos realizados com o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por SOUSA (2009), CARRIÓN (2015) comparou o desempenho do $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na desoxigenação catalítica do ácido oleico, de modo a avaliar qual a fase carbídica mais ativa para a reação. A variação da conversão do ácido oleico com a temperatura de reação para os dois catalisadores é, apresentada na Figura 2.12. Os catalisadores contendo 26 % de MoO_3 , impregnados ao suporte foram sintetizados *in situ* empregando-se o TPC com temperatura final de 650 °C para o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 710 °C para o $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como metodologia.

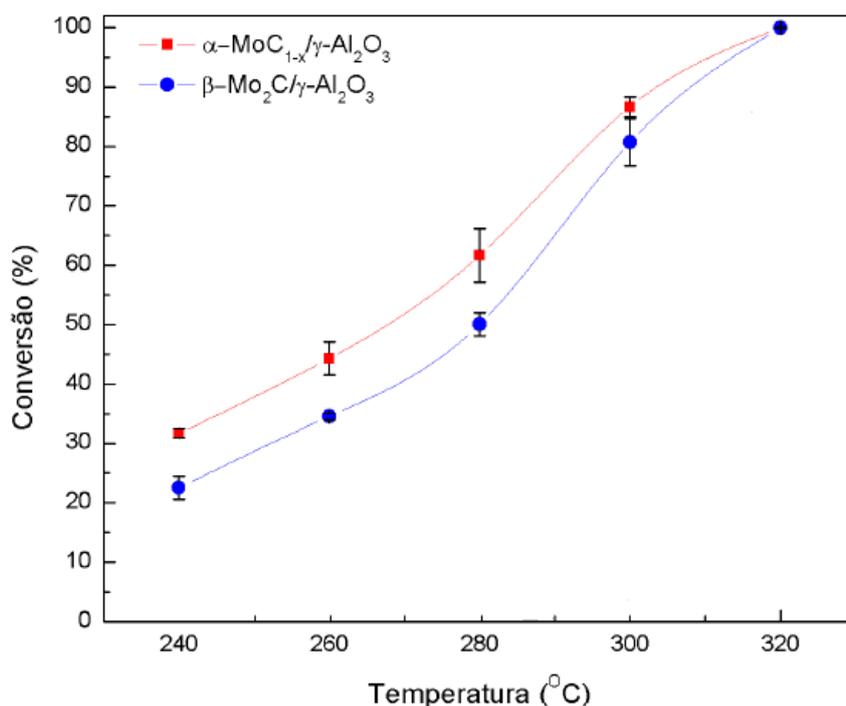


Figura 2.12 - Conversão do ácido oleico em função da temperatura para $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e para $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (WHSV = 10 h⁻¹, PH2 = 30 bar) (Adaptado de CARRIÓN, 2015).

Como pode ser observado na Figura 2.12, em temperaturas mais baixas, a fase alfa apresentou uma maior atividade do que a fase beta. À medida que a temperatura foi elevada, a diferença de atividade entre as fases foi se reduzindo até que, a 320 °C, suas atividades se iguaram, provavelmente por ter-se alcançado 100 % de conversão do reagente.

Já ao se observar as distribuições de produtos obtidas para cada um dos catalisadores, não se observam diferenças significativas, como apresentado nas Figuras 2.13 a e b. Ainda que as reações tenham sido realizadas em baixas temperaturas, pode-se observar que houve ocorrência de reações de craqueamento, já que houve a formação de produtos contendo menos que 15 átomos de carbono, bem como reações de descarboxilação e decarbonilação, resultando em cadeias carbônicas de 17 carbonos. Em contrapartida, ainda que tenham ocorrido estas perdas de carbono não desejadas, os rendimentos dos produtos resultantes de descarboxilação, decarbonilação e craqueamento foram sempre inferiores a 10 %.

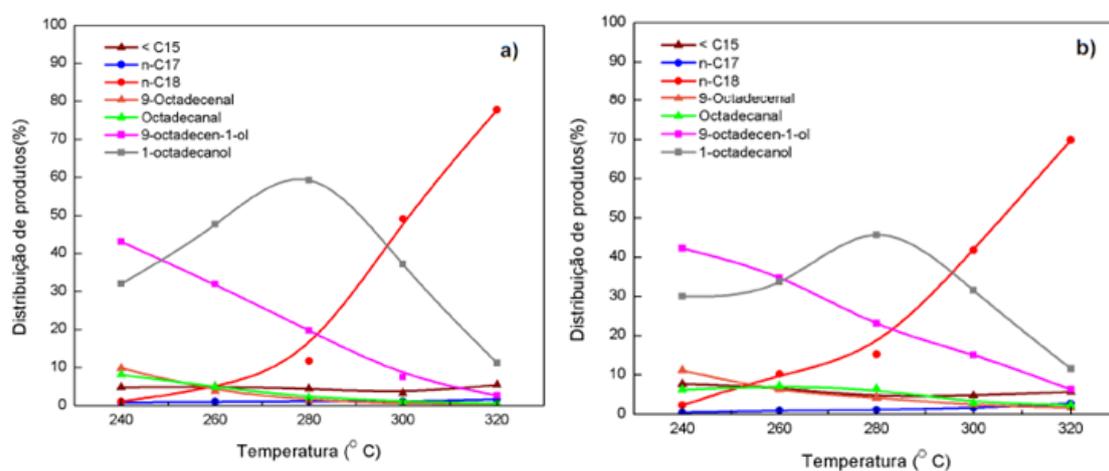


Figura 2.13 - Distribuição dos produtos líquidos em função da variação de temperatura na hidrodesoxigenação de ácido oleico utilizando: **a)** α - MoC_{1-x}/γ - Al_2O_3 ; **b)** $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma$ - Al_2O_3 ($\text{WHSV} = 10 \text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2} = 30 \text{ bar}$) (Adaptado de CARRIÓN, 2015).

2.5.4 Utilização do carbeto misto de nióbio e molibdênio em reações de HDO

Não são encontrados estudos de HDO de óleos vegetais empregando o carbeto misto de nióbio e molibdênio. Entretanto há diversos estudos em HDN e HDS, que mostram que, dependendo da razão atômica Mo/Nb, o carbeto bimetalico pode se tornar mais ativo que os monometálicos.

YU *et al.* (1997), com o intuito de estudar o efeito da razão atômica entre nióbio e molibdênio sobre a formação e atividade do carbeto bimetalico, avaliaram a atividade de amostras preparadas com diferentes proporções Mo/Nb (1,25 a 2,0) na reação de HDS do dibenzotiofeno e HDN da quinolina, sendo os resultados apresentados na Figura 2.14. A reação de HDS parece ser mais sensível à variação da razão atômica Mo/Nb do que a reação de HDN. Observa-se que os maiores valores de conversão e melhores estabilidades foram obtidos com o catalisador com razão atômica Mo/Nb igual a 1,75. Observa-se ainda que a reação de HDS apresenta desativação com o tempo de campanha, o que pode ser atribuído à contaminação do catalisador por enxofre.

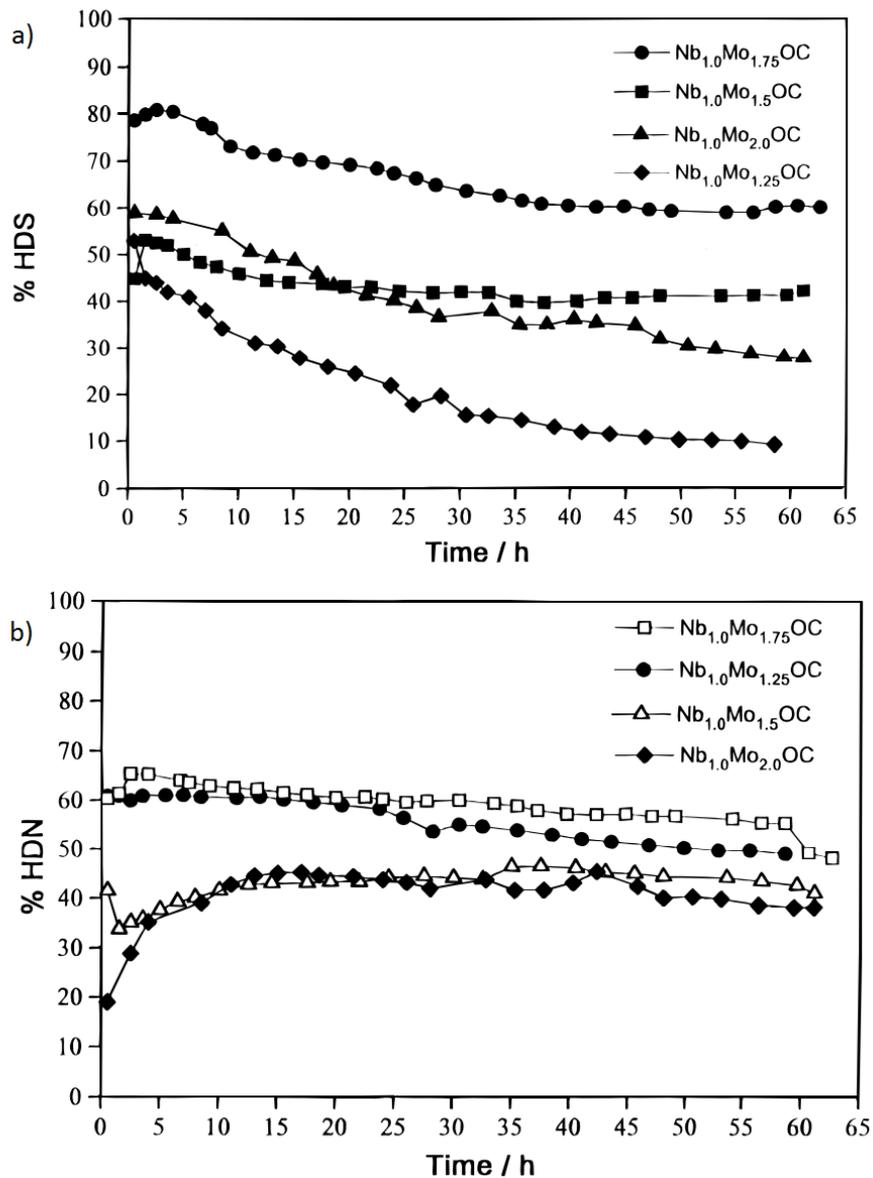


Figura 2.14 - Avaliação catalítica nas reações de HDS (a) e HDN (b) empregando-se o carbeto misto de nióbio e molibdênio variando-se seus teores metálicos ($T = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 31\text{ bar}$) (Adaptado de YU *et al.*, 1997).

Também avaliando o uso do carbeto bimetalico de nióbio e molibdênio, SCHWARTZ *et al.* (2000), realizaram um estudo de comparação de HDS do dibenzotiofeno e HDN da quinolina empregando Mo_2C , $\text{NbMo}_{1.75}\text{-O-C}$ e $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$. É apresentado na Tabela 2.7 a reatividade dos catalisadores avaliados.

Tabela 2.7 – Reatividade dos catalisadores avaliados nas reações de HDS e HDN ($P_{H_2} = 31$ bar, $T = 370$ °C) (Adaptado de SCHWARTZ *et al.*, 2000).

	Mo ₂ C	NbC	NbMo _{1,75} -O-C
% HDN	47	5	57
% HDS	43	4	59
Densidade de sítios ativos ($\times 10^{15}$ cm ⁻²)	0,095	0,013	0,016

Foi observado que o catalisador bimetálico, apesar de possuir uma menor densidade de sítios ativos que o monometálico de molibdênio, apresentou uma atividade maior que a soma das atividades dos carbetos monometálicos individuais tanto em HDS como em HDN, o que indica uma maior atividade por sítio ativo.

Um fato que chama atenção é que, a partir desta revisão da literatura observou-se a inexistência de trabalhos utilizando carbetos bimetálicos de metais de transição nas reações de HDO de óleos vegetais. Entretanto, por este catalisador ser bastante ativo em reações de HDS e HDN, pode-se especular que o mesmo seja um catalisador promissor na reação de HDO de óleos vegetais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

Para a realização desta dissertação, foram empregados os materiais listados a seguir:

3.1.1 Gases

- Hélio (Air Products, 99,9997% de pureza);
- Hidrogênio (Air Products, 99,9992% de pureza);
- Metano (Air Products, 99,9992% de pureza);
- Nitrogênio (Air Products, 99,9992% de pureza);
- Mistura 0,5% (v/v) O₂/N₂ (LINDE GASES, 99,995% de pureza)
- Mistura 30% (v/v) N₂/He (LINDE GASES, 99,995% de pureza)
- Monóxido de carbono (LINDE GASES, 99,995% de pureza)

3.1.2 Reagentes

- Heptamolibdato de amônio tetra-hidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) (SIGMA – ALDRICH, 99 % de pureza);
- Oxalato de nióbio e amônio (C₄H₄NNbO₉ · xH₂O) (SIGMA – ALDRICH, 99,99 % de pureza);
- Alumina (γ-Al₂O₃) (BASF – Al 3996 E);
- Ácido oleico (C_{18:1}) (VETEC, 98 % de pureza);
- *n*-tetradecano (*n*-C₁₄) (SIGMA – ALDRICH, 99 % de pureza);
- Dodecano (*n*-C₁₂) (SIGMA – ALDRICH, 99 % de pureza);
- Mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de *Chlorella vulgaris* com a composição apresentada na Tabela 3.1 (produzido segundo a metodologia descrita no Apêndice A pelo grupo do LCHBio):

Tabela 3.1 – Composição em ácidos graxos do óleo proveniente da microalga de *Chlorella vulgaris*.

Ácido graxo	% (m/m)
C14:0	1,96
C16:0	17,83
C16:1	3,17
C18:0	3,99
C18:1	7,43
C18:2	24,09
C18:3	33,47
C20:4	8,06

- Hidróxido de trimetilsulfonio (TMSH) (SIGMA – ALDRICH, 0,25M em metanol);
- Metanol (CH₃OH) (SIGMA – ALDRICH, 99,98 % de pureza);
- Clorofórmio (CHCl₃) (SIGMA – ALDRICH, ≥ 99 % de pureza).

3.1.3 Padrões cromatográficos

- Ácido oleico (SIGMA – ALDRICH, 85% de pureza);
- Acido esteárico (SIGMA – ALDRICH, 95% de pureza);
- n-tetradecano (SIGMA – ALDRICH, 99% de pureza);
- n-heptadecano (SIGMA – ALDRICH, 99% de pureza);
- n-heptadeceno (SIGMA – ALDRICH, 98% de pureza);
- n-octadecano (SIGMA – ALDRICH, 99% de pureza);
- n-octadeceno (SIGMA – ALDRICH, 90% de pureza);
- n-octadecanol (SIGMA – ALDRICH, 99% de pureza).

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Preparo do precursor do carbeto de molibdênio

Objetivando-se a produção de 20 g do precursor do catalisador 30 % Mo₂C/ γ -Al₂O₃, 14,9767 g de γ -Al₂O₃ a ser utilizada como o suporte foram pesadas e em seguida, procedeu-se à impregnação com uma solução de heptamolibdato de amônio empregando-se a metodologia de impregnação ao ponto úmido. Para a preparação da solução de molibdênio, 10,3909 g de heptamolibdato de amônio tetra-hidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) foram solubilizadas em água destilada. A incorporação da solução de heptamolibdato de amônio à γ -Al₂O₃ foi realizada por impregnações sucessivas com secagens intermediárias a fim de se obter um precursor com teor nominal de 39,7 % de MoO₃. A solução foi gotejada sobre o suporte, e, ao se aproximar do volume de poros do suporte, este era levado à mufla para secagem por 2 h a 120 °C, a fim de se eliminar o excesso de umidade. Ao final da adição de toda a solução, a amostra foi calcinada em atmosfera estática empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até se atingir a temperatura de 500 °C, a qual foi mantida constante durante 3 h. Este elevado teor nominal foi selecionado a fim de possibilitar a identificação das fases cristalinas por difratometria de Raios X.

3.2.2 Preparo do precursor do carbeto misto de nióbio e molibdênio

O precursor do carbeto misto de molibdênio e nióbio foi preparado pela metodologia de impregnação com excesso de solução. A fim de se obter um teor nominal metálico semelhante ao catalisador 30 % Mo₂C/ γ -Al₂O₃, e objetivando-se a produção de 20 g do precursor, 12,8392 g de γ -Al₂O₃ foram pesadas e adicionadas a um balão volumétrico de 1 L. Para garantir que a solução final não formaria sólidos, 6,0031 g oxalato amoniacal de nióbio (C₄H₄NNbO₉·xH₂O) e 5,1955 g de heptamolibdato de amônio foram solubilizadas separadamente e então misturadas. Uma vez detectado que a solução estava homogênea e límpida, esta foi adicionada ao balão volumétrico de mistura. O balão foi conectado ao rotaevaporador IKA rv-10, onde foi rotacionado a 100 rpm durante 24 h a uma temperatura de 50 °C. Passadas as 24 h de rotação para incorporação da solução aos poros do suporte, a solução foi evaporada com

aplicação, ao sistema, de um baixo vácuo para evitar que o suporte fosse carregado juntamente com a solução remanescente. Uma vez seco o precursor, o balão foi levado para uma mufla mantida a 110 °C durante 24 h a fim de remover o excesso de umidade presente nos poros da amostra. Terminada a secagem, o suporte impregnado foi retirado do balão e levado à mufla com programação de temperatura para calcinação. A calcinação foi realizada a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até se atingir a temperatura de 500 °C. O sistema foi mantido nesta temperatura durante 3 h e, então, resfriado para a temperatura ambiente.

3.2.3 Unidade de síntese e caracterização dos catalisadores

As sínteses e caracterizações realizadas *in situ* foram conduzidas em uma unidade de bancada, representada na Figura 3.1.

Nesta unidade, os gases eram direcionados aos controladores de vazão (MKS, modelo 1179A12CS1AV) por tubulações de aço de 1/8". As vazões dos gases eram ajustadas utilizando um painel de controle (MKS, modelo Type 247) à montante do reator.

Uma válvula (Valco, modelo 4C4UWT) de quatro vias possibilita realizar o “bypass” do reator, quando necessário enquanto uma válvula (Valco, modelo 4C6UWT) de seis vias, localizada a montante do reator, possibilitava a injeção de volumes conhecidos de gases, provenientes de um loop.

O aquecimento foi realizado com um forno de potência suficiente para alcançar 1100 °C, com temperatura programável realizada por um controlador (Therma, modelo TH 2031P).

Em todos os experimentos, foi utilizado um reator tubular de quartzo, com formato de U e dimensões de 6 mm de diâmetro e bulbo de 18 mm de diâmetro. Neste bulbo, o sólido (precursor de catalisador) era suportado em lâ de quartzo.

