

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

***ESTUDO DO EFEITO DA PRESENÇA DE ALUMINA
DOPADA COM TiO_2 E ZrO_2 NO CRAQUEAMENTO DO
ÓLEO DE SOJA***

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Química, Área de Concentração Físico-Química, da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química

RAFAEL LOPES QUIRINO

Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília
2006

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda a minha família - irmãos, pai, mãe, sogros - pelo apoio ao longo de todos esses anos de estudo.

Agradeço à minha esposa pelo companheirismo e pela força e apoio em todos os momentos.

Agradeço aos colegas de trabalho – Eric, Leila, Fernando, Ana, Betânia – que tanto me ajudaram na bancada e sem os quais essa dissertação dificilmente ficaria pronta dentro do prazo por mim estipulado.

Agradeço ao orientador Paulo Anselmo Ziani Suarez pela condução do trabalho e pelo compartilhamento de sua experiência, que permitiu a realização desse estudo.

Agradeço ao Instituto de Química da Universidade de Brasília e ao CNPq pela bolsa concedida para a realização desse estudo.

Agradeço, sobre todas as coisas, a Deus, sem o qual nada seria possível e o único digno de receber todas as glórias.

RESUMO

O craqueamento catalítico de triacilglicerídeos se apresenta como uma alternativa viável para a produção de biocombustíveis com baixa emissão de poluentes. Apresenta-se aqui um estudo sobre a utilização de sólidos, formados a base de óxidos mistos de Ti, Zr e Al, como catalisadores na reação de pirólise do óleo de soja. O estudo contempla, após uma ampla revisão bibliográfica sobre o processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de triacilglicerídeos por pirólise de óleos vegetais e gorduras animais, a síntese por coprecipitação e a caracterização dos diversos sólidos por análise termogravimétrica, difração de raios-X, área superficial determinada pelo método BET, composição química (ICP-AES), espectroscopia Raman e determinação da acidez superficial por titulação e FTIR. Os produtos obtidos no craqueamento de óleo de soja foram analisados por destilação, índice de acidez, espectroscopia no infravermelho, densidade, viscosidade, resíduo de carbono, determinação do índice de cetano e caracterização da mistura resultante por CG-MS e CG-FID. A análise dos produtos obtidos na presença e na ausência dos óxidos sintetizados permitiu concluir que todos os sólidos testados apresentaram atividade catalítica para a desoxigenação dos produtos finais apenas na segunda etapa do processo de craqueamento.

Palavras-chave: Craqueamento, óleo de soja, pirólise, catálise, gama-alumina, energia.

ABSTRACT

The catalytic cracking of triglycerides presents itself as a possible alternative to the production of biofuels with low emission of pollutants. In this work a study of the use of solids, constituted by mixed oxides of Ti, Zr and Al, as catalysts for the cracking reaction of soybean oil is presented. The study involves, after a large bibliographic review about the obtention of hydrocarbons from triglycerides by pyrolysis of vegetable oils and animal fats, the synthesis by co-precipitation and the characterization of several solids by thermo gravimetric analysis, X-rays diffraction, superficial area determined by BET method, chemical composition (ICP-AES), Raman spectroscopy and determination of surface acidity by titration and FTIR. The products obtained in the cracking of soybean oil were analyzed by distillation, acid number, infra-red spectroscopy, density, viscosity, carbon residue, cetane number determination and characterization of the final mixture by CG-MS and CG-FID. The analysis of the products obtained in the presence and in the absence of the oxides synthesized permitted to conclude that all the solids tested presented catalytic activity in the deoxygenation of final products only at the second step of the cracking process.

Keywords: Cracking, soybean oil, pyrolysis, catalysis, gamma-alumina, energy.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 1 -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
1.1 CRAQUEAMENTO DE TRIACILGLICERÍDEOS	6
1.2 CRAQUEAMENTO TÉRMICO	7
1.3 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO	10
CAPÍTULO 2 -SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE ALUMINA DOPADA COM ÓXIDOS DE TITÂNIO E ZIRCÔNIO	13
2.1 INTRODUÇÃO	14
2.2 EXPERIMENTAL	14
2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS	15
2.3.1 Procedimentos experimentais.....	15
2.3.2 Resultados e discussões	17
2.4 CONCLUSÕES	25
CAPÍTULO 3 -UTILIZAÇÃO DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS NO CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE SOJA	27
3.1 INTRODUÇÃO	28
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	28
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.4 CONCLUSÕES	37
CONCLUSÃO GERAL.....	39

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ÁREA SUPERFICIAL E DIÂMETRO DE PORO DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS.....	23
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM AL, TI E ZR E PROVÁVEL FÓRMULA QUÍMICA DOS SÓLIDOS.....	23
TABELA 3 - NÚMERO DE SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS (L) E DE BRONSTED (B) POR MILIGRAMA DE SÓLIDO.....	25
TABELA 4 - BALANÇO DE MASSA PARA OS TESTES REALIZADOS COM OS SÓLIDOS SINTETIZADOS.....	30
TABELA 5 - QUANTIDADE DE ÁGUA FORMADA, ÍNDICE DE ACIDEZ (IA) E INTEGRAÇÃO RELATIVA DA BANDA C=O NO INFRAVERMELHO PARA OS PRODUTOS OBTIDOS.	32
TABELA 6 - QUANTIDADE DE ÁGUA FORMADA E ÍNDICE DE ACIDEZ (IA) PARA TESTES COM DIFERENTES QUANTIDADES DO SÓLIDO ZR/AL-800.....	33
TABELA 7 - COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS PARA CADA UM DOS TESTES REALIZADOS.	34
TABELA 8 - RESULTADOS DA DESTILAÇÃO DO CRAQUEADO OBTIDO PARA OS DIVERSOS TESTES EM % DE MASSA.....	35
TABELA 9 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PRODUTOS OBTIDOS DO CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE SOJA EM PRESENÇA DOS DIVERSOS SÓLIDOS TESTADOS.	35