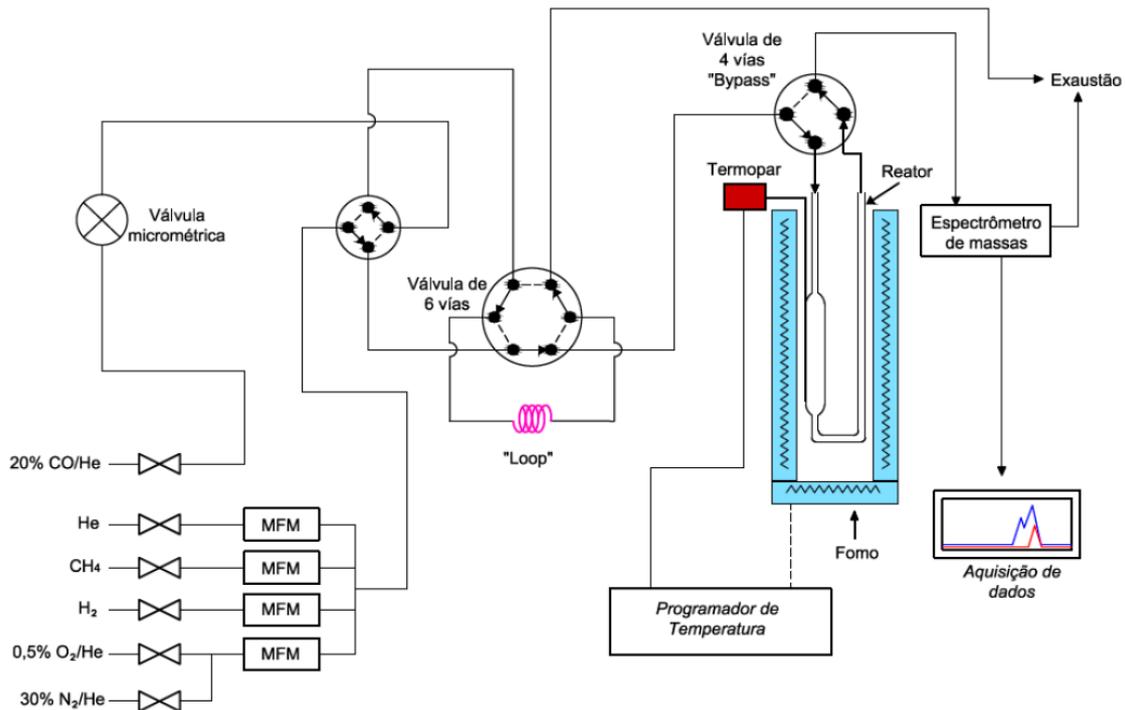


Figura 3.1 – Representação da unidade experimental utilizada nas sínteses e caracterizações in situ dos carbeto de metais de transição (Adaptado de SOUSA, 2013).

Os gases provenientes do reator eram enviados a um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) conectado em linha à unidade. A aquisição de dados é computadorizada, o que possibilita acompanhar em tempo real todas as etapas de síntese e caracterizações.

3.2.4 Carburação à temperatura programada (TPC)

Para que se pudesse definir a temperatura adequada de síntese de cada carbeto, os precursores foram carburados empregando-se uma mistura gasosa de 20% (v/v) CH_4/H_2 com uma vazão de 100 mL min^{-1} e aquecimento à temperatura programada empregando-se uma taxa de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.4.1 Síntese do $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A síntese do Mo_2C foi realizada empregando-se a metodologia de carburação à temperatura programada (TPC). Inicialmente o precursor calcinado foi carregado no reator de quartzo, onde previamente se fez um leito de lã de quartzo para suportá-lo.

Após conectar-se o reator à unidade, realizou-se um pré-tratamento, procedimento em que se passou uma corrente de hélio com uma vazão de 50 mL min^{-1} pelo reator e o mesmo foi aquecido a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura que foi mantida constante por 2 h. Esta etapa objetiva a eliminação da umidade e gases adsorvidos na superfície da amostra. Após terminada a etapa de pré-tratamento, a temperatura do reator foi abaixada para a temperatura ambiente, a corrente de gás hélio foi trocada para uma mistura de 20 % (v/v) CH_4/H_2 (100 mL min^{-1}) e então o sistema foi aquecido até $650 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $2,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e foi mantido nesta temperatura por 2 h. Por fim, o sistema foi resfriado para a temperatura ambiente sob corrente de hidrogênio puro (80 mL min^{-1}). Uma representação esquemática da etapa de carburação é apresentada na Figura 3.2.

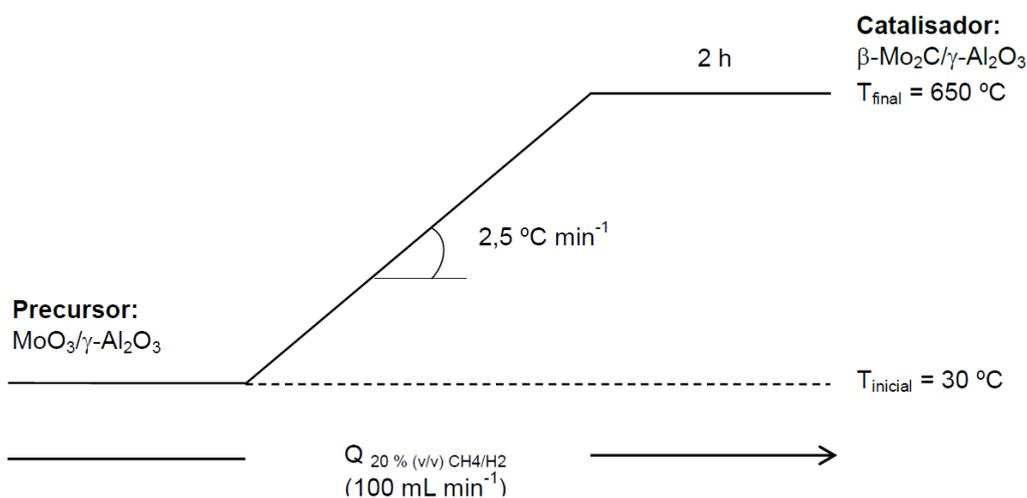


Figura 3.2 - Representação esquemática da síntese do $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2.4.2 Síntese do $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A síntese do do $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}$ também foi realizada empregando-se a metodologia de carburação à temperatura programada (TPC). O procedimento da etapa de pré-tratamento é semelhante ao descrito no item anterior. Após o pré-tratamento a corrente de gás foi trocada para uma mistura 20 % (v/v) CH_4/H_2 (100 mL min^{-1}) e o reator foi aquecido até $740 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $2,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, uma vez em $740 \text{ }^\circ\text{C}$ o reator foi mantido nesta durante 1 h e, por fim, resfriado em corrente de hidrogênio puro com

vazão de 80 mL min^{-1} . Uma representação esquemática da etapa de carburação é apresentada na Figura 3.3.

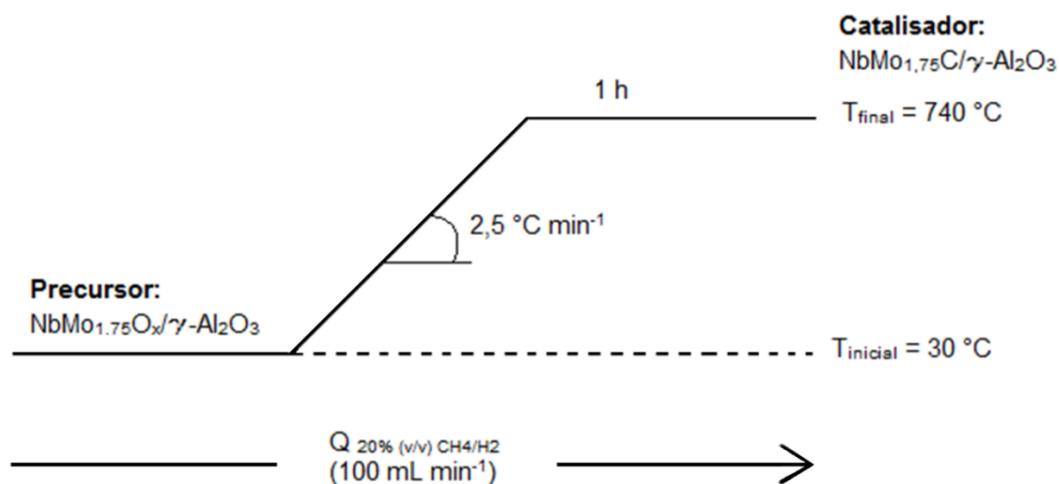


Figura 3.3 - Representação esquemática da síntese do $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2.5 Passivação dos catalisadores

Pelo fato de carbetos de metais de transição serem materiais pirofóricos e, por isso, entrarem em combustão quando expostos à atmosfera, houve a necessidade de uma etapa de passivação logo após a síntese a fim de realizar armazenamento e/ou transporte da amostra visando a realização de análises de caracterização *ex-situ*. A etapa de passivação, à temperatura ambiente, consistiu em alterar o gás de alimentação ao reator de hélio para uma mistura 0,5% (v/v) O_2/N_2 (30 mL min^{-1}) e passar esta corrente pelo reator contendo a amostra por 12 h, para somente após este período se retirar a amostra do reator.

3.2.6 Caracterizações dos precursores e catalisadores

3.2.6.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A tentativa de identificação das fases cristalinas das amostras foi efetuada por difratometria de Raios X (DRX). Foi empregado o método do pó para a análise em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com aquisição de dados computadorizada. A análise foi realizada variando-se o ângulo de incidência (2θ) entre 10° e 90° , com um passo de $0,05^\circ$ e uma velocidade de aquisição de 2° min^{-1} .

O diâmetro médio de cristalito foi determinado utilizando-se a Equação de Scherrer (Equação 3.1) (CULLITY, 1978):

$$L_c = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde:

L_c : diâmetro médio de cristalito (nm);

k : fator de forma da partícula (0,893 para partículas cúbicas);

λ : comprimento de onda utilizado (1,5418 Å);

β : largura a meia altura do pico de maior intensidade (em radianos);

θ : ângulo de difração do pico escolhido.

A identificação das fases cristalinas foi realizada comparando-se os difratogramas obtidos com as fichas do banco de dados ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.2.6.2 Fisissorção de nitrogênio (N₂)

Uma vez sintetizados os catalisadores, a área específica (S_g) foi medida *in situ*, visto que a etapa de passivação conduz a um decréscimo do seu valor (SOUSA, 2009). Os valores de S_g foram calculados empregando-se o modelo B.E.T. de um ponto e consistiram sucintamente, em adsorver-se N₂ a -196 °C, em regime dinâmico, monitorando-se o sinal do íon $m/z = 28$ na saída do reator pelo espectrômetro de massas.

Uma vez atingida a temperatura ambiente o gás era trocado de H₂ para uma mistura de 30% (v/v) N₂/He com uma vazão de 50 mL min⁻¹ e então esperava-se o tempo necessário para que os sinais dos íons monitorados no espectrômetro de massas estabilizassem. Em seguida, eram injetados três pulsos provenientes do *loop* (volume igual a 2,4 mL) contendo N₂ puro para calibração do sinal no espectrômetro de massas. Assim, para quantificar o N₂ que se adsorve no catalisador, o reator, ainda sob corrente da mistura de 30 % (v/v) N₂/He, era submerso em um frasco de Dewar contendo N₂ líquido (-196 °C). O reator era mantido imerso no N₂ líquido até que fosse observado o retorno do pico negativo do sinal $m/z = 28$ à linha de base. Após retorno do sinal à linha de base, o frasco de Dewar era removido e um pico positivo resultante da dessorção do

N₂ da amostra era observado. Este procedimento era repetido três vezes. A Figura 3.4 representa uma análise típica da fisissorção de N₂ para quantificação da área específica.

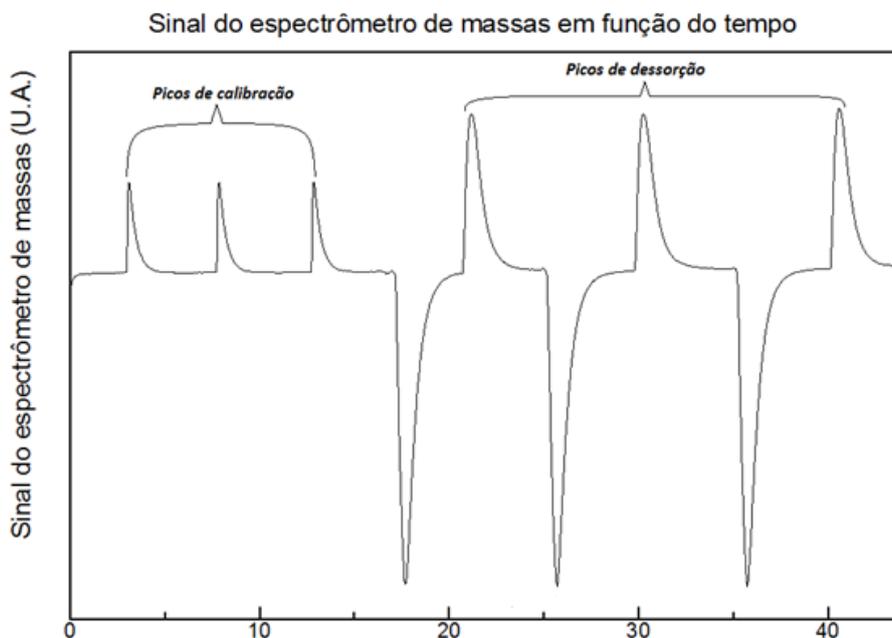


Figura 3.4 - Perfil típico do íon $m/z = 28$ durante uma análise de fisissorção de N₂ para determinação da área específica.

Para o cálculo da área específica, utilizou-se a área dos picos de dessorção. A área do pico de dessorção é proporcional à quantidade de matéria de N₂ fisissorvidas na superfície do material e, por consequência, proporcional à área específica. A quantidade de matéria de N₂ dessorvida foi calculada relacionando-se a área média dos pulsos de calibração com a área média dos picos de dessorção segundo a Equação 3.2:

$$n_{des} = \frac{A_{des}}{A_{cal}} n_{cal} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde:

n_{des} : quantidade de matéria de N₂ dessorvido (em μmol);

A_{des} : média da área dos picos de dessorção;

A_{cal} : média da área dos pulsos (picos) de calibração;

n_{cal} : quantidade de matéria de N₂ em cada pulso de calibração ($n_{cal} = 98 \mu\text{mol}$).

A área específica da amostra pode, então, ser calculada empregando-se a Equação 3.3:

$$S_g = \frac{n_{des} N_A A_{N_2}}{m_{cat}} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

onde:

S_g : área específica da amostra (em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$);

n_{des} : quantidade de matéria (em μmol) calculada pela equação Eq. 3.2;

N_A : número de Avogadro;

A_{N_2} : área de cobertura de uma molécula de N_2 ($16 \times 10^{-20} \text{m}^2$);

m_{cat} : massa do catalisador (em g).

3.2.6.3 Quimissorção de monóxido de carbono (CO)

A quimissorção de CO foi utilizada para quantificar o número de sítios ativos dos catalisadores sintetizados. A análise foi realizada *in situ*, empregando-se o método de pulsos a temperatura ambiente.

Após a etapa de síntese o catalisador era resfriado para a temperatura ambiente, quando o gás de alimentação ao reator era trocado de H_2 para He com uma vazão de 50mL min^{-1} e o *loop* era preenchido com uma mistura gasosa de 20% (v/v) CO/He. Após a estabilização dos sinais dos diversos íons monitorados no espectrômetro de massas, a análise era iniciada.

O processo de quimissorção era realizado injetando-se pulsos, provenientes do *loop*, na corrente de He alimentada ao reator. As injeções dos pulsos eram continuamente realizadas até que fossem obtidos pelo menos três picos com alturas similares no sinal do íon $m/z = 28$ (relacionado ao CO), indicando que a amostra se encontrava completamente saturada com CO. A Figura 3.5 representa uma típica análise de quimissorção de CO empregando-se o método de pulsos.

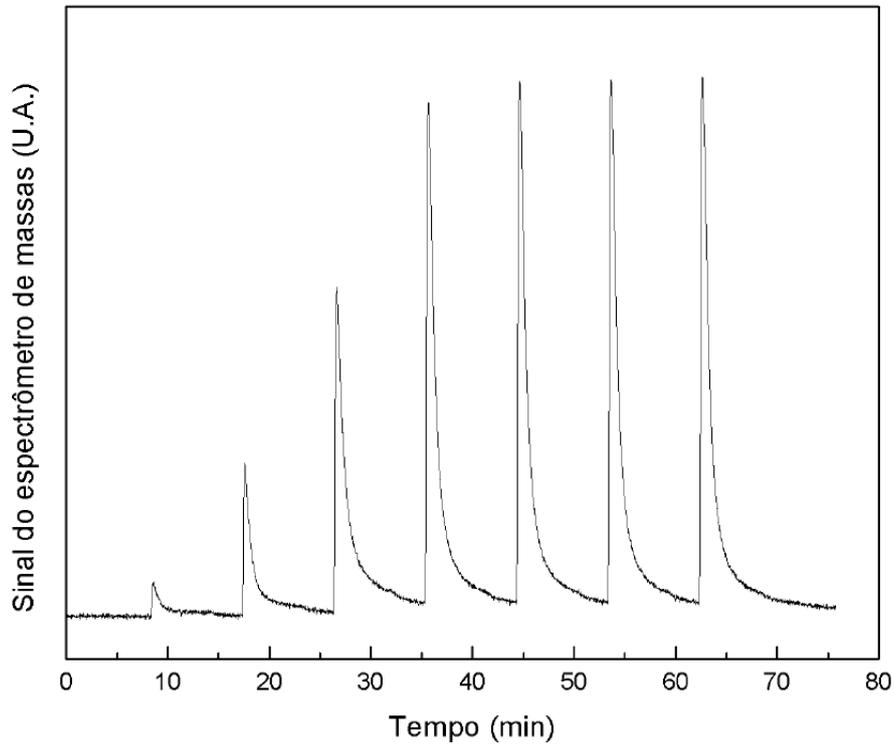


Figura 3.5 - Sinal típico do íon $m/z = 28$ (CO) obtido durante a quimissorção de CO pelo método dos pulsos.

A quantidade de CO quimissorvida foi calculada correlacionando-se a área média dos três últimos picos, e as áreas dos pulsos anteriores empregando-se a Equação 3.4:

$$N_{CO} = N_M \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{A_i}{A_M}\right) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde:

N_{CO} : quantidade de matéria de CO quimissorvida no catalisador à temperatura ambiente (μmol);

N_M : quantidade de matéria de CO em cada pulso ($19,6 \mu\text{mol}$ de CO);

A_i : área de cada um dos pulsos (μmol);

A_M : média das áreas dos pulsos dos três últimos picos em que não ocorreu quimissorção;

n : número total de injeções.

3.2.6.4 Dessorção de monóxido de carbono à temperatura programada (TPD de CO)

A análise de TPD de CO foi empregada com o objetivo de se avaliar a força e distribuição dos sítios ativos.

Uma vez terminada a etapa de quimissorção de CO, estabilizou-se a linha de base do íon $m/z = 28$ e o sistema foi aquecido de 30 até 1000 °C empregando-se uma taxa de 10 °C min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por 30 min, tempo suficiente para que os sinais dos íons correspondentes aos compostos formados retornassem à linha de base.

3.2.7 Avaliação catalítica

3.2.7.1 Unidade experimental para avaliação catalítica

A performance dos catalisadores na reação de hidrodesoxigenação do ácido oleico e na conversão da mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de microalga foi avaliada em uma unidade automatizada (MicroactivityReference – PID Eng&Tech, modelo MAPGLM3), representada esquematicamente na Figura 3.6.

O reator utilizado para efetuar as reações de HDO consiste num tubo de aço inoxidável 316 de 300 mm de comprimento, 9,5 mm de diâmetro e 4 mm de diâmetro interno. A 17 cm do topo do reator há uma placa porosa de aço inoxidável 316 cuja função é suportar o leito catalítico. Um termopar é inserido a partir do topo do reator de modo a permitir o monitoramento da temperatura do leito catalítico.

O reator era inserido no interior de uma caixa quente com a função de manter as linhas e válvulas aquecidas em torno de 150 °C, para evitar entupimentos devido à possibilidade de solidificação de produtos.

A carga reacional foi alimentada por meio de uma bomba de seringa Teledyne Isco 500D que possui uma vazão de até 200 mL min^{-1} e pressões de até 260 bar. A alimentação ao reator foi feita em regime descendente por meio do posicionamento adequado de uma válvula de seis vias (Valco, modelo C6W), que permite a seleção de regime ascendente, descendente ou by-pass do reator.

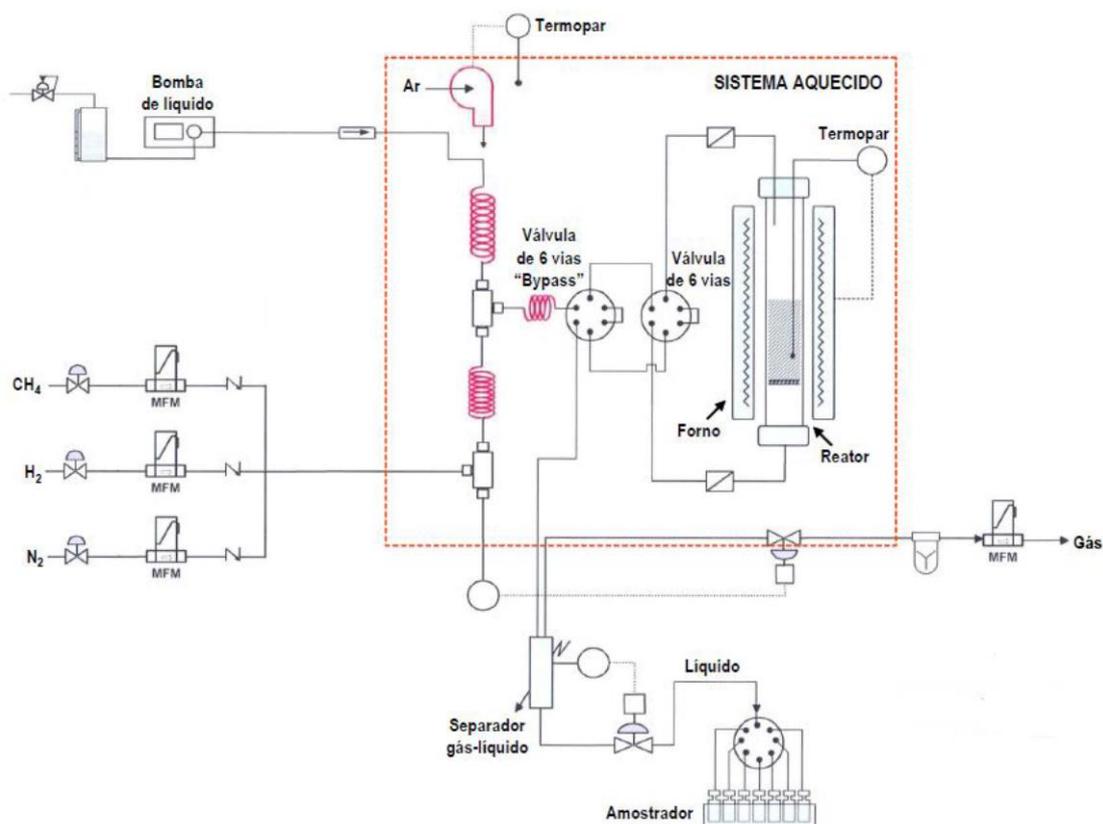


Figura 3.6 - Unidade experimental utilizada para a avaliação de HDO do ácido oleico (adaptado do Manual Micro ActivityReference – PID Eng&Tech, 2007).

Os gases de síntese do catalisador e de limpeza da unidade experimental foram alimentados ao sistema por meio de controladores de vazão (Bronkhorst, modelo F-211-FAC-11-V), capazes de medir e controlar suas vazões de modo a se obter as vazões desejadas durante a operação da unidade.

A montante e a jusante do reator existem filtros de aço inoxidável 316 sinterizado de 2 μm , com a finalidade de proteger as válvulas existentes no sistema do arraste de partículas do leito catalítico.

Todas as válvulas, conexões e tubos da unidade foram aquecidos a uma temperatura de 100 °C a fim de garantir que não houvesse condensação dos reagentes e produtos que circulavam na unidade reacional.

Após sair do reator, a mistura reacional era direcionada para um separador gás-líquido. Os gases saíam pela parte superior do separador e os líquidos eram recolhidos em um amostrador. Estes foram analisados por cromatografia em fase gasosa.

3.2.7.2 Reação de desoxigenação do ácido oleico

A performance dos catalisadores na reação de hidrodessoxigenação do ácido oleico foi avaliada em diferentes temperaturas e velocidades espaciais mássicas (WHSV).

Para todos os testes, o reator foi carregado de acordo com o seguinte protocolo:

- Sobre a placa porosa do reator, depositou-se uma fina camada de lã de quartzo para evitar que as partículas de catalisador fiquem retidas em seus poros e, desta maneira, facilitar a posterior limpeza do reator ao final do teste catalítico;
- Em seguida, o precursor do catalisador, previamente pesado e diluído em carvão de silício (proporção 1:3 em massa), foi depositado sobre a lã de quartzo;
- Colocou-se uma segunda camada de lã de quartzo acima do leito de catalisador diluído para garantir que este se mantivesse fixo durante a avaliação catalítica;
- O reator foi preenchido completamente com carvão de silício (SiC) a fim de manter a temperatura uniforme ao longo de todo o comprimento do reator;
- Por fim, colocou-se uma terceira camada de lã de quartzo para evitar que as partículas de SiC danificassem as conexões ao se fechar o reator.

Antes de se iniciar a avaliação catalítica, o sistema era submetido a um teste de pressão para se verificar a existência de vazamentos. O teste consistia, sucintamente, em se pressurizar o sistema a 36 bar com H_2 e observar-se a sua evolução temporal. Considerava-se que o sistema estava pronto para uso caso a queda de pressão fosse no máximo de 0,3 bar durante o tempo de 1 h.

Anteriormente à reação, os catalisadores, $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$ ou $NbMo_{0,75}C/\gamma-Al_2O_3$, eram sintetizados *in situ* empregando-se as metodologias já descritas. As massas de

catalisador foram adicionadas ao reator a fim de se manter o mesmo número de sítios ativos. Isto foi realizado com o objetivo de se facilitar a análise de atividade dos catalisadores.

Uma vez sintetizado o catalisador, o gás alimentado ao reator era trocado da mistura 20% CH₄/H₂ para H₂ puro e, então, o reator era resfriado até a temperatura de 200 °C. Uma vez alcançada a temperatura de 200 °C, era iniciada a alimentação de solvente ao reator, dodecano, de modo a preenchê-lo completamente.

Uma vez que os testes foram conduzidos em um reator contínuo tubular operado em leito gotejante, havia a necessidade de se promover o contato efetivo entre todas as fases envolvidas, ou seja, o contato gás-líquido-sólido. Para que isto ocorra, os reagentes líquidos e gasosos deveriam fluir de modo a percolar o leito preenchido com partículas sólidas de catalisador concorrentemente.

Neste tipo de sistema, é possível que ocorram os tipos de regime apresentados na Figura 3.7.

O regime em leito gotejante é caracterizado por empregar vazões baixas de líquidos e gases escoando em fase contínua. Desse modo, o molhamento completo das partículas é obtido e consegue-se observar a atividade real do catalisador, que não é mascarada por escoamentos preferenciais no leito catalítico. Nesse sentido, determinou-se as condições adequadas para garantir o regime de escoamento do tipo leito gotejante, evitando-se a má distribuição de fluxo e o molhamento incompleto do leito.

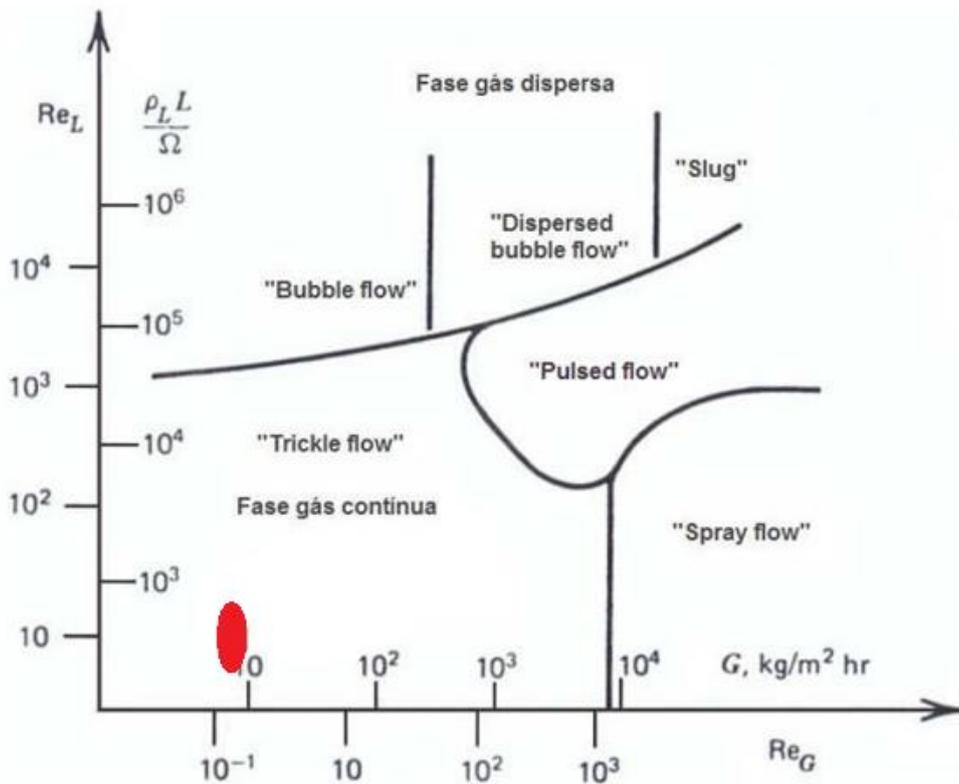


Figura 3.7 – Representação esquemática dos possíveis regimes de escoamento sendo, a área hachurada, representativa dos regimes utilizados no trabalho. (Adaptado de FROMENT e BISCHOFF, 1990).

Em seguida, o sistema era pressurizado com hidrogênio a 30 bar e a temperatura do reator era elevada até atingir a temperatura de reação para ser iniciado o teste. Uma vez na temperatura desejada de reação, a alimentação de solvente era trocada para a alimentação de carga reacional e a primeira amostra sempre era coletada após transcorrido o tempo morto do reator. O WHSV foi definido como:

$$WHSV = \frac{Q_{carga} \cdot \rho}{m_{catalisador}} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde:

$WHSV$: Velocidade espacial mássica;

Q_{carga} : Vazão volumétrica de carga reacional;

ρ : Densidade da carga reacional;

$m_{catalisador}$: Massa de catalisador.

As condições empregadas nos testes catalíticos foram as listadas a seguir:

- Para o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:
 - Massa de precursor (39,7 % (m/m) $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$): 100 e 200 mg (mesh # 200) diluídos em 300 e 600 mg de SiC (mesh # 200), respectivamente;
 - WHSV: 7, 13, 20, 27 e 40 h^{-1} ;
 - Cargas reacionais avaliadas: 5 % (m/m) AO/ $n\text{-C}_{12}$ (2,5% $n\text{-C}_{14}$ como padrão interno) e 5 % (m/m) mistura de ácidos graxos provenientes de *Chlorella vulgaris*/ $n\text{-C}_{12}$;
 - Razão H_2 /carga reacional (v/v): 200;
 - Pressão: 30 bar;
 - Temperatura: 280, 300, 320, 340 e $360 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Para o $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:
 - Massa de precursor ($\text{NbMo}_{1,75}\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$): 48 e 96 mg (mesh # 200) diluídos em 144 e 288 mg de SiC (mesh # 200);
 - WHSV: 7, 13, 20, 27 e 40 h^{-1} ;
 - Carga reacional avaliada: 5 % (m/m) AO/ $n\text{-C}_{12}$ (2,5 % $n\text{-C}_{14}$ como padrão interno);
 - Razão H_2 /carga reacional (v/v): 200;
 - Pressão: 30 bar;
 - Temperatura: 280, 300, 320, 340 e $360 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Estabilidade dos catalisadores

Para avaliação da estabilidade dos catalisadores, foram realizados testes com duração de 20 h com condições reacionais constantes. Para isto, foram escolhidas as seguintes condições reacionais:

- WHSV: 7, 13, 20, 27 e 40 h^{-1} ;
- Carga reacional: 5 % (m/m) AO/ $n\text{-C}_{12}$ (2,5 % $n\text{-C}_{14}$ como padrão interno);

- Razão H₂/carga reacional: 200;
- Pressão: 30 bar;
- Temperatura: 280 °C.

3.2.8 Análises cromatográficas e por espectrometria de massas

Para as análises cromatográficas das amostras líquidas coletadas no decorrer do teste de avaliação catalítica foi utilizado um cromatógrafo (Agilent Technologies, modelo GC System 7890), acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent Technologies, modelo 5975C) dotado de uma torre de injeção automática, um detector de ionização de chama e um detector seletivo de massas. Utilizou-se hélio como gás de arraste (1,563 mL min⁻¹). A coluna cromatográfica utilizada foi uma HP-5MS (30m x 0,25mm x 0,25µm).

No método cromatográfico, empregou-se uma razão de divisão (split) de 10:1, temperatura do detector por ionização de chama (FID) de 350 °C e temperatura do injetor de 270 °C. A programação de temperatura utilizada nas análises cromatográficas é representada na Figura 3.8.

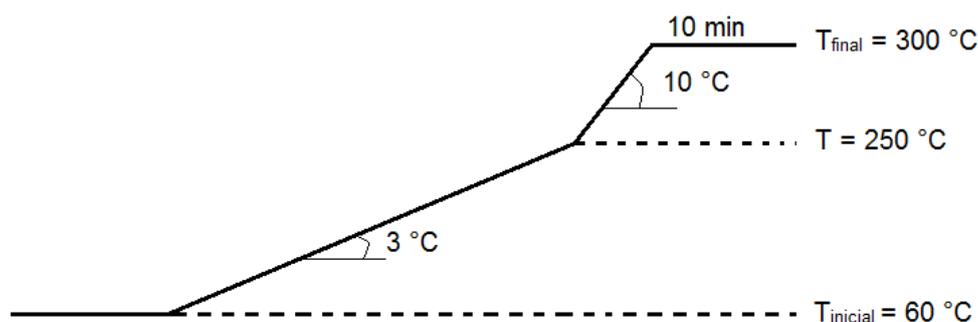


Figura 3.7 - Programação de temperatura empregada nas análises cromatográficas dos produtos líquidos da reação de HDO do ácido oleico.

Antes de serem injetadas, as amostras coletadas foram derivatizadas. O procedimento de derivatização consistiu em diluir 25 µL das amostras coletadas em 450 µL de uma solução de metanol e clorofórmio (proporção 1:2 respectivamente) e

19 μL de TMSH. A amostra derivatizada foi então injetada automaticamente no cromatógrafo empregando-se um detector de ionização de chama. As injeções no cromatógrafo eram de 2 μL da amostra derivatizada, injeção, esta, realizada automaticamente pelo cromatógrafo.

A conversão do ácido oleico (X_{AO}) foi calculada utilizando a Equação 3.5:

$$X_{AO}(\%) = \frac{\left(\frac{A_{AO\text{ inicial}}}{A_{C14\text{ inicial}}} \frac{A_{AO\text{ final}}}{A_{C14\text{ final}}} \right)}{\frac{A_{AO\text{ inicial}}}{A_{AO\text{ inicial}}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Em que tem-se:

$A_{AO\text{ inicial}}$: Área cromatográfica do ácido oleico na carga reacional;

$A_{AO\text{ final}}$: Área cromatográfica do ácido oleico no efluente do reator;

$A_{C14\text{ inicial}}$: Área cromatográfica do $n\text{-C}_{14}$ (padrão interno) na carga reacional;

$A_{C14\text{ final}}$: Área cromatográfica do $n\text{-C}_{14}$ (padrão interno) no efluente do

reator.

A distribuição de cada produto (S_i) foi determinada a partir da Equação 3.6:

$$S_i(\%) = \frac{A_i}{\sum A_j} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Em que tem-se:

A_i : Área cromatográfica do produto i ;

$\sum A_j$: Somatório das áreas cromatográficas de todos os produtos

3.2.9 Determinação da energia de ativação aparente

Para a determinação da energia de ativação aparente assume-se que a reação de hidrodesoxigenação do ácido oleico em atmosfera de H_2 é de pseudo-primeira ordem. Isto pode ser considerado uma vez que há um grande excesso de H_2 utilizado. Assim, a determinação para cada um dos catalisadores empregados pode ser realizada segundo as Equações 3.7 e 3.8.

$$-r_{HDO} = F_{AO} \frac{dX_A}{dW} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

$$-r_{HDO} = k_{HDO} C_{AO} (1 - X_A) \quad (\text{Eq. 3.8})$$

onde:

$-r_{HDO}$: taxa de reação;

k_{HDO} : velocidade específica de reação;

C_{AO} : concentração de ácido oleico inicial;

X_A : conversão inicial do ácido oleico;

F_{AO} : vazão molar;

W : massa de catalisador.

Igualando-se as equações 3.7 e 3.8, obtém-se a Equação 3.9:

$$F_{AO} \frac{dX_A}{dW} = k_{HDO} C_{AO} (1 - X_A) \quad (\text{Eq. 3.9})$$

e F_{AO} pode ser definido pela Equação 3.10:

$$F_{AO} = Q_O C_{AO} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

onde:

Q_O : vazão volumétrica.

Substituindo a Equação 3.10 na Equação 3.9, obtém-se, após integração a seguinte expressão para k_{HDO} :

$$k_{HDO} = \frac{Q_O}{W} \ln \left(\frac{1}{1 - X_A} \right) \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Como sabe-se que k pode ser representado pela equação de Arrhenius, pode-se reescrever a Equação 3.11 substituindo-se a Equação 3.12 nesta, obtendo-se a Equação 3.13.

$$k_{HDO} = k_O \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 3.12})$$

$$\frac{Q_O}{W} \ln \left(\frac{1}{1 - X_A} \right) = k_O \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 3.13})$$

onde:

E_a : Energia de ativação aparente;

R : Constante universal dos gases;

T : Temperatura.

É possível agrupar as constantes em uma nova constante, k_O^* , e reescrever a equação em sua forma logarítmica, obtendo-se a Equação 3.15:

$$k_O^* = \frac{k_O W}{Q_O} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

$$\ln[-\ln(1 - X_A)] = \ln(k_O^*) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

Assim, utilizando a dependência linear de $\ln[-\ln(1 - X_A)]$ com o inverso da temperatura, é possível estimar o parâmetro cinético k_O e obter a energia de ativação aparente.

3.2.10 Avaliação da existência de limitações difusionais

A formação de produtos e a taxa da reação podem ser influenciadas por limitações difusionais internas ou externas. Em sistemas heterogêneos trifásicos (gás-líquido-sólido), o catalisador costuma, em geral, estar submerso na fase líquida. Isto faz com que os reagentes tenham a necessidade de se difundir até os sítios ativos do catalisador, para que a reação possa ocorrer (KLAEWKLA; AREND; HOELDERICH, 2011).

Uma vez nos sítios ativos, os produtos têm de fazer o caminho inverso ao dos reagentes, difundindo-se para a porção externa dos poros e em seguida direcionando-se para o seio do fluido. A existência de limitações difusionais externas ou internas pode ser determinada pelo cálculo dos critérios de Mears (Eq. 3.16) e de Weisz-Prater (Eq. 3.17), respectivamente. Assim, para que não haja limitações difusionais, é necessário que os seguintes critérios sejam satisfeitos (FOGLER, 1999):

$$\frac{-r_{HDO} \rho_b r^n}{k_c C_{A,b}} < 0,15 \quad (\text{Eq. 3.16})$$

$$\frac{-r_{HDO} \rho_c r^2}{D_e C_{A,s}} \ll 1,00 \quad (\text{Eq. 3.17})$$

onde:

$-r_{HDO}$: taxa de reação observada;

ρ_b : massa específica aparente do leito;

- ρ_c : massa específica real do catalisador;
 r : raio da partícula;
 n : ordem da reação;
 k_c : coeficiente de transferência de massa;
 $C_{A,b}$: concentração de ácido oleico no seio do fluido;
 D_e : difusividade efetiva;
 $C_{A,s}$: concentração de ácido oleico na superfície do catalisador.

A difusividade efetiva, neste caso, foi calculada supondo-se ser aplicável a difusividade de Knudsen, podendo ser calculado por:

$$D_e = \frac{V_{ave} \times D_p}{3} \quad (\text{Eq. 3.19})$$

$$V_{ave} = \left(\frac{8k_B T}{\pi M} \right)^{0,5} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

onde:

- D_e : difusividade efetiva do ácido oleico;
 V_{ave} : difusividade efetiva para difusão de Knudsen;
 D_b : difusividade do ácido oleico no dodecano;
 k_b : constante de Boltzmann ($1,38 \text{ E-}16 \text{ cm}^2 \text{ g s}^{-2} \text{ K}^{-1}$);
 T : temperatura de reação;
 M : massa molar da espécie em difusão.