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MECANISMO DA TRANSFERÊNCIA DO HIDROGÊNIO GAMA.	8
FIGURA 2 - MECANISMO DA BETA-ELIMINAÇÃO PARA O CRAQUEAMENTO DE TRIACILGLICERÍDEOS.	9
FIGURA 3 - REAÇÃO GLOBAL PARA O CRAQUEAMENTO PRIMÁRIO.	9
FIGURA 4 - ROTAS PARA A DEGRADAÇÃO DOS ÁCIDOS FORMADOS NO CRAQUEAMENTO PRIMÁRIO.	10
FIGURA 5 - MECANISMO VIA FORMAÇÃO DE RADICAIS PARA A DESCARBOXILAÇÃO.	10
FIGURA 6 - CURVA DE TG E DTG PARA O SÓLIDO $(TiO_2)_x(Al_2O_3)_y$.	17
FIGURA 7 - CURVA DE TG E DTG PARA O SÓLIDO $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)_y$.	18
FIGURA 8 - CURVA DE TG E DTG PARA O SÓLIDO $(TiO_2)_x(ZrO_2)_y(Al_2O_3)_z$.	19
FIGURA 9 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS CATALISADORES SINTETIZADOS.	21
FIGURA 10 - ESPECTROS FT-RAMAN DOS SÓLIDOS EM ESTUDO.	22
FIGURA 11 - CURVAS DE ADSORÇÃO PARA SÍTIOS L E B UTILIZANDO-SE O SÓLIDO Ti/Zr/Al-800.	24
FIGURA 12 - SISTEMA REACIONAL UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS DE PIRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA.	29
FIGURA 13 - ESPECTROS DE FT-IR DOS PRODUTOS DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO (A) E CATALÍTICO (B-G).	32
FIGURA 14 - ÍNDICE DE ACIDEZ DOS PRODUTOS DE CRAQUEAMENTO OBTIDOS COM A REUTILIZAÇÃO DO SÓLIDO Ti/Zr/Al-800.	36

INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

O uso de óleo vegetal como combustível remonta ao fim do século XIX quando Rudolph Diesel, inventor do motor diesel, utilizou em seus ensaios petróleo e óleo de amendoim como combustíveis. Entre as décadas de 30 e 40 do século XX, os óleos vegetais puros continuaram a ser usados nos motores com ciclo diesel, mas suas aplicações ficaram restritas a situações emergenciais como as de guerra.¹ Mais tarde, entre os anos setenta e noventa, houve uma intensa atividade de pesquisa na tentativa de se encontrarem fontes alternativas de energia capazes de operar em motores a explosão interna.²

No Brasil, desde 1930, vários esforços foram feitos pelas universidades e institutos de pesquisa com o intuito de descobrir diferentes fontes renováveis de combustíveis. Neste contexto, a mais bem sucedida experiência vem do uso do etanol extraído da cana de açúcar como combustível alternativo para motores do ciclo Otto. Em 1980, um programa federal chamado Pro-álcool implementou e regulamentou o uso direto de etanol hidratado e de misturas de gasolina e etanol anidro como combustíveis. O teor de etanol contido nessas misturas, inicialmente com 5 %, aumentou gradualmente durante as duas décadas deste programa, e hoje varia entre 20 e 25 %. Mais recentemente, o surgimento de motores bicombustível, capazes de operarem com misturas etanol/gasolina em quaisquer proporções, deu novo impulso ao comércio, à produção e à utilização do etanol como combustível automotor.

Na história recente, o uso energético de óleos vegetais no Brasil começou a ser discutido pelo Governo Federal em 1975, originando o Pro-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos. O objetivo deste programa era gerar um excedente significativo de óleo vegetal capaz de tornar seus custos de produção competitivos com os do óleo mineral. Previa-se a regulamentação de uma mistura de 30 % de óleo vegetal no óleo diesel, havendo perspectivas para sua substituição integral a longo prazo.

Nessa época, foi proposta uma alternativa tecnológica que permitiria reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, aproximando suas características às do óleo diesel, gerando uma mistura com propriedades muito similares às do óleo diesel de petróleo. A reação química que possibilita essa transformação é conhecida como transesterificação de óleos vegetais e origina, como produtos, ésteres metílicos ou etílicos, denominados, de maneira geral, biodiesel. Os estudos que levaram ao desenvolvimento do Biodiesel no Brasil começaram na Universidade Federal do

Ceará, utilizando diferentes fontes de óleos vegetais, tais como soja, babaçu, amendoim, algodão e girassol dentre outros.³

Outra alternativa tecnológica que possibilita a conversão de triacilglicerídeos em compostos com propriedades físico-químicas semelhantes às do óleo diesel é o craqueamento. Nesse processo, o aquecimento das moléculas de óleo ou gordura provoca a quebra das cadeias carbônicas resultando numa mistura de hidrocarbonetos e alguns compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetenos e acroleína. Esse processo foi amplamente utilizado durante a Segunda Guerra Mundial para o fornecimento de hidrocarbonetos na China.⁴ Uma desvantagem desse processo é a acidez do produto final obtido, devido principalmente à presença dos ácidos carboxílicos na mistura.

Ao longo dos anos, e até os dias atuais, diversos estudos sobre a influência de sólidos no processo de craqueamento de triacilglicerídeos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de se obter uma mistura com características cada vez mais próximas do óleo diesel de petróleo.^{5, 6, 7, 8, 9, 10} Foi visto que o uso de materiais mesoporosos a base de Si/Al, como as zeólitas e as argilas pilarizadas, no craqueamento de óleos vegetais favorecem a formação de compostos aromáticos e hidrocarbonetos de cadeias mais curtas (C5-C8), originando uma mistura com características mais próximas às da gasolina e com baixa acidez.^{7, 9} A utilização de alguns óxidos metálicos no craqueamento de triacilglicerídeos resultou em uma estabilização dos ácidos carboxílicos formados durante o processo, ou seja, contribuiu para o aumento da acidez final dos produtos quando comparada a testes não catalíticos.^{8, 10} Nos testes utilizando catalisadores a base de alumina verificou-se um maior rendimento em hidrocarbonetos de cadeia maior (> C7), aliado a uma redução sensível da acidez final dos produtos.^{5, 6}

O objetivo desse estudo é a síntese de aluminas dopadas com metais de transição, cujas características permitam a obtenção de produtos para o craqueamento do óleo de soja constituídos por uma mistura rica em hidrocarbonetos pesados (fração diesel) em detrimento de compostos oxigenados, como os ácidos carboxílicos. Pretende-se, portanto, o desenvolvimento de novos catalisadores para o processo de craqueamento de triacilglicerídeos capazes de reduzir a acidez dos produtos finais, mantendo uma taxa de conversão satisfatória do óleo em hidrocarbonetos pesados e reduzindo o tempo da reação. Como estratégia foram sintetizadas e caracterizadas aluminas dopadas com óxidos de titânio e zircônio. A

atividade catalítica destes sólidos foi testada na pirólise do óleo de soja, sendo os produtos analisados e comparados àqueles obtidos por processo similar na ausência de catalisadores.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 CRAQUEAMENTO DE TRIACILGLICERÍDEOS

A reação de craqueamento, ou pirólise, de triacilglicerídeos consiste no processo de quebra das cadeias carbônicas de triésteres de origem animal ou vegetal pelo aumento da temperatura do sistema, resultando em uma mistura de compostos constituída, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares.¹ De fato, com o aumento da temperatura, a agitação das partículas do sistema tende a aumentar, assim como a vibração das diversas ligações químicas ali presentes. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química supera a energia potencial que os mantém unidos, dá-se início ao processo de degradação térmica conhecido como craqueamento de triacilglicerídeos. Ao atingir a temperatura aproximada de 400 °C, a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais iniciam seu processo de degradação, marcado pelo rompimento das primeiras ligações químicas da estrutura original do triglicerídeo em questão.^{11, 12, 13, 14, 15}