Para misturas de hidrocarbonetos, a difusividade no seio do fluido pode ser obtida pela correlação de Hayduk-Minhas, desenvolvida a partir de 58 dados experimentais consistindo de solutos de C₅ a C₃₂ e solventes de C₅ a C₁₆, amostragem em que se encontra o sistema utilizado.

$$D_b = 13.3 \cdot 10^{-8} T^{1,47} \mu_b^{10,2} / V_A^{-0,791} V_A^{-0,71} \quad (\text{Eq. 3.22})$$

onde:

- D_b : difusividade do componente ácido oleico no dodecano no seio do fluido;
 μ_b : viscosidade dinâmica do dodecano;

V_A : volume molar do ácido oleico.

3.2.11 Cálculo da atividade por sítio ativo

Para o cálculo do turnover frequency (TOF), foram estimados os valores de taxa inicial para os catalisadores de modo a comparar a atividade por sítio catalítico. O cálculo foi realizado de acordo com a Equação 3.23:

$$TOF (s^{-1}) = \frac{-r_A(mol g^{-1}s^{-1})}{QuimCO(mol g^{-1})} \quad (\text{Eq. 3.23})$$

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos precursores do carbeto de molibdênio e do carbeto misto de nióbio e molibdênio

4.1.1 Difratomia de raios X

Os difratogramas do suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), dos óxidos precursores do carbeto de molibdênio ($\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e do carbeto misto de nióbio e molibdênio ($\text{NbMo}_{1,75}\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) suportados em alumina são apresentados na Figura 4.1.

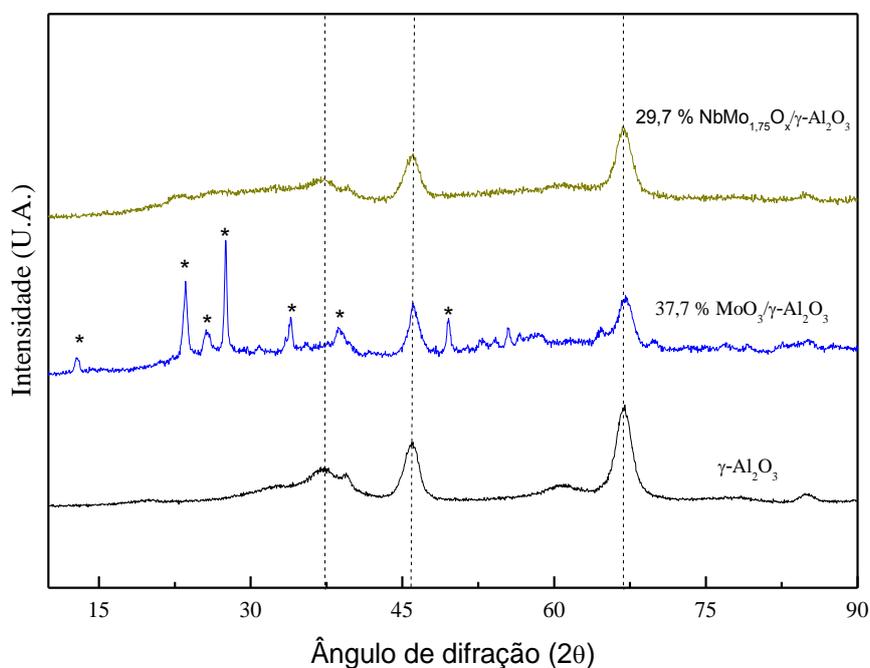


Figura 4.1 - Difrátograma de raios X do suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), do precursor do carbeto de molibdênio (39,7 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e precursor do carbeto misto de nióbio e molibdênio (29,7 % $\text{NbMo}_{1,75}\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). As linhas tracejadas representam os picos característicos para o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ao se comparar os difratogramas do suporte, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com o da amostra 39,7 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, percebe-se que, além dos picos característicos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,

existem linhas de difração em $2\theta = 12,7^\circ, 23,6^\circ, 25,5^\circ, 27,3^\circ, 34,02^\circ, 38,7^\circ$ e $48,5^\circ$, que são característicos do MoO_3 . Os picos em $23,6^\circ, 25,5^\circ$ e $27,3^\circ$ são associados do MoO_3 com célula unitária ortorrômbica, segundo consta na ficha do banco de dados ICDD (05-0508). Já os picos em $12,7^\circ, 34,02^\circ, 38,7^\circ$ e $48,5^\circ$ são associados ao MoO_3 com célula unitária hexagonal. Pela Equação de Scherrer (Equação 3.1), calculou-se que o teor de molibdênio empregado conduziu à formação de cristalitos de MoO_3 com diâmetro médio de cristalito de 28 nm, utilizando o pico mais intenso localizado em $2\theta = 27,5^\circ$.

Ao se comparar os difratogramas do suporte com o da amostra de 29,7 % $\text{NbMo}_{1,75}\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, percebe-se que, apesar do elevado teor de metais utilizado, somente os picos de difração característicos do suporte foram observados. Este resultado sugere que, após a etapa de calcinação, os cristalitos de nióbio e de molibdênio podem encontrar-se bem dispersos sobre o suporte, possuindo um tamanho de cristalito inferior ao limite de detecção da técnica, ou na forma amorfa.

4.1.2 Fisissorção de N_2

Na Tabela 4.1 encontram-se os valores de área específica obtidos para os precursores dos carbetos após estes serem submetidos a calcinação e pré-tratamento para remoção de umidade.

Tabela 4.1 - Valores de área específica dos precursores dos carbetos e do suporte.

Amostra	$S_g(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
$\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	119
$\text{NbMo}_{1,75}\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	126
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	127

Os resultados de área específica obtidos para os precursores sintetizados permitem supor que provavelmente não ocorreu nenhum bloqueio ou entupimento significativo dos poros da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, visto que os valores de área obtidos são semelhantes entre si.

4.2 Caracterização do carbeto de molibdênio e do carbeto misto de nióbio e molibdênio

4.2.1 Síntese de Mo_2C suportado em $\gamma-Al_2O_3$

Os perfis de formação de H_2O e CO obtidos durante a carburação da amostra 39,7 % $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ até 650 °C são apresentados na Figura 4.2. Conforme reportado por OYAMA (1992) e LEE *et. al.* (1987), o método de carburação apresenta um problema frequente de depósito de carbono pirolítico na superfície do catalisador. Isto ocorre caso a temperatura final, a taxa de aquecimento e a vazão da mistura carburante não sejam bem ajustadas durante a carburação do precursor. Diante disto, a fim de minimizar esta deposição de carbono pirolítico foram empregadas condições que não favorecem a decomposição térmica do metano presente na mistura 20 % (v/v) CH_4/H_2 e, desta maneira, a formação de carbono pirolítico é mínima (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

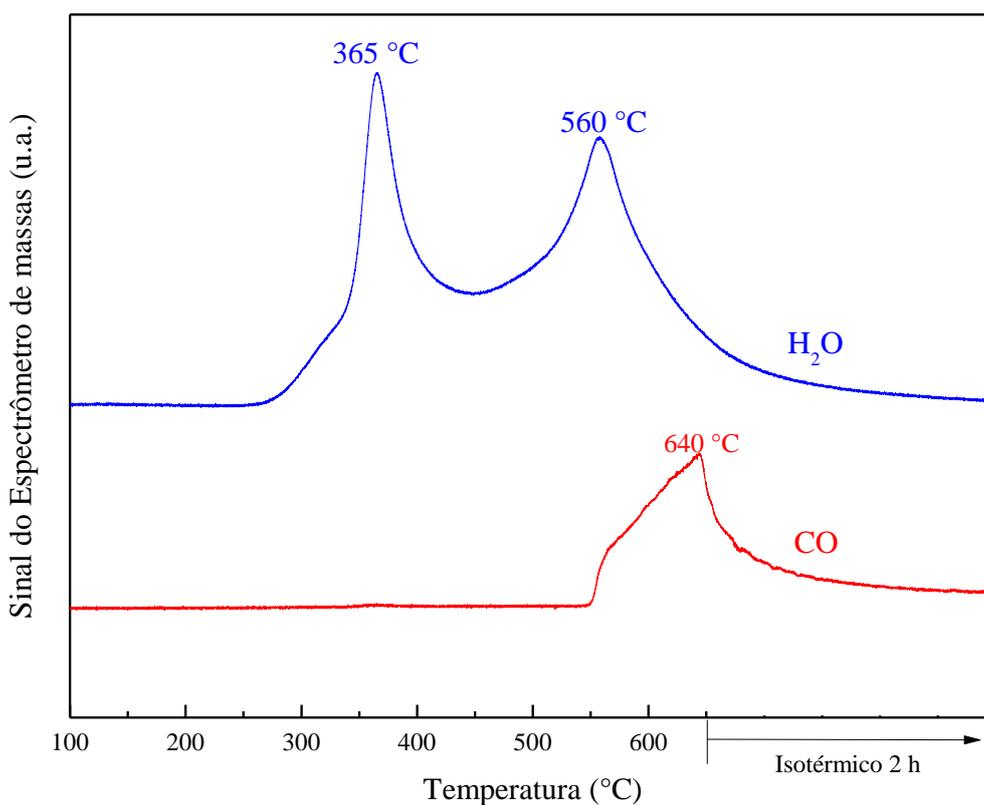


Figura 4.2 – Perfis de formação de H_2O e CO durante o TPC da amostra 39,7 % $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$.

A transformação do $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nestas condições ocorre em duas etapas, conforme reportado por OYAMA, 1992. Observam-se dois picos bem definidos de formação de H_2O com seus máximos ocorrendo em 365°C e em 560°C , sendo o primeiro associado à redução do MoO_3 a MoO_2 e, o segundo, acompanhado da formação de CO com máximo localizado em 640°C , associado às etapas simultâneas de redução e carburação, que transformam o MoO_2 em Mo_2C .

4.2.2 Síntese de $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}$ suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os perfis de formação de H_2O e CO obtidos durante a carburação até 740°C da amostra de 29,9 % $\text{NbMo}_{1,75}\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, são apresentados na Figura 4.3:

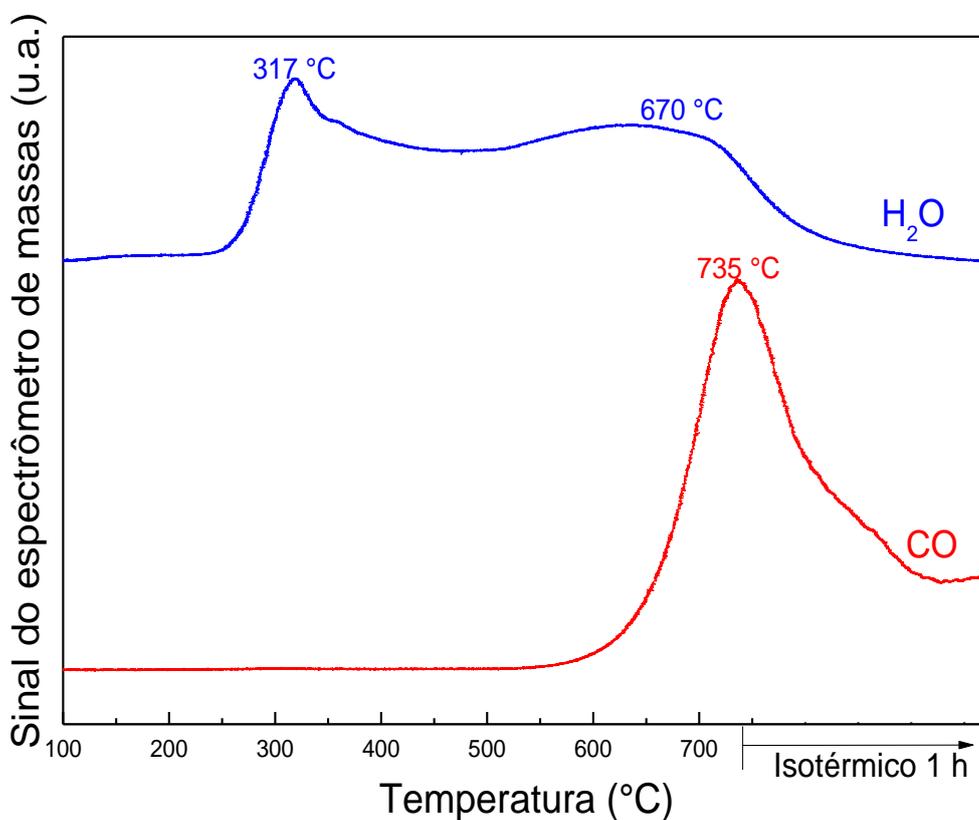


Figura 4.3 - Perfis de formação de H_2O e CO durante o TPC da amostra 29,9 % $\text{NbMo}_{1,75}\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Pode ser observado no perfil de formação da água das Figuras 4.2 e 4.3 que a primeira etapa de redução ocorre em temperaturas similares, o que sugere que o

primeiro pico de formação de água na Figura 4.3 está associado à redução de partículas de MoO_3 isoladas.

Entretanto, a partir de aproximadamente $350\text{ }^\circ\text{C}$, os perfis de formação de água das Figuras 4.2 e 4.3 são completamente distintos, já que na segunda há uma região constante de formação de água, o que sugere a redução de uma outra espécie. Como se sabe, o Nb_2O_5 só se reduz a NbO_2 em temperaturas próximas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (TEIXEIRA DA SILVA, 1997). Assim, o fato de haver uma região contínua de formação de H_2O entre 350 e $550\text{ }^\circ\text{C}$, sugere que tenha ocorrido a formação de uma espécie do tipo $\text{Mo}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ não identificada por DRX. Finalmente, o segundo pico de formação de água, associado à formação de CO , pode estar associado à redução e carburação simultâneos do MoO_2 e das espécies $\text{Mo}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ parcialmente reduzidas.

4.2.3 Difração de raios X

Os catalisadores na sua forma passivada foram analisados por difratometria de raios X a fim de se verificar a formação de fases carbídicas, sendo seus difratogramas apresentados na Figura 4.4.

Conforme apresentado na Figura 4.4, após a carburação das amostras $39,7\%$ $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $29,7\%$ $\text{NbMo}_{1,75}\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, não foram observadas as linhas de difração características do Mo_2C e do $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}$, sendo somente observadas as difrações características da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. É possível que as difrações do Mo_2C e do $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}$ não sejam observadas por ter havido formação de cristalitos com tamanho inferior ao limite de detecção da técnica, o que indica que, após a etapa de carburação, as fases formadas se encontram bem dispersas sobre o suporte. Resultados de microscopia eletrônica de transmissão de sistemas similares (MAI, 2015) mostram que o tamanho de partícula médio do Mo_2C suportado em alumina é de $1,1\text{ nm}$, o que corrobora o fato das difrações características do Mo_2C não terem sido detectadas por DRX.

Entretanto, pode-se afirmar que tanto o MoO_3 ou quanto o $\text{Nb}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ foram efetivamente carburados, já que os perfis de formação de H_2O e CO observados por espectrometria de massas durante o TPC revelam a ocorrência de reações de redução (formação de H_2O) e carburação (formação de CO).

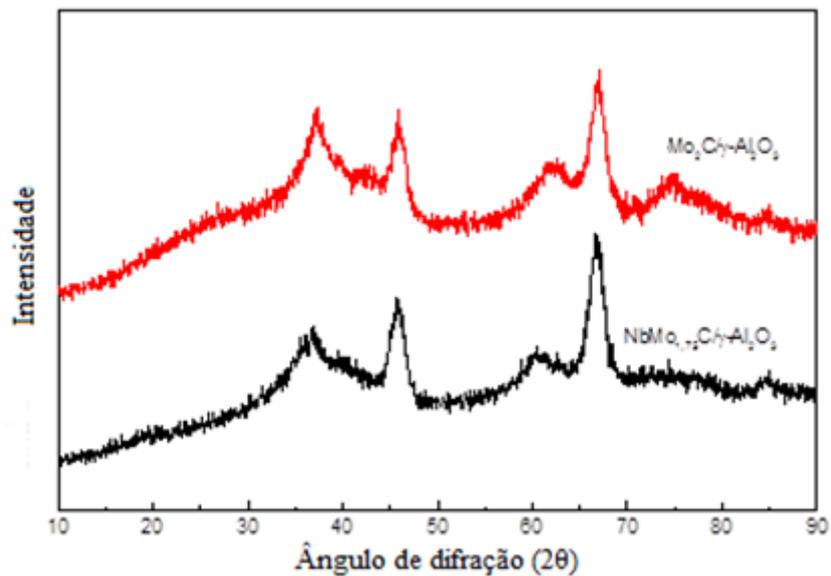


Figura 4.4 - Difratomogramas dos catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.2.4 Fisissorção de N_2

Na Tabela 4.3 apresentam-se os valores de área específica obtidos, imediatamente após a síntese das amostras $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 4.2 - Valores de área específica determinados in situ para os catalisadores sintetizados.

Amostra	$S_g(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	129
$\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	119
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	127

Pode ser verificado na Tabela 4.3 que os valores de área específica encontrados para os catalisadores não diferem dos valores encontrados para os precursores, que por sua vez foram similares aos do suporte (Tabela 4.1). Conforme proposto anteriormente, pode-se supor que não ocorreram entupimentos ou bloqueios significativos dos poros após as sínteses dos catalisadores.

4.2.5 Quimissorção de CO

A quantificação do número de sítios em cada catalisador foi realizada *in situ*, imediatamente após a etapa de síntese. Isto foi realizado uma vez que a etapa de passivação resulta numa oxidação superficial e, conseqüentemente, oxidação dos sítios ativos. A Tabela 4.4 apresenta os resultados de quimissorção de CO obtidos. O fato das amostras apresentarem elevados valores de quimissorção após a etapa de síntese é indicativo de formação de fases carbídicas, apesar das mesmas não terem sido identificadas por DRX.

Tabela 4.3 - Valores de Quimissorção de CO dos carbetos suportados em alumina.

Amostra	QuimCO ($\mu\text{mol CO g}^{-1}$)
$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	150
$\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	227

O carbeto misto de nióbio e molibdênio possui uma capacidade de quimissorção de CO superior à do carbeto de molibdênio. Uma vez que se possui o mesmo teor metálico nominal, pode-se observar que a incorporação do nióbio ao catalisador aumentou o número de sítios ativos no carbeto bimetálico.

4.2.6 Dessorção de CO à temperatura programada

Os perfis de TPD de CO fornecem informações importantes sobre a distribuição e força dos sítios presentes em catalisadores. Os perfis de TPD de CO das amostras $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente.

Ao se compararem os perfis de TPD de CO das duas amostras verifica-se que os mesmos são distintos, o que sugere, de imediato, que a natureza das fases presentes nos catalisadores provavelmente diferente. Isto pode ter ocorrido devido à existência de diferentes fases ativas ($\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou devido à interação entre as diferentes fases carbídicas que podem ter sido formadas (Mo_2C vs. NbC). Entretanto,

com as técnicas disponíveis para a realização desta dissertação, não foi possível esclarecer esta questão.

Pode ser observado que o perfil de dessorção de CO do $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta, na região de baixa temperatura, três máximos de dessorção bem definidos localizados em 93, 154 e 212 °C. Já na região de alta temperatura, são visíveis dois picos bastante intensos com máximos localizados em 831 e 978 °C.

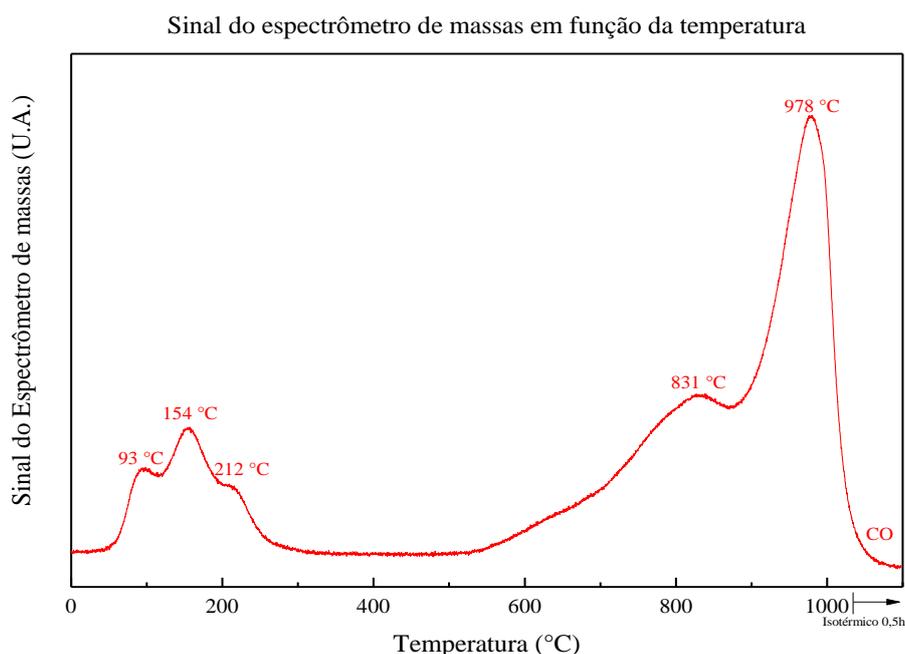


Figura 4.5 – Perfil de dessorção de CO durante o TPD do $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Os picos localizados entre 50 e 300 °C estão associados ao CO quimissorvido em diferentes planos cristalográficos expostos das partículas de Mo_2C , enquanto que os picos localizados nas temperaturas mais elevadas (> 600 °C) estão relacionados à formação de CO que ocorre devido à reação do carbono carbídico com o oxigênio residual presente na rede. Esta hipótese foi confirmada por SOUSA (2013) que realizou o aquecimento do catalisador imediatamente após a etapa de síntese sem promover a etapa de quimissorção de CO. Os resultados mostraram que, imediatamente após a síntese do catalisador, foi observada a formação de CO na faixa de 400 a 900 °C sob corrente de He. Este resultado permite então concluir que a fase sintetizada muito

provavelmente é do tipo oxicarbeto ou que, se formado o carbeto puro, a fase carbídica possui oxigênio dissolvido em sua rede.

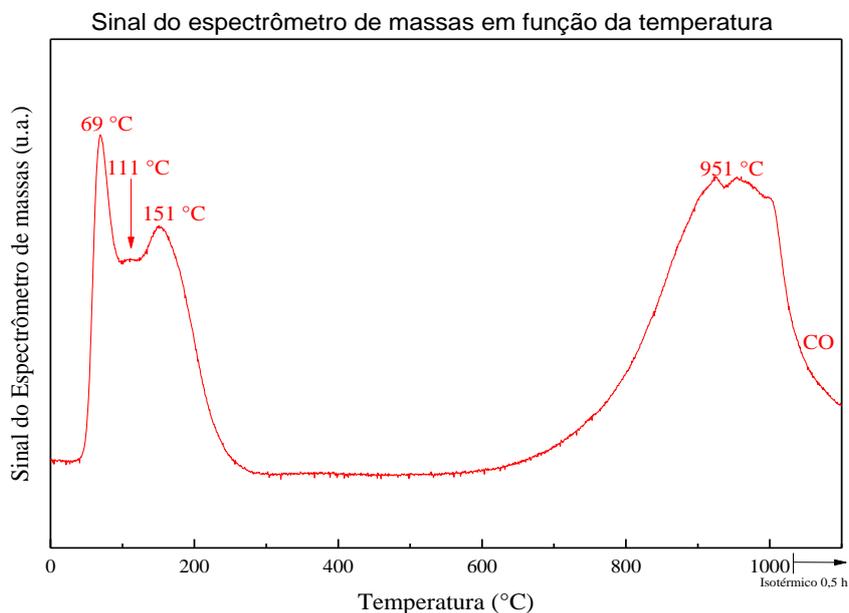
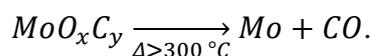


Figura 4.6 – Perfil de dessorção de CO durante o TPD do $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Já para o $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ observam-se dois picos com máximos em 69 e 151 °C. Estes dois picos provavelmente estão relacionados ao CO quimissorvido em diferentes planos cristalinos expostos no carbeto bimetálico, o que resulta em diferentes forças de ligação com o CO e, portanto, apresentam diferentes temperaturas de dessorção. O pico localizado em 151 °C provavelmente é o mesmo que o observado para a amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 154 °C, o que sugere que na amostra $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ haja uma mistura de fases. Finalmente, o pico localizado na região de alta temperatura deve estar relacionado à formação de CO por reação entre o carbono carbídico e o oxigênio residual presente na rede cristalina e/ou dissolvido na fase carbídica. A localização e natureza deste oxigênio só seria possível de ser determinada empregando, por exemplo, difração de nêutrons, técnica não disponível durante a realização deste trabalho.

Segundo explicado por SOUSA (2013), se a carburação realizada não for capaz de converter 100% do óxido metálico no carbeto correspondente, o catalisador resultante pode ser melhor descrito como um oxicarbeto. Quando o oxicarbeto é

aquecido a temperaturas superiores a 300 °C, a reação entre o oxigênio de rede e o carbono carbídico é favorecida, levando à formação de CO, segundo:



4.3 Avaliação catalítica

4.3.1 Avaliação do suporte – Teste em branco

Com base nos resultados apresentados por CARRIÓN (2015), a temperatura escolhida para realização dos testes catalíticos foi 280 °C pois esse autor observou que não haveria a ocorrência de craqueamentos térmicos.

Com o objetivo de se avaliar em que extensão a presença do suporte influencia na reação foi realizado um teste em branco empregando-se o suporte diluído em SiC. Observou-se que nas condições escolhidas a γ -Al₂O₃ não apresenta atividade na reação de HDO do ácido oleico. Assim, nos testes de avaliação das amostras Mo₂C e NbMo_{1,75}C, a atividade observada está relacionada inteiramente às fases carbídicas.

4.3.2 Avaliação da existência de limitações difusionais

Para se determinar a presença de limitações difusionais na reação de hidredesoxigenação do ácido oleico em atmosfera de H₂ empregando os catalisadores Mo₂C/ γ -Al₂O₃ e NbMo_{1,75}C/ γ -Al₂O₃ nas condições reacionais selecionadas, foram utilizados os critérios de Mears e Weisz-Prater. Os dados utilizados são apresentados na Tabela 4.5.

Sabe-se que a difusividade de gases é superior à de líquidos em 4 ordens de grandeza, e que os parâmetros D_e e k_c são diretamente proporcionais à difusividade (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997). Logo, analisando-se matematicamente os critérios de Weisz-Prater e de Mears, conclui-se que os valores dos critérios calculados para o reagente gasoso (H₂) serão sempre inferiores aos calculados para o ácido oleico.

Pelo fato do valor calculado para o critério de Mears para o ácido oleico indicar a ausência de limitações difusionais externas nas condições avaliadas, admitiu-se então que a concentração de ácido oleico na superfície do catalisador era igual à concentração

de ácido oleico no seio do fluido para se avaliar a presença de limitações difusionais internas pelo critério de Weisz-Prater.

Tabela 4.4 - Variáveis empregadas no cálculo dos critérios de Mears e Weisz-Prater.

Variável	Descrição e unidade	Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃	NbMo _{1,75} C/γ-Al ₂ O ₃
-r _A	Taxa de reação inicial observada (kmol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	1,50E-01	1,02E-03
n	Ordem da reação	1	1
ρ _b	Massa específica aparente do leito (kg m ⁻³)	0,791	0,663
ρ _c	Massa específica real do leito (kg m ⁻³)	2,046	1,031
r	Raio da partícula (m)	3,70E-05	3,70E-05
k _c	Coefficiente de transferência de massa (m s ⁻¹)	3,98E01	3,98E01
D _e	Difusividade efetiva (m ² s ⁻¹)	7,62E-03	4,37E-03
C _{A,b}	Concentração de AO na fase <i>bulk</i> (kmol m ⁻³)	1,77E-02	1,77E-02
C _{A,s}	Concentração de AO na superfície do cat. (kmol m ⁻³)	1,77E-02	1,77E-02

Os valores calculados para os experimentos realizados com cada um dos carbetos de metais de transição são apresentados na Tabela 4.5. Pode ser visto que os sistemas atendem aos critérios de Mears e Weisz-Prater e assim, conclui-se que não há limitações difusionais internas ou externas nas condições experimentais avaliadas e os resultados obtidos são referentes à cinética cinética reacional.

Tabela 4.5 - Valores calculados para os critérios de Mears e Weisz-Prater.

Descrição e unidade	Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃	NbMo _{1,75} C/γ-Al ₂ O ₃
Critério de Mears ($\frac{-r_{HDO} \rho_b r^n}{k_c C_{A,b}} < 0,15$)	6,23E-06	3,55E-08
Critério de Weisz-Prater ($\frac{-r_{HDO} \rho_c r^2}{D_e C_{A,s}} \ll 1,00$)	3,12E-06	1,07E-05

4.3.3 Avaliação dos carbetos suportados em γ-Al₂O₃

A Figura 4.7 apresenta as conversões iniciais observadas na avaliação dos carbetos suportados em γ-Al₂O₃, uma vez que os catalisadores sofrem desativação parcial durante o decorrer da reação, conforme será apresentado na próxima seção. Os catalisadores foram avaliados variando-se o tempo de contato (1/WHSV) entre 0,025 h e 0,14 h.

As avaliações catalíticas foram realizadas com as mesmas quantidades de sítios ativos para facilitar a comparação entre as atividades do Mo₂C/γ-Al₂O₃ e do NbMo_{1,75}C/γ-Al₂O₃. Nas Figuras 4.9 e 4.10 serão apresentadas a variação da conversão do ácido oleico em função do tempo de campanha para cada um dos carbetos de metais de transição estudados. A partir dos dados referentes à temperatura de 280 °C foram estimados os valores de taxa inicial para os dois catalisadores, os quais foram utilizados para o cálculo do TOF (turnover frequency), de modo a comparar a atividade por sítio catalítico.

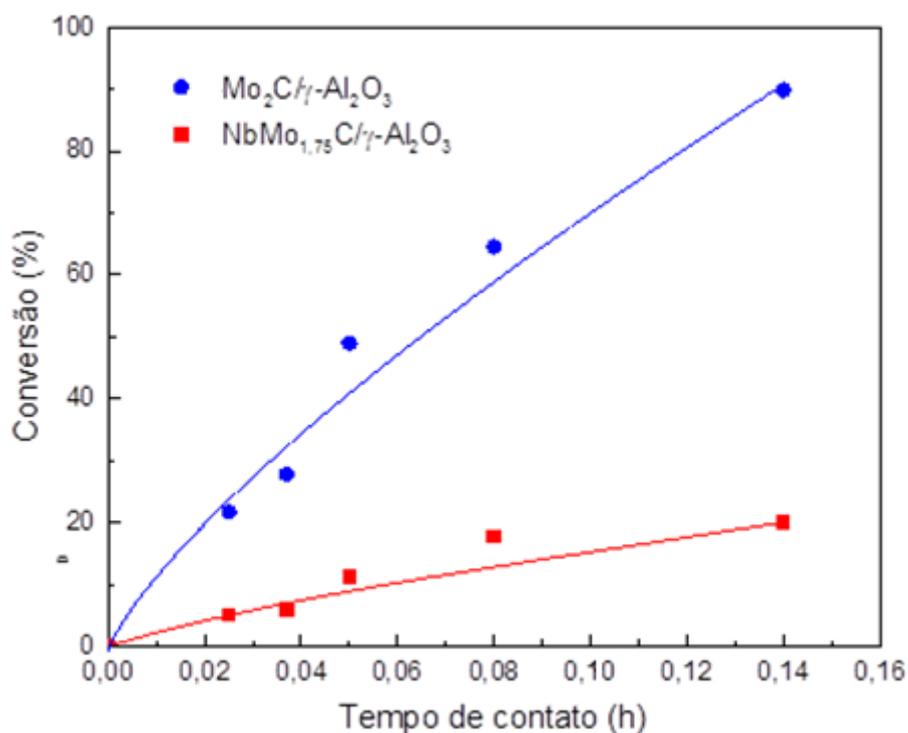


Figura 4.7 – Conversão inicial do ácido oleico em função do tempo de contato para o Mo₂C (círculo) e NbMo_{1,75}C (quadrado) suportados em γ-Al₂O₃ (T = 280 °C, P_{H₂} = 30 bar; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).

Os valores da taxa de reação foram obtidos assumindo-se que a reação é de pseudo-primeira ordem dado o grande excesso de H₂ no meio reacional. Assim, têm-se a Equação 4.1:

$$-r_A = k C_{A0}(1 - X_A) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Os valores de TOF são apresentados na Tabela 4.6 e confirmam a maior atividade do Mo₂C/γ-Al₂O₃. O melhor desempenho catalítico do Mo₂C/γ-Al₂O₃ frente ao NbMo_{1,75}C/γ-Al₂O₃ na reação de hidredesoxigenação do ácido oleico já havia sido apontado pelos testes catalíticos realizados em condições experimentais idênticas na presença da mesma quantidade de sítios ativos (Figura 4.7).

Tabela 4.6 – TOF calculado para as amostras o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ao $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (WHSV = 27 h^{-1} , $P_{\text{H}_2} = 30 \text{ bar}$, $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$).

Catalisador	TOF(s^{-1})
$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,00E-03
$\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,49E-06

Ao se comparar os valores de conversão apresentados pelos catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o cálculo do TOF realizado a partir do número de sítios ativos e da taxa de reação dos catalisadores, pode-se concluir, de imediato, que o primeiro se apresentou mais ativo e que quanto maior foi o tempo de contato, maior foi a diferença de atividade para os catalisadores.

Diante destes resultados pode-se afirmar que o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou uma maior atividade do que o $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que poderia estar associado às seguintes hipóteses:

- i) número de sítios ativos;
- ii) acessibilidade dos sítios ativos;
- iii) natureza dos sítios ativos;

A primeira hipótese pode ser descartada uma vez que os testes foram realizados utilizando-se massas de catalisador selecionadas de tal modo que o número de sítios ativos determinados por quimissorção de CO presentes no reator fossem o mesmo.

A segunda hipótese também pode ser descartada pois, como explicado nas Seções 4.1.2.1 e 4.2.4, a carga reacional possui igual acessibilidade aos sítios uma vez que não ocorreram entupimentos ou bloqueios significativos dos poros.

Com isto, das hipóteses levantadas, sugere-se como válida apenas a da diferença entre a natureza dos sítios. Primeiramente deve-se considerar que os catalisadores possuem diferentes fases ativas. Estas diferentes fases ativas possuem sítios com diferentes forças de interação, conforme observado pelo TPD de CO. Assim, diferentes fases ativas com diferentes forças de interação, logo, apresentando sítios com diferentes naturezas, estão resultando em conversões diferentes, observando-se, para o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma maior conversão para a reação de HDO do ácido oleico.

4.3.4 Cinética de desativação e energia de ativação aparente dos carbetos suportados em alumina

Como pode ser observado na Figura 4.8, os catalisadores foram avaliados por um período de 20 h para avaliar a sua cinética de desativação. Nestes experimentos utilizou-se a velocidade espacial de 27 h^{-1} pois este foi um ponto com uma conversão intermediária capaz de se observar os efeitos da variação da conversão longe do equilíbrio termodinâmico da reação. Observa-se que a desativação dos catalisadores ocorre nas seis primeiras horas. A partir deste tempo, os catalisadores passam a apresentar conversão estável, o que indica que a desativação do catalisador é parcial.

A desativação de catalisadores pode estar relacionada às seguintes hipóteses:

- i) deposição de coque;
- ii) deposição de inertes;
- iii) forte adsorção ao sítio.

A primeira hipótese pode ser descartada uma vez que os testes foram realizados a temperaturas de reação baixas. A $280 \text{ }^\circ\text{C}$ não se observa a formação de coque. Além disso, a deposição de coque seria constante de modo a desativar o catalisador completamente.

A segunda hipótese também pode ser descartada, pois não há entrada de inertes adicionados à mistura reacional. Deve-se também ser notado que, caso estivesse sendo formados inertes na reação, a desativação do catalisador seria total a medida em que a reação procedesse.

A terceira hipótese é tida como o provável motivo de desativação do catalisador. A adsorção das moléculas pode estar ocorrendo de modo a desativar o catalisador até se obter o equilíbrio entre a adsorção e dessorção, momento em que a conversão se estabiliza com o tempo de campanha.

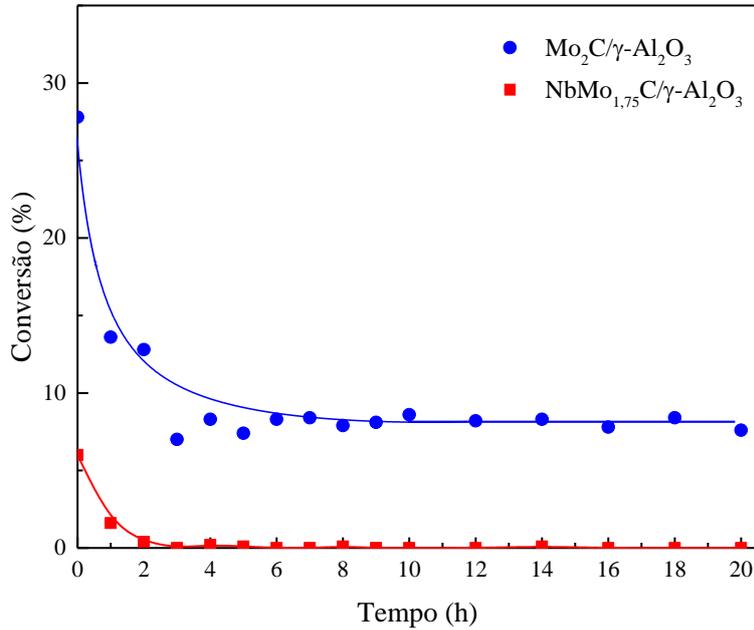


Figura 4.8 – Conversão do ácido oleico em função do tempo para os catalisadores suportados em alumina ($T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 30\text{ bar}$, $\text{WHSV} = 27\text{ h}^{-1}$; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).

A cinética de desativação para um catalisador sólido pode ser descrita por um modelo de Lei de Potência (LEVENSPIEL, 1972), no qual a variação da conversão com o tempo é função de uma constante de desativação (k_D) e da conversão das espécies presentes. Assim, uma cinética de desativação de ordem n , pode ser expressa pela Equação 4.2:

$$\frac{-dX_A}{dt} = k_D (X_A - X_{eq})^n \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Rearranjando e definindo os limites de integração, obtém-se a Equação 4.3:

$$\int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{dX_A}{(X_A - X_{eq})^n} = -k_D \int_0^t dt \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Avaliou-se o modelo para $n = 0, 1$ e 2 , obtendo-se os melhores coeficientes de correlação para o modelo de ordem 1. Assim, ao se integrar a Equação 4.3, chega-se a:

$$\ln \frac{(X_A - X_{eq})}{(X_{A0} - X_{eq})} = -k_D t \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Os parâmetros calculados e os valores de R^2 são apresentados na Tabela 4.8. De acordo com o modelo, à medida que a conversão diminui a desativação também é reduzida, até atingir um patamar de estabilidade, o que está de acordo com os resultados experimentais obtidos.

Tabela 4.7 - Parâmetros e ajuste obtidos para o modelo de desativação de primeira ordem para cada um dos carbetos suportados em alumina ($WHSV = 27 \text{ h}^{-1}$, $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{H_2} = 30 \text{ bar}$).