O craqueamento dos triacilglicerídeos encontra emprego principalmente na produção de fontes alternativas de energia e no desenvolvimento de técnicas de análise da composição de óleos vegetais.^{1, 11, 12, 13, 14, 15, 16} A combustão em presença de baixa quantidade de oxigênio (pirólise) de compostos orgânicos provoca a quebra das cadeias originalmente presentes, resultando em uma mistura de moléculas com cadeias menores e alguns produtos de elevada massa molar, precursores na formação de coque.¹⁷ No caso da pirólise de triacilglicerídeos, as diversas moléculas menores formam uma mistura de hidrocarbonetos com características físico-químicas muito semelhantes àquelas dos combustíveis fósseis, constituindo um ótimo substituinte na geração de energia em motores a explosão.^{1, 12, 18} Já no caso da análise de óleos vegetais, o triglicerídeo é submetido a uma pirólise rápida e os produtos obtidos – em sua maioria ácidos carboxílicos – são identificados por cromatografia gasosa com detector MS, gerando um parâmetro de compreensão da estrutura original do óleo.¹⁶

No estudo do craqueamento de triacilglicerídeos, distinguem-se dois processos baseados no mesmo princípio, mas com características e objetivos distintos: o craqueamento térmico e o craqueamento catalítico. Ambos os processos serão discutidos a seguir.

1.2 CRAQUEAMENTO TÉRMICO

O craqueamento térmico de triacilglicerídeos caracteriza-se pela pirólise dos óleos, ou gorduras, realizada na ausência de qualquer catalisador. Nesse processo, o efeito térmico é o único responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes inicialmente. Estudos detalhados desse processo revelaram a sua ocorrência em duas etapas distintas e sucessivas.^{4, 15, 19, 20, 21} A primeira etapa, caracterizada pela formação de espécies ácidas, pode ser chamada de craqueamento primário; já a segunda etapa, caracterizada pela degradação dos ácidos produzidos durante a primeira etapa, recebe o nome de craqueamento secundário.

O craqueamento primário corresponde, principalmente, à formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicéridica e o resto da cadeia do óleo ou gordura. Para explicar esse processo, foram propostos dois mecanismos distintos: a transferência de um hidrogênio gama e a eliminação de um hidrogênio beta; embora o último seja mais coerente com os produtos obtidos para a reação e com o conceito de acidez e basicidade de Lewis.^{4, 6, 12, 15, 20, 21}

No mecanismo da transferência do hidrogênio gama, cada uma das três cadeias do triglicerídeo são passíveis de eliminar um alceno terminal (verificados dentre os produtos da reação), gerando como subproduto uma molécula de “triacetin”, não verificada dentre os produtos da reação (Figura 1).^{4, 12, 13} Sua ausência pode ser explicada por uma provável degradação posterior a altas temperaturas.

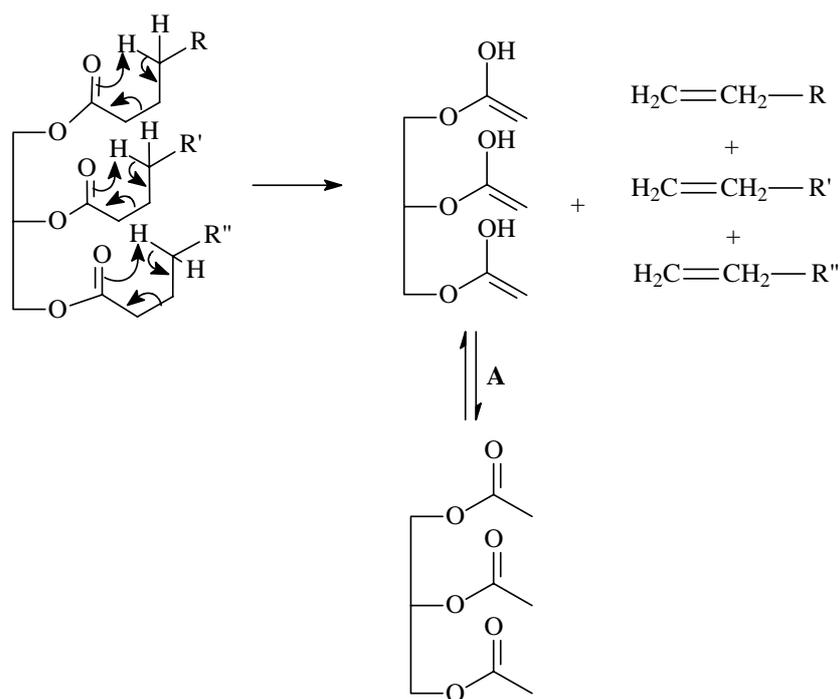


Figura 1 - Mecanismo da transferência do hidrogênio gama. A = equilíbrio ceto-enólico.

Já no mecanismo da beta eliminação, uma estrutura intermediária de seis membros fornece estabilidade para a rota reacional considerada. O hidrogênio na posição beta em relação à primeira cadeia do triglicerídeo, por ser mais ácido que os demais, interage com os pares de elétrons do oxigênio do grupo acila da referida cadeia, formando o intermediário já citado. A seqüência do mecanismo encontra-se explicitada na Figura 2. Uma seqüência de duas eliminações betas nas cadeias de um triacilglicerídeo e um rearranjo final, resultam em dois ácidos carboxílicos de cadeia longa, uma molécula de acroleína e uma molécula de ceteno. O número de átomos de carbono nas cadeias dos ácidos e do ceteno depende diretamente da composição do triglicerídeo em questão (Figura 3), uma vez que a clivagem de ligações carbono-carbono demanda uma maior quantidade de energia do que se verifica necessário no rompimento de ligações carbono-oxigênio e, portanto, acontecem com frequência menor.