Catalisador	$k_D \text{ (s}^{-1}\text{)}$	X_{A0}	R^2
$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,064	0,245	0,9519
$\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,591	0,061	0,9998

Quando a temperatura de reação foi aumentada, observou-se, conforme apresentado nas Figuras 4.9 e 4.10, que os valores de conversão inicial foram maiores e que menores períodos de tempo foram necessários para que a estabilidade fosse alcançada. Este tipo de comportamento, i.e., um menor tempo para se alcançar o regime estacionário, sugere que a desativação observada realmente esteja relacionada à terceira hipótese sugerida, segundo a qual ocorre a forte adsorção de intermediários de reação nas menores temperaturas. Na medida que a temperatura de reação é aumentada, o equilíbrio de adsorção-dessorção é deslocado, pois a taxa de dessorção aumenta com o aumento da temperatura.

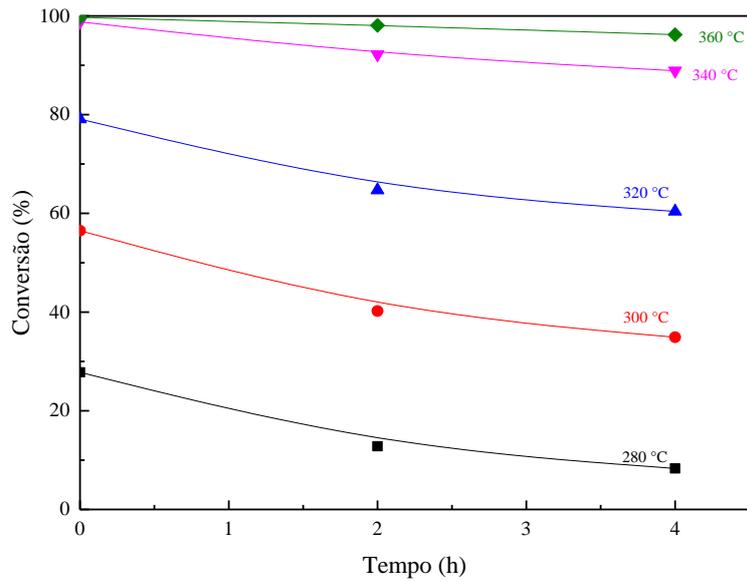


Figura 4.9 - Conversão do ácido oleico em função do tempo empregando Mo₂C/γ-Al₂O₃ a diferentes temperaturas de reação (WHSV = 27 h⁻¹, P_{H₂} = 30 bar; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).

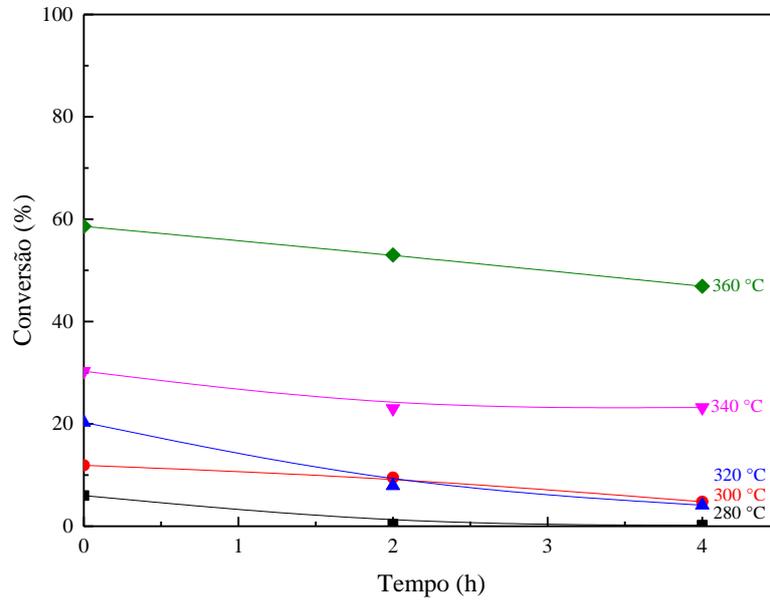


Figura 4.10 - Conversão do ácido oleico em função do tempo empregando NbMo_{1,75}C/γ-Al₂O₃ a diferentes temperaturas de reação (WHSV = 27 h⁻¹, P_{H₂} = 30 bar; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).

Para o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ observa-se que, à medida que se eleva a temperatura de reação, a desativação do catalisador diminui. Foi reportado por MA (2010), ao se avaliar a desoxigenação catalítica de ácidos graxos empregando catalisadores de paládio suportados, que a presença de ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ na alimentação ou produtos reduz a atividade de desoxigenação. Segundo o autor, o processo de inibição inicial é decorrente da forte adsorção das duplas ligações $\text{C}=\text{C}$ nos sítios ativos do paládio. Uma vez que os carbetos de metais de transição apresentam propriedades eletrônicas semelhantes às dos catalisadores de metais nobres, pode-se supor que a desativação observada no presente estudo seja decorrente da forte adsorção de compostos contendo duplas ligações presentes na mistura reacional da reação de desoxigenação do ácido oleico.

Utilizando-se a Equação 4.4, foram obtidos os valores de k_D para cada uma das temperaturas avaliadas, os quais são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.8 – Parâmetros cinéticos de adsorção obtidos para cada um dos catalisadores em função da variação da temperatura de reação.

Temperatura (°C)	k_D (s ⁻¹)	
	$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
280	1,064	1,591
300	0,714	1,069
320	0,671	1,273
340	0,556	0,588
360	0,374	0,546

Admitindo-se que a k_D varie em função da temperatura, segundo uma expressão do tipo Arrhenius:

$$k_D = k_D^0 e^{\frac{E_{DES}}{RT}} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Pode-se então expressar a dependência linear de $\ln(k_D)$ em função do inverso da temperatura ($1/T$), como ilustrado na Figura 4.11. Este ajuste permite, então, estimar os

parâmetros da energia associada à dessorção da molécula fortemente adsorvida no catalisador (E_{DES}), cujos valores são apresentados na Tabela 4.10.

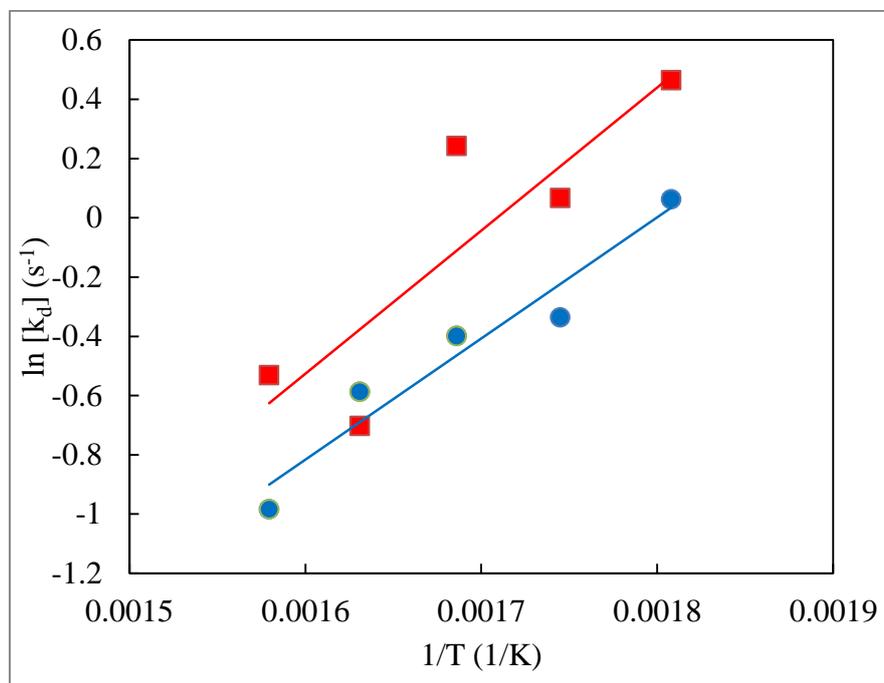


Figura 4.11 - Correlação entre $\ln[k_D]$ e $1/T$ para a desativação dos catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (círculo) e $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (quadrado) na reação de HDO do ácido oleico ($T = 280, 300, 320, 340, 360$ °C; $P_{\text{H}_2} = 30$ bar; $\text{WHSV} = 27$ h⁻¹).

Tabela 4.9 - Parâmetros cinéticos de desativação estimados e ajuste da linha de tendência.

Catalisador	E_{DES} (kJ mol ⁻¹)	k_D^0 (s ⁻¹)	R^2
$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	34	6,36E-04	0,9393
$\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	2,60E-04	0,7516

Observa-se que tanto as energias de dessorção quanto as constantes cinéticas de dessorção são diferentes para os dois catalisadores estudados, refletindo a diferença de comportamento dos mesmos frente à desativação. A maior desativação do catalisador monometálico em temperaturas menos elevadas é justificada pela maior constante cinética de dessorção. Este valor mais elevado explica a maior variação da desativação

com a variação da temperatura. Já a maior energia de dessorção observada para o catalisador bimetálico reflete a presença de desativação em temperaturas mais elevadas, quando quase não mais se observa desativação no catalisador monometálico.

Assumindo que a reação de HDO do ácido oleico é de pseudo-primeira ordem, como já explicitado (item 3.2.9), foi possível determinar a energia de ativação aparente da reação para cada um dos catalisadores empregados utilizando os valores de conversão iniciais (Figura 4.9 e 4.10).

A partir da Equação 3.15 foi possível expressar a dependência linear $\ln[-\ln(1-X_A)]$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) para as conversões iniciais, ilustrada na Figura 4.12. Este ajuste linear permite, então, estimar os parâmetros E_{app} e k_0^* cujos valores são apresentados na Tabela 4.11.

É possível se observar que a energia de ativação aparente da reação de hidredesoxigenação do ácido oleico empregando $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$ é pouco superior à obtida para o $NbMo_{1,75}C/\gamma-Al_2O_3$. Este fato, aliado à distribuição dos produtos de reação, permitiria sugerir uma mesma rota reacional para a HDO do ácido oleico promovida por estes dois catalisadores.

Por outro lado, a maior atividade do catalisador monometálico quando comparado ao bimetálico pode ser justificada pelos fatores pré-exponenciais. De acordo com a Tabela 4.11, o valor de k_0 para o catalisador $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$ é três ordens de grandeza superior àquele associado ao $NbMo_{1,75}C/\gamma-Al_2O_3$. Esta diferença é similar a observada para os valores de TOF.

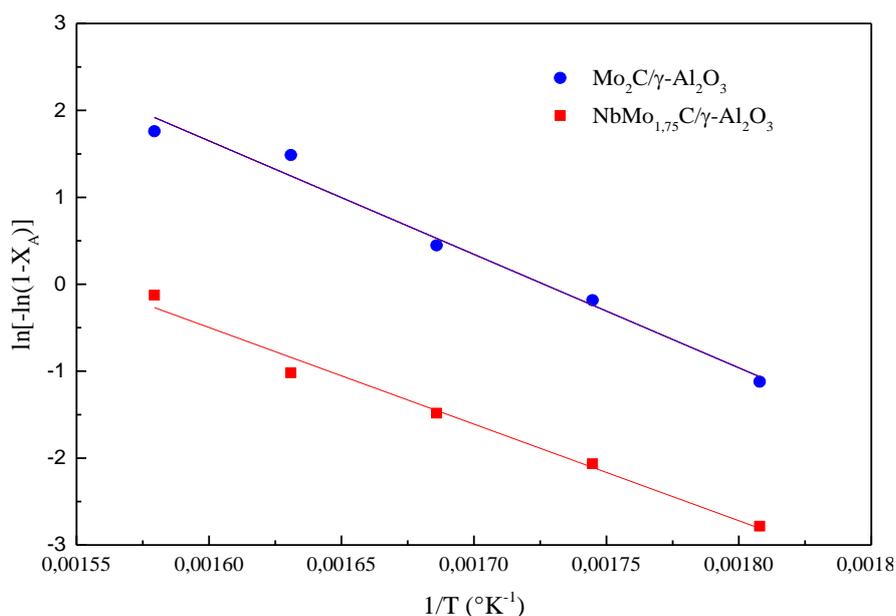


Figura 4.12 - Correlação entre $\ln[-\ln(1-X_A)]$ e de $1/T$ para a reação de pseudo-primeira ordem de HDO do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T = 280, 300, 320, 340, 360$ °C; $P_{\text{H}_2} = 30$ bar; $\text{WHSV} = 27 \text{ h}^{-1}$).

Tabela 4.10 - Parâmetros cinéticos estimados.

Catalisador	E_{app} (kJ mol ⁻¹)	k_0 w/Q ₀	k_0 (L g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	R ²
Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃	108	6,461E+09	1,134E+06	0,9864
NbMo _{1,75} C/γ-Al ₂ O ₃	92	3,209E+07	5.348E+03	0,9852

4.3.5 Distribuição dos produtos líquidos na reação de desoxigenação do ácido oleico a 280 °C

A distribuição dos produtos líquidos de HDO do ácido oleico identificados nos testes catalíticos a 280 °C em função da conversão é apresentada nas Figuras 4.13 e 4.14.

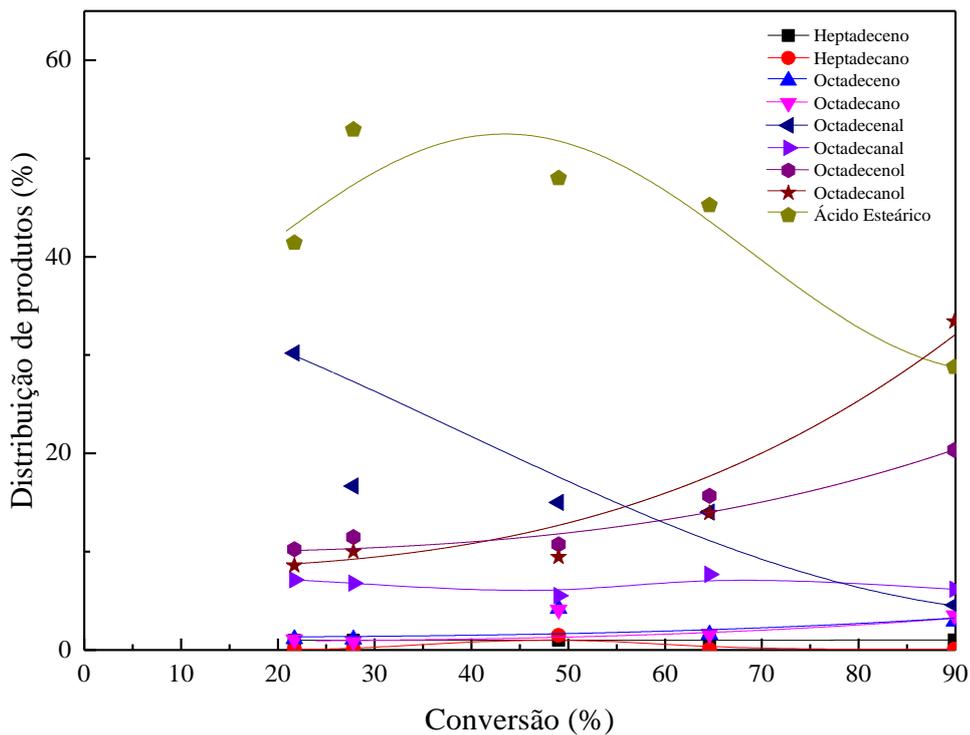


Figura 4.13 - Distribuição dos produtos líquidos em função da conversão na hidrodessoxigenação do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($P_{\text{H}_2} = 30$ bar, $T = 280$ °C; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).

Observa-se que o ácido esteárico é o principal produto intermediário formado para a reação catalisada pelo $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ atingindo o valor máximo para o tempo de contato de 0,037 h (conversão de 27 %). Com exceção do tempo de contato de 0,14 h (conversão de 90 %), o ácido esteárico sempre foi o produto majoritário. Observa-se, também, uma formação expressiva do aldeído 9-octadecenal para os menores tempos de contato e, à medida em que este aumenta, observa-se que a formação do álcool octadecanol torna-se gradativamente mais importante. Nas condições estudadas, observou-se a formação pouco significativa de hidrocarbonetos lineares apresentando valores inferiores a 10 %.

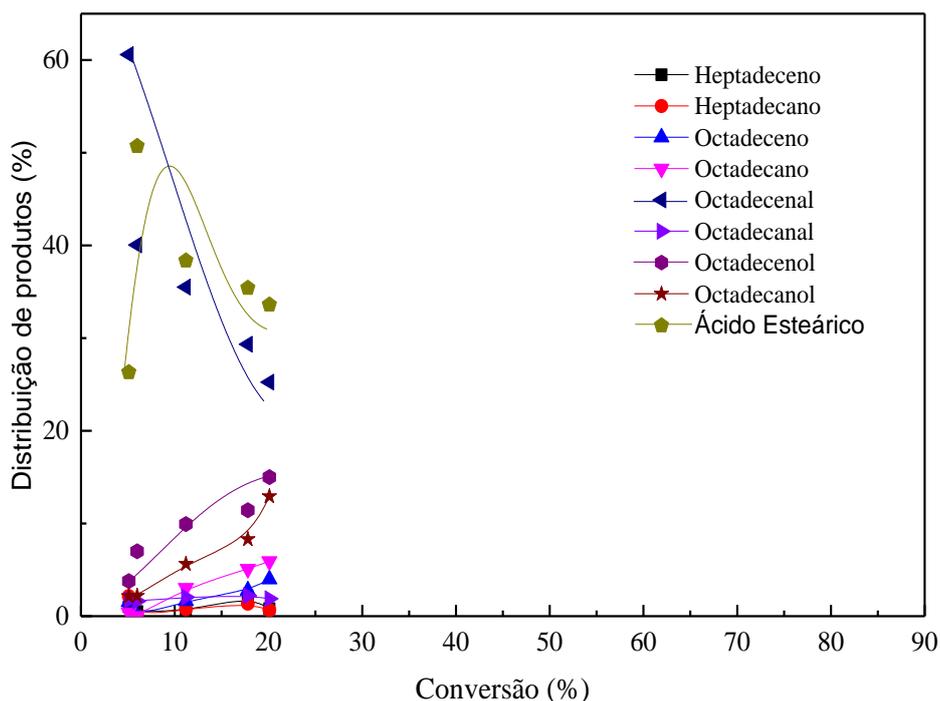


Figura 4.14 - Distribuição dos produtos líquidos em função da conversão na hidrodesoxigenação do ácido oleico empregando $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($P_{\text{H}_2} = 30$ bar, $T = 280$ °C; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).

Para o $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o produto intermediário formado em maior proporção no menor tempo de contato é o 9-octadecenal e, com o aumento deste, o produto que passa a se formar em maiores quantidades foi o ácido esteárico. À medida em que o ácido esteárico e o 9-octadecenal foram consumidos, o octadecenol e o octadecanol passam a ser produzidos, se apresentando em maiores quantidades dentre os produtos observados. De forma semelhante ao observado para o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a formação de hidrocarbonetos lineares foi pouco importante.

A representação da distribuição dos produtos em função da conversão permite não só identificar os intermediários de reação como, também, inferir quais são os produtos primários e secundários por meio da análise dos resultados.

Ao se extrapolar as curvas dos diversos produtos para a conversão de 0 %, observa-se que o octadecenal é o composto presente em maior proporção (~ 70 %),

sendo o ácido oleico o outro produto presente (~ 30 %). Esta observação permite concluir que estes são os produtos primários de reação, o que significa que reações de hidrogenação da carboxila (formação do octadecenal) e da dupla ligação (formação do ácido esteárico) ocorrem de forma simultânea, sendo a primeira mais rápida que a segunda.

A partir destes produtos dá-se a formação do octadecanol e octadecanal como produtos secundários. Sendo, o primeiro, proveniente da hidrogenação do oxigênio carbonílico do octadecenal, e o segundo, podendo ser produto tanto da hidrogenação da dupla ligação C=C do octadecenal como da remoção de um oxigênio carboxílico do ácido esteárico.

A esta temperatura, nos tempos de contato avaliados, observa-se o octadecanol como principal produto final de reação, podendo, este, ser proveniente tanto da hidrogenação da dupla ligação C=O do oxigênio carbonílico do octadecenal como da hidrogenação da dupla ligação C=C do octadecenal.

Com base nos resultados apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14 e na discussão anterior, pode-se então propor uma rota para a reação de HDO do ácido oleico (Figura 4.13) empregando tanto $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

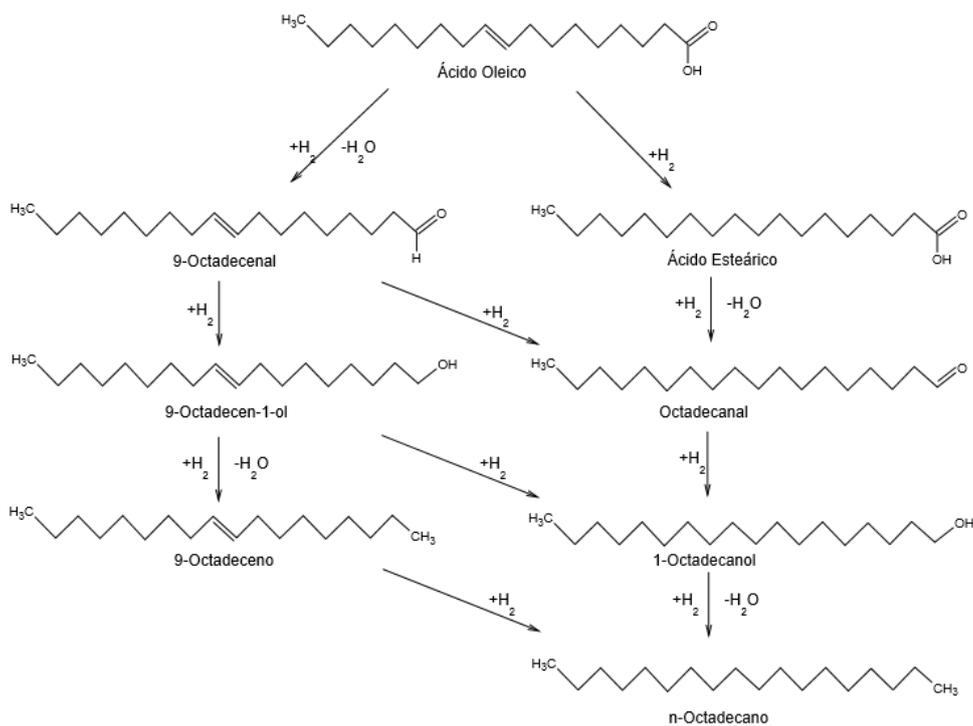


Figura 4.15 - Rota de reação proposta para a reação de HDO do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.3.6 Distribuição dos produtos líquidos da reação de desoxigenação do ácido oleico a 27 h^{-1}

A distribuição dos produtos líquidos de reação identificados nos testes catalíticos com WHSV de 27 h^{-1} (tempo de contato = 0,037 h) em que se avaliou a variação da temperatura na reação de hidrodessoxigenação do ácido oleico é apresentada na Figura 4.15. Supõe-se que o mecanismo de reação não muda na faixa de temperatura estudada, pois não ocorreu mudança na energia de ativação aparente, conforme observado na Figura 4.12, em que a correlação entre $\ln[-\ln(1-X_A)]$ e $1/T$ para a reação de pseudo-primeira ordem de HDO do ácido oleico empregando os dois catalisadores pode ser aproximada por uma única reta para cada catalisador.

Pode-se observar que à medida em que a temperatura de reação é aumentada, a distribuição de produtos se altera. Para o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pode-se observar que a quantidade de ácido esteárico diminui com o aumento da temperatura, juntamente com a quantidade de 9-octadecenal. O octadecanol tem sua quantidade aumentada, chegando

ao seu máximo em 340 °C e, ao se atingir 360 °C, a quantidade de octadecanol se reduz consideravelmente, atingindo menos que 5 %. O mais expressivo é a quantidade de octadecano que, a 280 °C, é bem próxima de 0 % e, com o aumento da temperatura vai aumentando e, alcançando valor superior a 80 % a 360 °C.

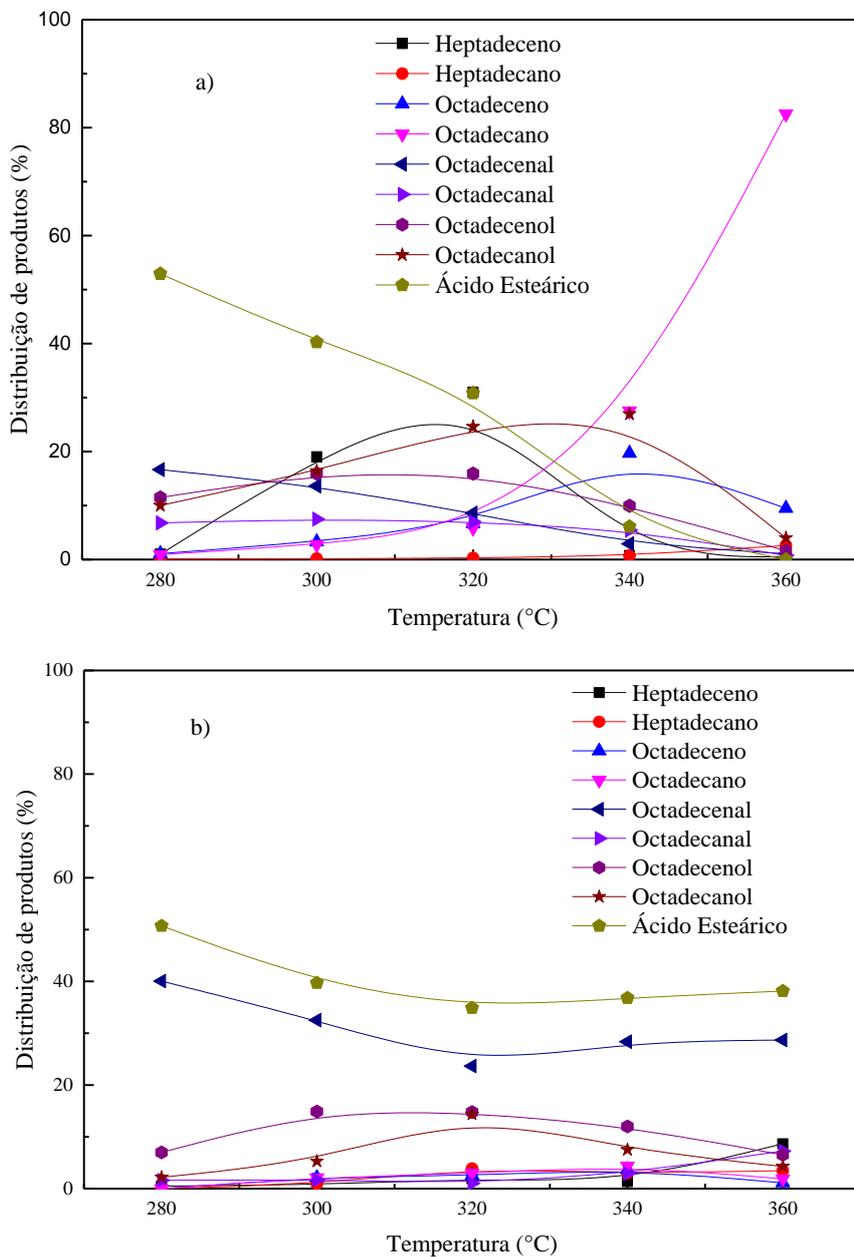


Figura 4.16 - Distribuição dos produtos líquidos em função da temperatura na hidredesoxigenação do ácido oleico empregando a) Mo₂C/γ-Al₂O₃ e b) NbMo_{1,75}C/γ-Al₂O₃ (WHSV = 27 h⁻¹, P_{H₂} = 30 bar; as linhas de tendência foram adicionadas somente para facilitar a visualização).

Para o $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o ácido esteárico se mantém como principal produto observado para todas as temperaturas testadas. De 280 a 320 °C se observa uma tendência de diminuição da quantidade de ácido esteárico dentre os produtos, porém, ao se testar as temperaturas de 340 e 360 °C se observa novamente uma tendência no aumento da quantidade de ácido esteárico. Este comportamento também é observado para o 9-octadecenal, cuja quantidade formada passa por um mínimo a 320 °C. O 9-octadecenal é o segundo produto mais abundante observado dentre os produtos obtidos. Octadecanal e octadecenol seguem uma tendência inversa à observada para o ácido esteárico e o 9-octadecenal, ou seja, de 280 a 320 °C suas quantidades aumentam e, a partir de então, suas quantidades passam a diminuir.

Os resultados de conversão obtidos com a variação de temperatura com velocidade espacial constante, validam a rota proposta na Seção 4.3.4, podendo ser observado o octadecano como principal produto formado com o consumo dos outros produtos intermediários da hidroxigenação do ácido oleico quando empregado o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

É importante notar que para o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorre o favorecimento da obtenção do hidrocarboneto $n\text{-C}_{18}$ a 360 °C, provavelmente pelo maior valor de conversão alcançado, enquanto que para o $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nas mesmas condições experimentais, os níveis de conversão obtidos foram inferiores. Pode-se sugerir, assim, que o carbeto monometálico é um catalisador mais promissor para a obtenção de “green diesel”.

4.3.7 Avaliação do $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na HDO da mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de *Chlorella vulgaris*

Tendo em vista que o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mostrou como o catalisador com maior atividade catalítica e melhor seletividade para $n\text{-C}_{18}$ a 360 °C, WHSV de 27 h⁻¹ e P_{H2} de 30 bar, este catalisador foi escolhido para ser avaliado na reação de HDO da mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de *Chlorella vulgaris* nestas mesmas condições experimentais a fim de avaliar se a presença de outros ácido graxos afeta a conversão do ácido oleico presente.

Quando a carga reacional foi trocada de 5 % (m/m) AO/*n*-C₁₂ (2,5% *n*-C₁₄ como padrão interno) para 5 % (m/m) mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de *Chlorella vulgaris*/*n*-C₁₂, a distribuição de produtos líquidos obtida foi aquela apresentada na Figura 4.17.

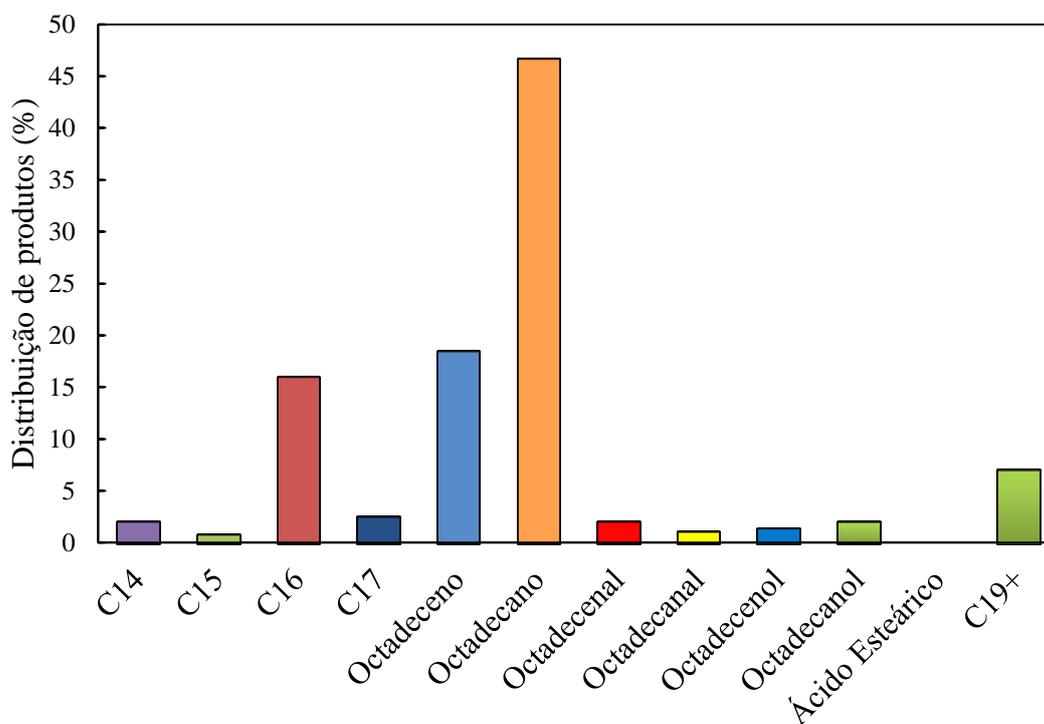


Figura 4.17 - Distribuição dos produtos líquidos obtidos para o tempo zero na reação de hidrodesoxigenação da mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de *Chlorella vulgaris* empregando Mo₂C/ γ -Al₂O₃ como catalisador (T = 360 °C; WHSV = 27 h⁻¹, P_{H2} = 30 bar).

Nesta avaliação catalítica foi obtida uma conversão de 100 % dos ácidos graxos provenientes do óleo de *Chlorella vulgaris*. Deve ser destacado que o Mo₂C/ γ -Al₂O₃ transforma diretamente o óleo em *n*-C₁₈ e *n*-C₁₆, o que era esperado a partir da composição do mesmo. Os resultados apontam também que a descarboxilação e descarbonilação ocorreram em quantidades pouco significativas.

De acordo com a Figura 4.17, a maior parte dos produtos observados foram hidrocarbonetos lineares saturados *n*-C₁₈, embora ainda tenham sido observadas quantidades importantes de octadeceno (aproximadamente 20 % do total de produtos

obtidos). Foi observada a formação de um total de 70 % de produtos com 18 átomos de carbono, dos quais 45 % correspondem ao octadecano e cerca de 5 % a álcoois e aldeídos.

Este resultado confirmou as expectativas criadas a partir dos resultados da hidrodessoxigenação do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. SOUSA (2013) também observou uma conversão de 100 % na reação de HDO do óleo de girassol a 360 °C, P_{H_2} de 50 bar e velocidade espacial de $0,5 \text{ h}^{-1}$ empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A distribuição de produtos apontou os hidrocarbonetos C_{18} como os principais produtos da reação, para a conversão de 100 % do óleo, resultado similar ao observado no presente estudo (Figura 4.16).

O resultado obtido é promissor para a continuação dos estudos empregando óleos de *Chlorella vulgaris* como carga reacional, avaliando os efeitos da temperatura, da pressão de H_2 e da velocidade espacial para posterior aplicação industrial.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Avaliou-se a reação de hidredesoxigenação de ácidos graxos empregando carbetos de metais de transição em um reator tubular trifásico de leito gotejante alterando-se parâmetros experimentais como, velocidade espacial e temperatura. A partir dos resultados apresentados neste trabalho, foi possível concluir que:

- O catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é mais ativo que o $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como indicado pelos valores de TOF;
- A desativação dos carbetos de metais de transição ocorre pela forte adsorção de compostos insaturados nos sítios ativos pela dupla ligação C=C;
- A reação de hidredesoxigenação do ácido oleico ocorre por duas rotas paralelas formando, como produtos primários, o ácido esteárico e o 9-octadecenal;
- $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NbMo}_{0,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorecem a rota de hidrogenação da carboxila, não ocorrendo descarboxilação ou descarbonilação;
- O emprego do $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reação de HDO da mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de *Chlorella vulgaris* é uma alternativa promissora, pois foram obtidos rendimentos acima de 80 % para o octadecano.

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Realizar testes catalíticos de desoxigenação de ácido oleico em atmosfera inerte a 280 °C variando-se as velocidades espaciais para se avaliar a reação e se propor um mecanismo reacional desta em atmosfera inerte;
- Empregar outros carbetos de metais de transição nos testes catalíticos, como por exemplo $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ ou outros bimetálicos promotores de HDO;
- Realizar estudos com variação de temperatura, pressão de H_2 e velocidades espaciais com óleo de *Chlorella vulgaris* a fim de melhor estudar a reação de HDO de microalgas.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 3, p. 233–271, 2007.

ARDIYANTI, A. R. et al. Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1–2, p. 56–66, 2011.

AXELSSON, L. et al. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2012.

BADAWI, M. et al. Guaiacol derivatives and inhibiting species adsorption over MoS₂ and CoMoS catalysts under HDO conditions: A DFT study. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 10, p. 901–905, 2011.

BEZERGIANNI, S.; KALOGIANNI, A.; VASALOS, I. A. Hydrocracking of vacuum gas oil-vegetable oil mixtures for biofuels production. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 12, p. 3036–3042, 2009.

BREWER, L. Bonding and Structures of Transition Metals. v. 161, n. 3837, p. 115–161, 1968.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.

BUI, V. N. et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol. Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 246–255, 2011.

CARRIÓN, C. D. L. **DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DE ÁCIDO OLEICO EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPOSTADO EM ALUMINA**. [s.l: s.n.].

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology advances**, v. 25, n. 3, p. 294–306, 2007.

CHO, H.-R.; REGALBUTO, J. R. The rational synthesis of Pt-Pd bimetallic catalysts by electrostatic adsorption. **Catalysis Today**, v. 246, p. 143–153, 2015.

COUMANS, A. E.; HENSEN, E. J. M. A model compound (methyl oleate, oleic acid, triolein) study of triglycerides hydrodeoxygenation over alumina-supported NiMo sulfide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 290–301, 2017.

CROOKES, R. J.; KIANNEJAD, F.; NAZHA, M. A. A. Systematic assessment

of combustion characteristics of biofuels and emulsions with water for use as diesel engine fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 38, n. 15–17, p. 1785–1795, 1997.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2 ed. ed. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.

DA ROCHA FILHO, G. N. et al. Catalytic conversion of Hevea brasiliensis and Virola sebifera oils to hydrocarbon fuels. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 69, n. 3, p. 266–271, 1992.

DELMON, B. Catalyst Deactivation 1999 B. Delmon and G.F. Froment (Editors) 9 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved. 81. p. 81–88, 1999.

DONNIS, B. et al. Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 3, p. 229–240, 2009.

DUAN, Y. et al. Towards conversion of octanoic acid to liquid hydrocarbon via hydrodeoxygenation over Mo promoter nickel-based catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 398, p. 72–78, 2015.

FOGLER, H. S. Elements of chemical reaction engineering. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, p. 646, 1999.

GAVRILESCU, M.; CHISTI, Y. Biotechnology - A sustainable alternative for chemical industry. **Biotechnology Advances**, v. 23, n. 7–8, p. 471–499, 2005.

GNANAMANI, M. K. et al. Fischer-Tropsch synthesis: Metal-support interfacial contact governs oxygenates selectivity over CeO₂ supported Pt-Co catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1–2, p. 17–23, 2011.

GOERING, C.E., SCHWAB, A.W., DANGHERTY, M.J., PRYDE, E.H., HEAKIN, A. J. Fuel properties of eleven vegetable oils. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 25, n. 6, p. 1472–1477, 1982.

GOSSELINK, R. W. et al. Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1576–1594, 2013.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The lipid handbook**. [s.l: s.n.]. v. 8

GUSMÃO, J. et al. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. **Catalysis Today**, v. 5, n. 4, p. 533–544, 1989.

HANCSÓK, J. et al. Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 148–152, 2007.

HUBER, G. W.; SARA, I.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass. **Chem Rev.**, v. 2, n. 106, p. 4044–4098, 2006.

JOB, N. et al. Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method. **Catalysis Today**, v. 150, n. 1–2, p. 119–127, 2010.

KALAMARAS, C. M. et al. Kinetic and mechanistic studies of the water-gas shift reaction on Pt/TiO₂ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 264, n. 2, p. 117–129, 2009.

KANDEL, K. et al. Supported iron nanoparticles for the hydrodeoxygenation of microalgal oil to green diesel. **Journal of Catalysis**, v. 314, p. 142–148, 2014.

KAPDAN, I. K.; KARGI, F. Bio-hydrogen production from waste materials. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, n. 5, p. 569–582, 2006.

KLAEWKLA, R.; AREND, M.; HOELDERICH, W. F. A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems. n. 3, 2011.