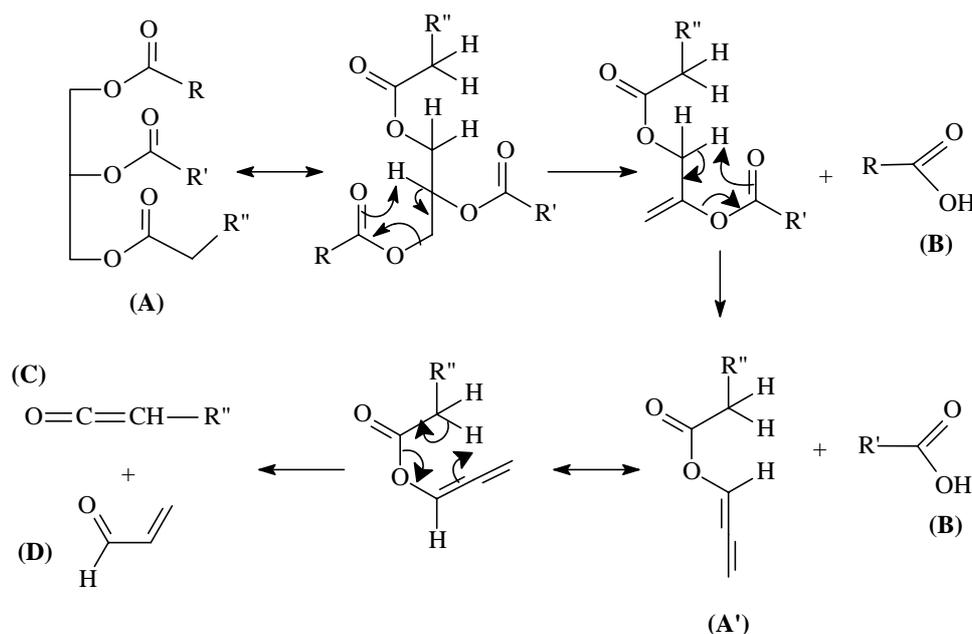


Figura 2 - Mecanismo da beta-eliminação para o craqueamento de triacilglicerídeos. A = molécula de triglicerídeo onde R, R' e R'' são cadeias carbônicas saturadas ou insaturadas. A' = intermediário altamente instável do processo de degradação de óleos e gorduras. B = moléculas de ácido carboxílico formadas durante o processo. C = ceteno. D = acroleína.

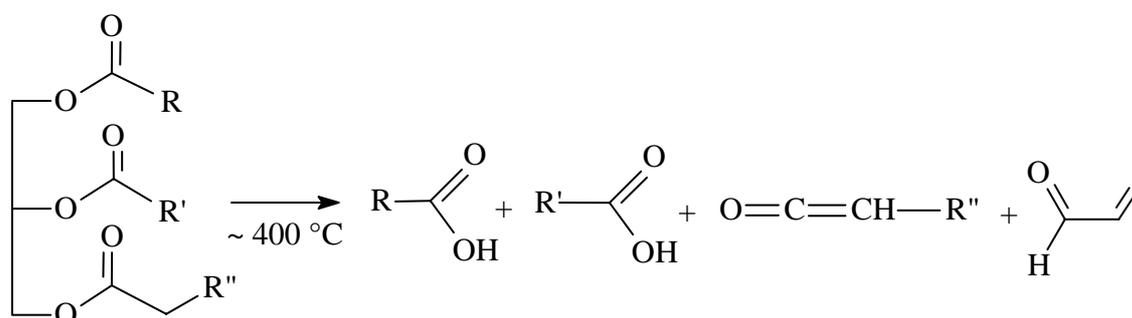


Figura 3 - Reação global para o craqueamento primário.

A análise dos produtos das reações de craqueamento de triacilglicerídeos por cromatografia gasosa revela que ambas as rotas podem acontecer durante o processo, uma vez que são verificados alcenos terminais, acroléina e uma pequena quantidade de cetenos dentre esses produtos.^{4, 12, 13}

Durante o craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário.^{4, 6, 19} Esse processo de desoxigenação pode se dar por duas rotas distintas: a descarboxilação e a descarbonilação (Figura 4). Embora o mecanismo de ambos os processos ainda não tenha sido completamente elucidado, existem evidências indicando que o processo

se dá por meio de reações de radicais (Figura 5), facilmente formados a elevadas temperaturas e em presença de O_2 - condições essenciais para a pirólise de triacilglicerídeos - bem como por condensação dos ácidos carboxílicos, originando cetonas simétricas, seguida de transferência do hidrogênio gama.¹⁵ Sabe-se ainda que os dois mecanismos geram produtos diferentes; enquanto a descarboxilação fornece monóxido de carbono, água e alcenos terminais, a descarboxilação fornece dióxido de carbono e alcanos lineares.⁵ Experimentalmente, verificou-se, por meio da composição dos produtos finais, que os dois mecanismos acontecem simultaneamente durante um processo simples de pirólise, mas que a presença de catalisadores pode favorecer uma determinada rota.¹⁰

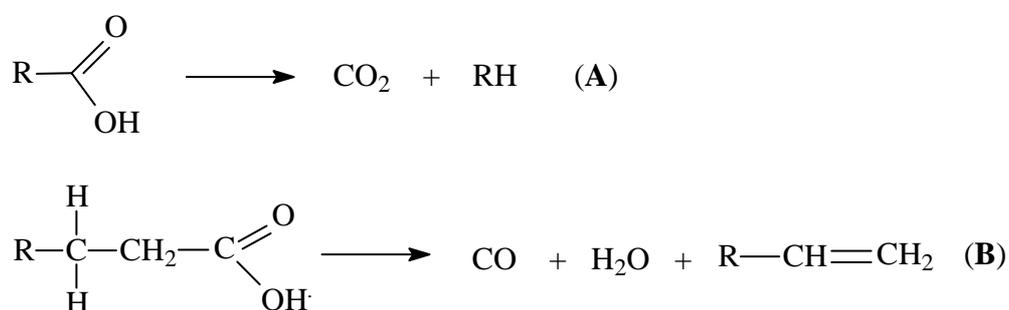


Figura 4 - Rotas para a degradação dos ácidos formados no craqueamento primário. A = descarboxilação e B = descarboxilação.

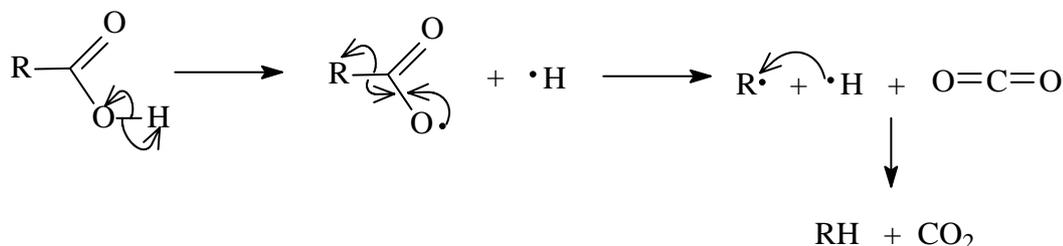


Figura 5 - Mecanismo via formação de radicais para a descarboxilação. Onde RH representa um hidrocarboneto.

1.3 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Como dito anteriormente, a presença de catalisadores na reação de craqueamento pode favorecer determinadas rotas e conseqüentemente alterar a composição final dos produtos. Diversos catalisadores já foram testados com os mais diversos propósitos.

Uma classe de catalisadores bastante estudada na pirólise de biomassa para a produção de hidrocarbonetos aromáticos e de cadeias menores são as zeólitas (HZSM-5, H-Y, USY, H-Modernita e MCM 41).^{7, 8, 22, 23, 24, 25, 26} A influência desses sólidos, amplamente empregados na indústria petroquímica como catalisadores para o craqueamento do petróleo, foi estudada por diversos autores na tentativa de se encontrar um meio de otimizar o rendimento das reações de pirólise de óleos vegetais.

Nesse sentido, a zeólita mais estudada foi a HZSM-5.^{7, 8, 23, 24, 25, 26} Sua elevada acidez (grande número de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted) acoplada à sua alta seletividade (relacionada a uma rede de canais internos com diâmetro bem definido – 5,1 x 5,5 nm e 5,4 x 5,4 nm) ocasiona a formação de hidrocarbonetos lineares de cadeia curta, cíclicos alifáticos e aromáticos, diminuindo a quantidade de resíduos formada e aumentando consequentemente o rendimento em produtos líquidos, principalmente aromáticos (BTX – benzeno, tolueno e xileno), e gasosos comparáveis à fração da gasolina de petróleo.^{7, 23, 24, 25, 26}

Outros tipos de zeólita como H-Y, USY e MCM 41 forneceram resultados semelhantes àqueles obtidos para a HZSM-5 com sutis alterações na composição dos produtos finais.^{23, 25, 26} No caso da H-Mordenita, por ser considerada como tendo uma estrutura porosa unidimensional, seus poros são mais sensíveis ao bloqueio, ao longo da reação, à medida que ocorre formação de coque, mesmo que em pequenas quantidades, conduzindo a uma rápida desativação do catalisador e resultando num menor rendimento percentual de frações C5-C12 quando comparado com as reações realizadas em presença de USY e H-ZSM-5.²⁵

Outros catalisadores estudados foram aqueles constituídos a base de sílica (sílica, sílica-alumina e silicalite).⁷ Nesses estudos, os testes catalíticos apontaram que a acidez dos catalisadores está diretamente relacionada com a formação de produtos aromáticos e que a estrutura porosa altamente seletiva de alguns catalisadores (silicalite, por exemplo) favorece a formação de certos compostos, como benzeno e tolueno (C6 e C7).

O estudo da influência do óxido de nióbio, tratado com diferentes ácidos, no craqueamento de óleos vegetais indicou um aumento na acidez final dos produtos do craqueamento quando comparado aos experimentos realizados na ausência de catalisadores.^{8, 27, 28} Inferiu-se de tais resultados a existência de uma forte interação entre os sólidos e os grupos carboxila dos ácidos, resultando em uma espécie de

proteção para esses compostos durante o processo de pirólise. De uma maneira geral, pode-se dizer que esses óxidos, apesar de propiciarem um maior rendimento na conversão do óleo em compostos semelhantes ao diesel de petróleo, inibem os processos de craqueamento secundário, originando produtos mais ricos em ácidos carboxílicos.

Por fim, tem-se notícia de alguns estudos sobre a influência de catalisadores a base de alumina no craqueamento de triacilglicerídeos.^{5, 6, 10, 7, 8, 29} Nesses estudos constatou-se que tais catalisadores não exercem influência sobre o craqueamento primário, ou seja, a distribuição dos produtos segundo o tamanho das cadeias carbônicas ou a temperatura de destilação é praticamente a mesma para os craqueamentos térmico e em presença de catalisadores a base de alumina.^{8, 10} Verificou-se também que catalisadores pouco seletivos, devido à sua estrutura de poros, e com acidez superficial razoável (como é o caso da alumina) são mais ativos no craqueamento secundário, diminuindo consideravelmente a acidez final dos produtos.^{6, 7} A atuação da alumina como catalisador de hidrogenação foi ainda destacada e relacionada à elevada conversão (aproximadamente 80 %) de triacilglicerídeos em hidrocarbonetos comparáveis ao diesel.^{5, 29} A alumina dopada com outros óxidos metálicos (estanho e zinco) já foi testada no craqueamento do óleo de soja apresentando resultados promissores para esse tipo de catalisador no que concerne a desoxigenação dos produtos da pirólise de triacilglicerídeos.¹⁰

***CAPÍTULO 2 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS
MISTOS DE ALUMINA DOPADA COM ÓXIDOS DE TITÂNIO
E ZIRCÔNIO***

2.1 INTRODUÇÃO

O uso de gama-alumina no craqueamento de óleos vegetais já foi testado em diversas oportunidades com resultados interessantes na obtenção de misturas de hidrocarbonetos de cadeias longas.^{5, 6, 10} A influência de modificações na composição da gama-alumina pela inserção de metais de transição na sua estrutura puderam ser observadas em estudos que envolviam Ni e Mo e Sn e Zn.^{5, 10, 30}

A síntese de tais aluminas modificadas pode se dar por impregnação, onde os átomos metálicos estão dispersos na superfície da alumina, ocupando interstícios vazios, sem que haja incorporação do metal na rede da alumina. Esse tipo de sólido pode ser obtido comercialmente ou pode ainda ser preparado pelo tratamento da gama-alumina comercial com uma solução de um sal solúvel do metal a ser impregnado.⁵ Outra maneira de se obter aluminas modificadas é a síntese por coprecipitação, originando uma alumina dopada, ou seja, na qual alguns átomos de Al da rede são substituídos por outros átomos metálicos.³⁰

O uso dos átomos de titânio e zircônio como agentes dopantes da alumina se justifica por sua elevada acidez de Lewis, podendo contribuir de forma positiva na obtenção de um sólido mais ácido, capaz de interagir mais fortemente com grupos C=O das moléculas de óleo.

2.2 EXPERIMENTAL

Os sólidos testados nesse estudo foram sintetizados pelo método da coprecipitação a partir de soluções aquosas de sais dos metais desejados no material final. Os sais empregados no preparo dessas soluções foram: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (oxicloreto de zircônio octahidratado – como fonte de zircônio), $TiCl_4$ (tetracloreto de titânio – como fonte de titânio) e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (nitrato de alumínio nonahidratado – como fonte de alumínio).

Com o objetivo de se sintetizar sólidos contendo 8 mols de óxido de alumínio (Al_2O_3) para cada 2 mols dos outros óxidos (óxido de zircônio – ZrO_2 – ou óxido de titânio – TiO_2), definiu-se como padrão de cálculo a preparação de 166,3 mmols de sólido. Para tal tomaram-se, em cada mistura, 133 mmols de alumínio (ou seja, aproximadamente 50 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) dissolvidos em 200 mL de água destilada e 33,3 mmols dos outros metais (o que representaria 11 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ em 100

mL de água destilada para sólidos contendo apenas Al e Zr como metais, ou 2 mL de TiCl_4 em 150 mL de água para sólidos contendo apenas Al e Ti). No caso da síntese de sólidos contendo Al, Ti e Zr utilizaram-se as respectivas quantidades de cada fonte dos metais para os mesmos volumes de água destilada: 50 g, 1 mL e 5,5 g.