KLASS, D. L. Chapter 2 - Biomass as an Energy Resource: Concept and Markets. **Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals**, p. 29–50, 1998.

KNOTHE, G. et al. **The Biodiesel Handbook**. [s.l.: s.n.]. v. 2

KUBIČKA, D.; KALUŽA, L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, n. 2, p. 199–208, 2010.

KUBIČKA, D.; ŠIMÁČEK, P.; ŽILKOVA, N. Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 1–2, p. 161–168, 2009.

LAPPAS, A. A.; BEZERGIANNI, S.; VASALOS, I. A. Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes. **Catalysis Today**, v. 145, n. 1–2, p. 55–62, 2009.

LEE, J. S.; OYAMA, S. T.; BOUDART, M. Molybdenum Carbide Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 106, p. 125–133, 1987.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: A review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MA, I. V. I. Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and their Derivatives for the Production of Renewable Diesel. **Society**, n. 1, p. 496–510, 2010.

MAI, E. F. Hidrogenação Do Ácido Levulínico a Gama-Valerolactona Empregando Carbeto De Molibdênio Suportado. **Tese de Doutorado**, 2015.

MAITY, S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part II. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1446–1466, 2015.

MURATA, K. et al. Production of synthetic diesel by hydrotreatment of jatropha oils using Pt-Re/H-ZSM-5 catalyst. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2404–2409, 2010.

NA, J. G. et al. Decarboxylation of microalgal oil without hydrogen into hydrocarbon for the production of transportation fuel. **Catalysis Today**, v. 185, n. 1, p. 313–317, 2012a.

NA, J. G. et al. Deoxygenation of microalgal oil into hydrocarbon with precious metal catalysts: Optimization of reaction conditions and supports. **Energy**, v. 47, n. 1, p. 25–30, 2012b.

NAGAI, M.; ZAHIDUL, A. M.; MATSUDA, K. Nano-structured nickel–molybdenum carbide catalyst for low-temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 313, n. 2, p. 137–145, 2006.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Livro Lehninger Princípios de Bioquímica 3 edição Completo Parte1.pdf**. 3rd. ed. New York, NY: W.H. Freeman and Company, 2002.

OYAMA, S. T. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. **Catalysis Today**, v. 15, n. 2, p. 179–200, 1992a.

OYAMA, S. T. **[S.T. Oyama]_Chemistry_of_Transition_Metal_Carbide(BookFi).pdf**. Blacksburg, Virginia: Blackie Academic & Professional, 1992b.

PARENTE, E. J. DE S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Tecbio, 20 ed. Fortaleza, CE: Unigráfica, 2003.

PAYORMHORM, J. et al. Pt/Al₂O₃-catalytic deoxygenation for upgrading of Leucaena leucocephala-pyrolysis oil. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 128–135, 2013.

PERRY, R.; GREEN, D.; MALONEY, J. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7th. ed. [s.l: s.n.].

POPOV, S.; KUMAR, S. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation of lipid-based feedstocks. **Biofuels**, v. 4, n. 2, p. 219–239, 2013.

REN, H. et al. Selective and recyclable depolymerization of cellulose to levulinic acid catalyzed by acidic ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 569–576, 2015.

RODSEANGLUNG, T. et al. **Effect of TiO₂ Incorporated with Al₂O₃ on the Hydrodeoxygenation and Hydrodenitrogenation CoMo Sulfide Catalysts**. [s.l.] Elsevier B.V., 2015. v. 79

RUDDY, D. A. et al. **Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “ex situ catalytic fast pyrolysis”**: catalyst development through the study of model compounds. [s.l: s.n.]. v. 16

RYYMIN, E. M. et al. Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/??-Al₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1–2, p. 114–121, 2010.

SANAIOTTE, R.; UFSCAR, P. Glicerina Derivada De Biodiesel Em Outros Setores : Um Estudo Multi-Casos. **Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, 2010.

SANTILLAN-JIMENEZ, E.; CROCKER, M. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 8, p. 1041–1050, 2012.

SCHREIER, M.; REGALBUTO, J. R. A fundamental study of Pt tetraammine impregnation of silica: 1. The electrostatic nature of platinum adsorption. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 1, p. 190–202, 2004.

SCHWARTZ, V. et al. Mechanism of HDN over Mo and Nb-Mo Carbide Catalysts. **Catalysis Today**, p. 467–472, 2000.

SCHWARTZ, V.; OYAMA, S. T. Reaction network of pyridine hydrodenitrogenation over carbide and sulfide catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 163, n. 1–2, p. 269–282, 2000.

SHELDON, R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. **Green Chem.**, v. 16, n. 3, p. 950–963, 2014.

ŠIMÁČEK, P. et al. Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel. **Fuel**, v. 88, n. 3, p. 456–460, 2009.

ŠIMÁČEK, P. et al. Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil. **Fuel**, v. 90, n. 7, p. 2473–2479, 2011.

SIMAKOVA, I. et al. Decarboxylation of fatty acids over Pd supported on mesoporous carbon. **Catalysis Today**, v. 150, n. 1–2, p. 28–31, 2010.

SMITH, B.; GREENWELL, H. C.; WHITING, A. Catalytic upgrading of triglycerides and fatty acids to transport biofuels. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 3, p. 262, 2009.

SOTELO-BOY, R.; LIU, Y.; MINOWA, T. Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt / Zeolite and NiMo / Al₂O₃ Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 2791–2799, 2011.

SOUSA, L. A.; ZOTIN, J. L.; TEIXEIRA DA SILVA, V. Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide. **Applied Catalysis A: General**, v. 449, p. 105–111, 2012.

SOUSA, L. A. DE. **HIDROTRATAMENTO DO ÓLEO DE GIRASSOL UTILIZANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO**. [s.l: s.n.].

SOUSA, L. A. DE. **HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DE GIRASSOL E ÁCIDOS GRAXOS EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM ALUMINA.** [s.l: s.n.].

SPOLAORE, P. et al. Commercial applications of microalgae. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 101, n. 2, p. 87–96, 2006.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable & sustainable energy reviews**, v. 4, n. 2, p. 111–133, 2000.

VANDAMME, D. et al. Highly charged cellulose-based nanocrystals as flocculants for harvesting *Chlorella vulgaris*. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 270–275, 2015.

WANG, Y. et al. Cultivation of *Chlorella vulgaris* JSC-6 with swine wastewater for simultaneous nutrient/COD removal and carbohydrate production. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 619–625, 2015.

YU, C. C. et al. Bimetallic Nb-Mo carbide hydroprocessing catalysts: Synthesis, characterization, and activity studies. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 4, p. 512–518, 1997.

ZHOU, C.-H. et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. **Chemical Society reviews**, v. 40, n. 11, p. 5588–617, 2011.

APÊNDICE A - Metodologia para obtenção dos ácidos graxos a partir da microalga *Chlorella vulgaris*

➤ Produção da biomassa

- *Cepa da microalga Chlorella vulgaris*

A cepa da microalga *Chlorella vulgaris* foi fornecida pelo Instituto Nacional de Tecnologia – INT. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel – LCHBio, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Estadual de Maringá – DEQ/UEM.

- *Cultivo da microalga Chlorella vulgaris*

A microalga *C. vulgaris* foi cultivada em erlenmeyers de dois litros e mantida em condições de temperatura controlada (25 ± 1 °C) e fotoperíodo de 24 horas fornecido por quatro lâmpadas fluorescente de 20 watts cada, totalizando 5.000 lux. A agitação do meio foi realizada por injeção de ar comprimido, fornecido por um compressor da marca Schulz, com uma taxa de 2 L.min⁻¹.

O meio de cultivo utilizado foi o DM (WATANABE, 1960) que é composto por Ca(NO₃)₂.4H₂O (1 g.L⁻¹), KCl (0,25 g.L⁻¹), MgSO₄.7H₂O (0,55 g.L⁻¹), KH₂PO₄ (0,26 g.L⁻¹), FeSO₄.7H₂O (0,02 g.L⁻¹) e 1 mL de solução A5 composta por H₃BO₃ (2,9 g.L⁻¹), MnCl₂.4H₂O (1,81 g.L⁻¹), ZnCl₂ (0,11 g.L⁻¹), CuSO₄.5H₂O (0,08 g.L⁻¹) e 3(NH₄)₂O.7MoO₃.4H₂O. Para o cultivo diluiu-se inóculo:meio:água destilada nas razões volumétricas de 1:1:8 (v/v/v).

- *Recuperação e secagem da biomassa*

A colheita da biomassa é um fator importante, devido, principalmente, à dificuldade de separação da microalga do meio. Assim, optou-se pela realização da operação de floculação prévia da biomassa, utilizando-se o floculante natural Tanfloc – SL, o qual é produzido e foi gentilmente doado pela empresa Tanac. A operação de floculação foi seguida por decantação e filtração, em tela de 20 mesh, para, então, obter-se a biomassa algal.

A secagem da biomassa algal foi realizada em estufa, na temperatura de 60 °C, por um período de 24 horas (D'OCA *et al.*, 2008; MIAO e WU, 2006;

BAUMGÄRTNER *et al.*, 2013). Após a secagem, foi realizada a trituração da biomassa, até homogeneização da amostra, e peneiramento, utilizando-se conjunto de peneiras de 20 e 35 mesh. Em seguida, a amostra obtida foi armazenada em potes plásticos, em temperatura próxima a -8 °C (freezer), para que fossem mantidas as propriedades da biomassa até sua utilização.

- *Obtenção dos ácidos graxos*

Os ácidos graxos da biomassa foram extraídos por saponificação, segundo a metodologia proposta por Schroeder *et al.* (2011). A biomassa contendo cerca de 80% de umidade foi diretamente saponificada na presença de KOH (0,35 g KOH/g de biomassa) e etanol (99,5% v/v – 15 mL/g de biomassa). A reação foi realizada em béquer de 1 L fechado, com agitação constante a 60 °C, utilizando-se um agitador magnético, por 1 hora. A mistura foi, então, filtrada em um funil de Büchner e a biomassa residual foi lavada com um pequeno volume de etanol (99,5% v/v). Em seguida, o pH da solução foi ajustado para 1,0 com HCl (37% v/v) e, então, foi adicionado hexano para a separação de fases. A fase de hexano contendo os ácidos graxos foi levada a um evaporador rotativo, para recuperação do solvente e obtenção dos ácidos graxos.

APÊNDICE B - Cálculo da composição dos precursures dos carbetos de metais de transição preparados para síntese dos catalisadores

➤ Para o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

Objetivando-se a produção de 20 g de catalisador com um teor nominal de 30 % de carbeto a massa necessária a se utilizar de heptamolibdato de amônio foi calculada como esquematizado nas Equações A.1 a A.3. Primeiramente, 30 % de 20 gramas resultam em um total de 6 g, como calculado na Equação A.1.

$$\frac{20 \text{ g}}{x} = \frac{100 \%}{30 \%} \quad \text{Equação A.1}$$

$$X = 6 \text{ g}$$

Assim, é necessário se calcular quantos gramas de molibdênio estão presentes em 6 gramas de carbeto de molibdênio para se saber quanto de sal deverá ser pesado, realizado na Equação A.2.

$$\frac{203,8907 \text{ g Mo}_2\text{C}}{6 \text{ g Mo}_2\text{C}} = \frac{191,88 \text{ g Mo}}{Y \text{ g Mo}} \quad \text{Equação A.2}$$

$$Y = 5,6466 \text{ g de Mo}$$

Assim, viu-se necessária ser realizada a pesagem de 5,6466 gramas de molibdênio. Visto que para se obter esta quantia de molibdênio, deve-se partir do heptamolibdato de amônio que, a cada mol, possui um total de 7 mols de molibdênio, assim, têm-se a Equação A.3.

$$\frac{1235,8575 \text{ g de heptamolibdato de amônio}}{Z \text{ g de heptamolibdato de amônio}} = \frac{671,58 \text{ g de Mo}}{5,6466 \text{ g de Mo}} \quad \text{Equação A.3}$$

$$Z = 10,3910 \text{ g de heptamolibdato de amônio}$$

Logo, foram pesadas uma massa de 10,3910 g de heptamolibdato de amônio. Estes foram dissolvidos em 70 mL de água para posterior impregnação ao suporte.

➤ Para o $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

Foi objetivada a obtenção de 20 % de teor (m/m) de $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para avaliar a relação $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Nb}}\right)_{\text{atômica}} = 1,75$. Então os cálculos foram realizadas analogamente ao realizado para o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, porém visando a obtenção de 15 gramas de precursor MoO_3 . Ao se obter a quantidade de sal (5,1954 g de heptamolibdato de amônio), foram realizados os cálculos para se saber a quantidade de Nb necessário. Há 0,0294 mol de Mo em 2,8233 gramas de Mo, apresentado na Equação A.4:

$$\frac{95,94 \text{ g Mo}}{2,8232 \text{ g Mo}} = \frac{1 \text{ mol Mo}}{W \text{ mol Mo}} \quad (\text{Eq. A.4})$$

$$W = 0,02943 \text{ mol de Mo}$$

Assim, vê-se a presença de $1,772\text{E}22$ átomos de Mo, conforme Equação A.5:

$$T = 0,02943 \text{ mol de Mo} * 6,02\text{E}23 \text{ átomos} \quad (\text{Eq. A.5})$$

$$T = 1,772\text{E}22 \text{ átomos de Mo}$$

Logo, para se satisfazer a razão $\left(\frac{\text{Mo}}{\text{Nb}}\right)_{\text{atômica}} = 1,75$, então utiliza-se a Equação A.6:

$$\left(\frac{1,772\text{E}22 \text{ Mo}}{\text{Nb}}\right)_{\text{atômica}} = 1,75 \quad (\text{Eq. A.6})$$

$$\text{Nb} = 1,012\text{E}22$$

Assim, são necessários $1,012\text{E}22$ átomos de Nb, que resultam em 0,01682 mols de Nb. Como o Nb possui uma massa molar de $92,91 \text{ g mol}^{-1}$, então temos a Equação A.7:

$$\frac{92,91 \text{ g}}{U} = \frac{1 \text{ mol Nb}}{0,01682 \text{ mol Nb}} \quad \text{Eq. A.7}$$

$$U = 1,5624 \text{ g Nb}$$

- Que necessitaria de 5,0949 g de oxalato de nióbio e amônio ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9$).

APÊNDICE C - Cromatogramas típicos da carga e da mistura reacional

Descrito na metodologia, item 3.2.10, o método de cromatográfico empregado na identificação e quantificação dos produtos das avaliações catalíticas tem seus cromatogramas típicos obtidos dos efluentes de reação para uma avaliação típica empregando os carbetos de metais de transição neste trabalho são apresentados nas Figuras C-6.2 e C-6.3.

O cromatograma típico da carga reacional contendo 5 % (m/m) AO/*n*-C₁₂ (2,5 % *n*-C₁₄ como padrão interno) é apresentado na Figura C.6.1:

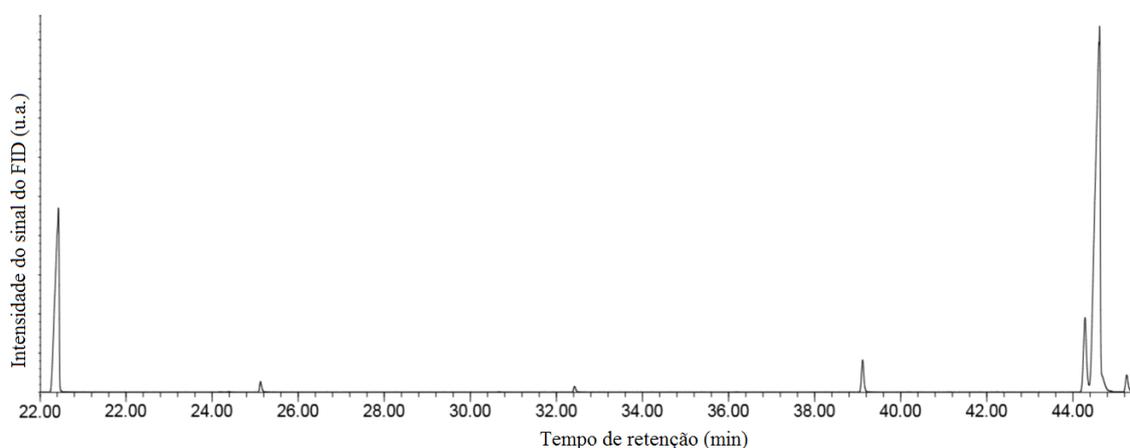


Figura C.6.1 - Cromatograma da carga reacional (5 % (m/m) AO/*n*-C₁₂, 2,5 % *n*-C₁₄ como padrão interno).

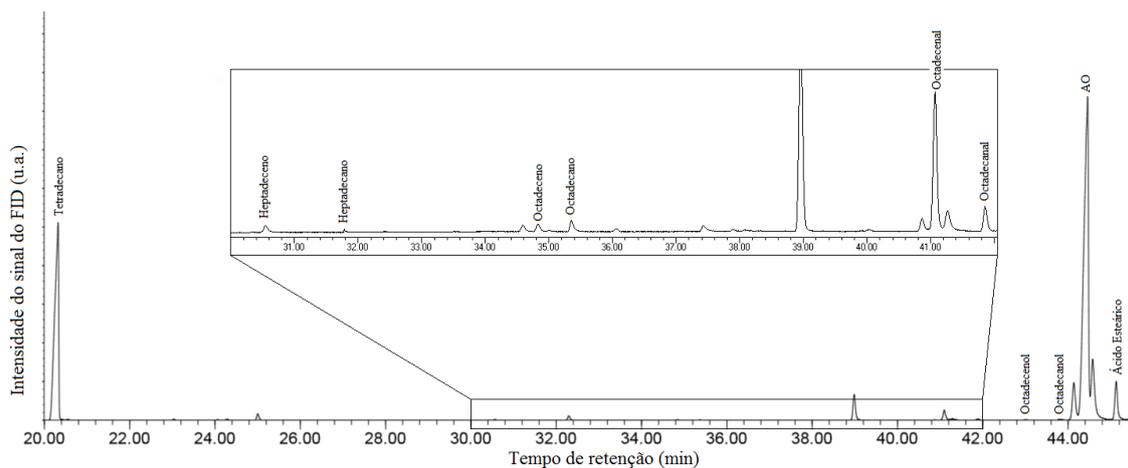


Figura C.6.2 - Cromatograma dos efluentes de reação para uma avaliação típica empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5 % (m/m) AO/ $n\text{-C}_{12}$, 2,5 % $n\text{-C}_{14}$ como padrão interno).

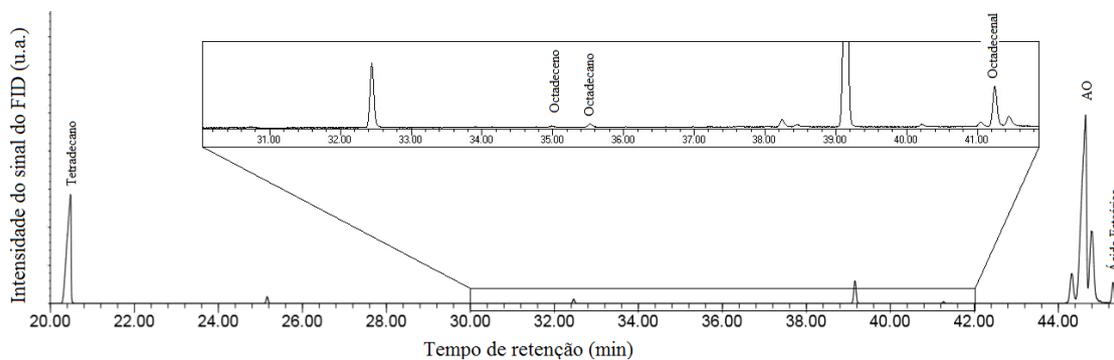


Figura C.6.3 – Cromatograma dos efluentes de reação para uma avaliação típica empregando $\text{NbMo}_{1,75}\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5 % (m/m) AO/ $n\text{-C}_{12}$, 2,5 % $n\text{-C}_{14}$ como padrão interno).