A partir das quantidades dos sais citadas acima foram preparadas soluções com as seguintes concentrações: $0,665 \text{ molL}^{-1}$ de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $0,333 \text{ molL}^{-1}$ de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $0,222 \text{ molL}^{-1}$ de TiCl_4 . Em seguida, essas soluções foram adicionadas simultaneamente a 0,5 L de uma solução $1,05 \text{ molL}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (carbonato de sódio hidratado) e a mistura foi mantida sob agitação durante 30 (trinta) minutos. Logo após, a mistura foi deixada em repouso sob refrigeração (aproximadamente $4 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 12 (doze) horas. O precipitado foi então filtrado e lavado com água destilada para remoção completa de impurezas, como íons Na^+ , e seco em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 (vinte e quatro) horas.³⁰ O sólido então obtido foi triturado até obtenção de um pó com grânulos de diâmetro inferior a $400 \mu\text{m}$.

Dessa forma foram sintetizados três sólidos com composições diferentes a serem determinadas durante o estudo de caracterização dos mesmos: $(\text{TiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$; $(\text{ZrO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ e $(\text{TiO}_2)_x(\text{ZrO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS

2.3.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para se proceder a um tratamento térmico e ativação adequados dos sólidos sintetizados procedeu-se a análises termogravimétricas (TG - termogravimetria e DTG – derivada da curva de termogravimetria). Essas análises foram realizadas em um TGA-50 Shimadzu, com cela de platina, sob atmosfera ambiente, e uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ até a temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após ativação, os sólidos sintetizados foram submetidos a uma série de análises de caracterização como difração de raios-X, espectrometria Raman, determinação da área superficial pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller), determinação da composição química por ICP-AES (Espectrometria por Emissão Atômica Induzida por Plasma Acoplado) e determinação dos sítios ácidos de Lewis (L) e de Bronsted (B) por adsorção de piridina e detecção por infravermelho (FT-IR – Infravermelho com Transformada de Fourier).

A análise por difração de raios-X dos sólidos sintetizados foi realizada em um RIGAKU GEIGERFLEX, modelo D/MAX - 2AC, operando com tubo de cobre, sob 30 kV e 10 mA, para comprimento de onda de 1,54178 Å; sendo a velocidade de varredura de 2°min^{-1} , com passos de $0,05^\circ$, com 2θ variando entre 2° e 80° .

Os espectros Raman foram obtidos em um interferômetro Equinox 55 da Bruker equipado com um detector de Ge resfriado por nitrogênio líquido. Foi utilizada uma cubeta de quartzo com geometria de retroespalhamento de 1 cm de caminho ótico.

A determinação da área superficial pelo método BET foi realizada em um analisador de superfície da marca *Micrometrics*, modelo *ASAP 2010*.³¹ As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas a temperatura padrão de 77 K.

Para a determinação da composição química dos sólidos foi feita uma análise por ICP-AES. Amostras contendo 20 mg de sólido foram digeridas em 10 mL de água régia por 1 hora e 30 minutos a 100°C . O volume foi completado até 50 mL com água deionizada e, então, analisadas em duplicata num espectrômetro de plasma induzido com emissão óptica modelo Varian Liberty RL Series II (ICP-AES). Previamente às análises foi construída uma curva de calibração para os metais Ti, Al e Zr com limites em 0,5 e 10,0 ppm e coeficiente de correlação superior a 0,9999.

Para a determinação de sítios ácidos de Bronsted (B) e de Lewis (L) procedeu-se a uma análise por adsorção de piridina e detecção por FT-IR. A quantidade de sítios B e L por grama do sólido foi determinada pela lei de Beer ($A = \epsilon bc$) levando-se em conta os valores do coeficiente de absorvidade molar da piridina adsorvida a sítios ácidos de Lewis e de Bronsted, determinados na literatura e os valores de absorbância obtidos para cada sólido em $1406,32$ e $1516,58\text{ cm}^{-1}$.³² Os espectros foram obtidos a partir de pastilhas de KBr contendo 0,5 mg do sólido em um espectrômetro BOMEM série MB e correspondem a uma média de 10 varreduras no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

Para a adsorção de piridina nos sólidos em estudo, foi realizado um tratamento térmico prévio dos mesmos a 350°C , sob fluxo de nitrogênio, durante 1 hora. Em seguida as amostras permaneceram em contato com 1,2 mL de uma solução $0,01\text{ molL}^{-1}$ de piridina em ciclohexano por 24 horas e então foram aquecidas a 150°C por 30 minutos. O mesmo tratamento térmico foi repetido para novas amostras dos sólidos, porém sem o acréscimo da solução de piridina. A diferença entre os valores do sinal integrado de cada um dos sólidos com e sem

piridina foi utilizada para a quantificação dos sítios L e B. Os espectros de infravermelho foram normalizados segundo a banda de estiramento Al-O (880 cm^{-1}).³³

2.3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas de TG e DTG mostradas nas Figuras 6, 7 e 8 equivalem, respectivamente, aos sólidos $(\text{TiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$; $(\text{ZrO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ e $(\text{TiO}_2)_x(\text{ZrO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$.

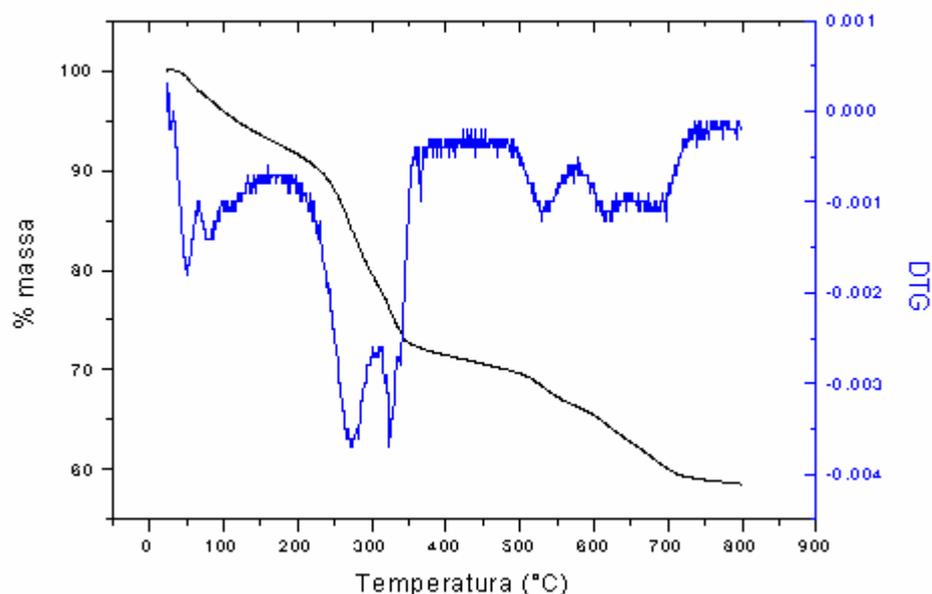


Figura 6 - Curva de TG e DTG para o sólido $(\text{TiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$.

A curva de DTG da Figura 6 apresenta dois picos de perda de massa, em aproximadamente 50 e 100 °C, que correspondem, respectivamente, à perda de água adsorvida e de hidratação do sólido em estudo. Os intensos picos compreendidos entre 200 e 360 °C correspondem, muito provavelmente, à eliminação de íons CO_3^{2-} na forma de CO_2 .³⁴ A identificação de dois picos principais nessa região está provavelmente associada aos diferentes tipos de carbonatos presentes no sólido em questão ($\text{Ti}(\text{CO}_3)_2$ e $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$). É bem provável que nessa região ocorra também perda de água pela conversão de eventuais hidróxidos precipitados em óxidos.³⁵ Os diversos picos encontrados na região compreendida entre 500 e 725 °C estão relacionados à desidroxilação da superfície do sólido, ou seja, à perda de grupos $-\text{OH}$ de superfície.^{35, 36, 37} Por se tratarem de grupos ácidos de superfície, e não de hidróxidos, sua eliminação ocorre em temperaturas mais elevadas.³⁵ Observam-se, ainda na Figura 6, duas regiões de maior estabilidade

térmica para o sólido em questão. A primeira zona de estabilidade está situada entre 400 e 500 °C, enquanto a segunda encontra-se após 740 °C.

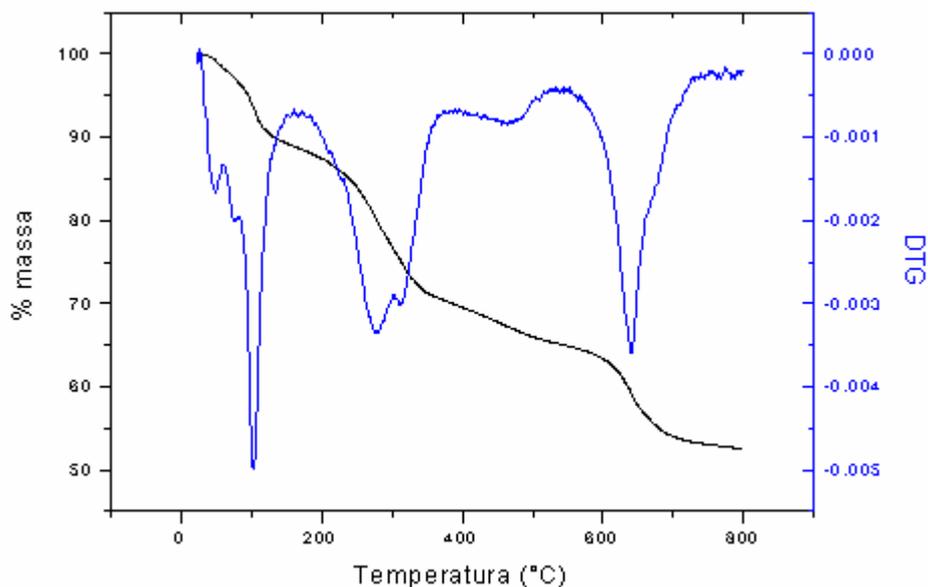


Figura 7 - Curva de TG e DTG para o sólido $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)_y$.

A curva de DTG da Figura 7 apresenta um pico bem pronunciado de perda de massa, aproximadamente em 100 °C, que provavelmente corresponde à perda de água adsorvida e de hidratação do sólido em estudo. O intenso pico compreendido entre 250 e 350 °C corresponde, muito provavelmente, à eliminação de íons CO_3^{2-} na forma de CO_2 .³⁴ É bem provável que nessa região ocorra perda de água pela conversão de eventuais hidróxidos precipitados em óxidos.³⁵ Os picos encontrados na região compreendida entre 410 e 720 °C estão relacionados à desidroxilação da superfície do sólido.^{35, 36, 37} Por se tratarem de grupos ácidos de superfície, e não de hidróxidos, sua eliminação ocorre em temperaturas mais elevadas.³⁵ Assim, como na Figura 6, observam-se duas regiões de maior estabilidade térmica para o sólido em questão entre 400 e 500 °C e após 720 °C.

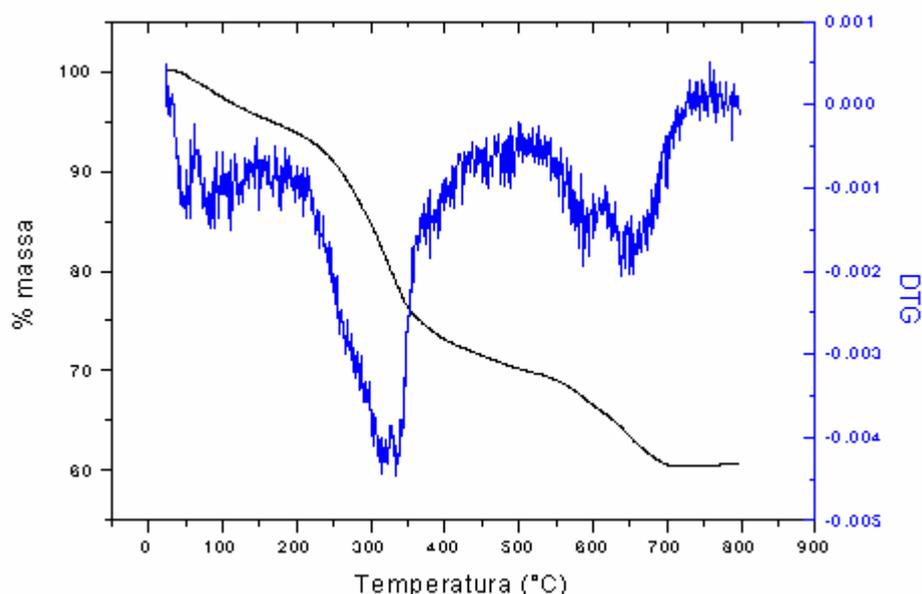


Figura 8 - Curva de TG e DTG para o sólido $(\text{TiO}_2)_x(\text{ZrO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$.

A curva de DTG da Figura 8 apresenta uma região de perda de massa que se estende de 28 °C até aproximadamente 180 °C, relacionada, provavelmente, à perda de água adsorvida e de hidratação do sólido. O intenso pico compreendido entre 220 e 360 °C corresponde, muito provavelmente, à eliminação de íons CO_3^{2-} na forma de CO_2 .³⁴ É bem provável que nessa região ocorra também perda de água pela conversão de eventuais hidróxidos precipitados em óxidos.³⁵ Os picos encontrados na região compreendida entre 450 e 730 °C estão relacionados à desidroxilação da superfície do sólido.^{35, 36, 37} Por se tratarem de grupos ácidos de superfície, e não de hidróxidos, sua eliminação ocorre em temperaturas mais elevadas.³⁵ Assim como nas Figuras 6 e 7, observam-se duas regiões de estabilidade térmica para o sólido em questão: entre 400 e 450 °C e após 710 °C.

Tendo em vista a presença de duas regiões de maior estabilidade térmica, nos três sólidos sintetizados, em intervalos de temperatura semelhantes, foram definidas duas temperaturas para a ativação via calcinação dos sólidos: 400 e 800 °C. Com isso foram obtidos seis catalisadores diferentes, cujas notações adotadas são dadas a seguir:

- $(\text{TiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ / 400 °C → Ti/Al-400;
- $(\text{TiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ / 800 °C → Ti/Al-800;
- $(\text{TiO}_2)_x(\text{ZrO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ / 400 °C → Ti/Zr/Al-400;
- $(\text{TiO}_2)_x(\text{ZrO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ / 800 °C → Ti/Zr/Al-800;
- $(\text{ZrO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ / 400 °C → Zr/Al-400;
- $(\text{ZrO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ / 800 °C → Zr/Al-800;

A análise dos difratogramas apresentados na Figura 9 revela que os sólidos possuem uma baixa cristalinidade, uma vez que a relação sinal/ruído é visualmente muito pequena. Ou seja, a intensidade dos feixes de raios difratados em uma mesma direção é muito pequena, evidenciando uma distribuição não muito uniforme dos átomos na estrutura dos sólidos. No entanto, é possível identificar, nos difratogramas apresentados, alguns picos característicos da γ -alumina, notadamente em 20° , 32° , 37° e 46° , como atribuído pelo JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies).³⁸ A ausência de picos observáveis característicos das formas cristalinas de ZrO_2 (30° , 35° , 52°) e TiO_2 (25° , 38° , 48° , 55° , 64°) em todos os sólidos sugere que tais óxidos estejam presentes em fases amorfas – não identificáveis - ou ainda que formem pequenas partículas de forma que não sejam detectadas por difração de raios-X.^{39, 40}

Nota-se ainda que a temperatura de calcinação influenciou na cristalinidade dos sólidos, uma vez que os picos do difratograma são, com exceção dos sólidos Ti/Zr/Al-400 e Ti/Zr/Al-800, mais intensos para os sólidos calcinados a $800^\circ C$ do que para aqueles calcinados a $400^\circ C$.

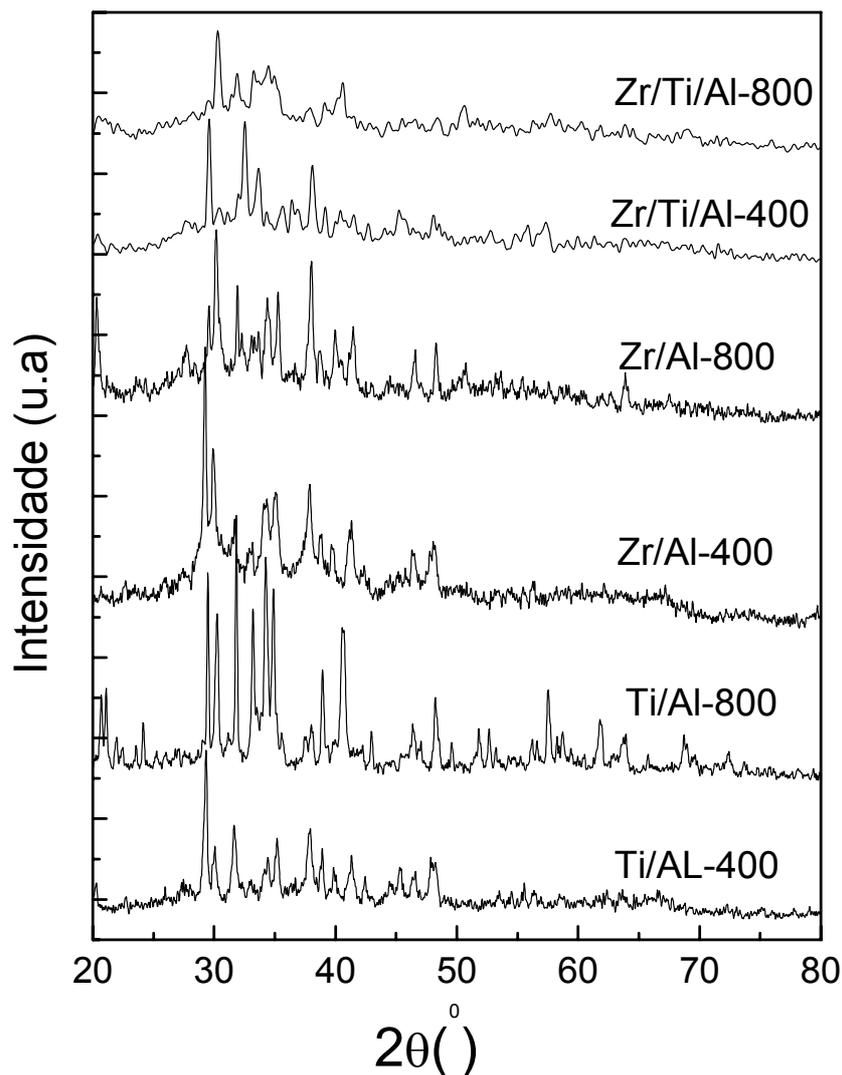


Figura 9 - Difratogramas de raios X para os catalisadores sintetizados.

Os espectros de FT-Raman (espectros Raman com Transformada de Fourier) dos sólidos em estudo estão representados na Figura 10. Todos apresentam uma banda de intensidade média em 1079 cm^{-1} , atribuída à presença de carbonato.^{30, 41} A banda larga, atribuída à translação do carbonato, em 180 cm^{-1} , assim como as bandas em 730 , 1067 e 1387 cm^{-1} , também atribuídas a vibrações do carbonato, aparecem apenas nos sólidos que sofreram tratamento térmico a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.⁴¹ A ausência de tais bandas nos sólidos tratados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sugere degradação parcial dessa espécie, uma vez que a banda em 1079 cm^{-1} permanece visível. A presença de carbonato na estrutura da alumina é provavelmente responsável pela amorficidade observada nos difratogramas da Figura 9. Com exceção das bandas referentes ao carbonato, nenhuma outra banda característica é observada; e o formato geral dos espectros se assemelha ao da gama-alumina (ausência de

picos).³⁰ A ausência de bandas características de titânia (144, 196, 227, 400, 446, 517, 608 e 638 cm^{-1}) e zircônia (150, 250, 475 e 630 cm^{-1}) revelam que tais fases não foram formadas na estrutura do sólido, confirmando os resultados obtidos por difração de raios-X.^{42, 43, 44}

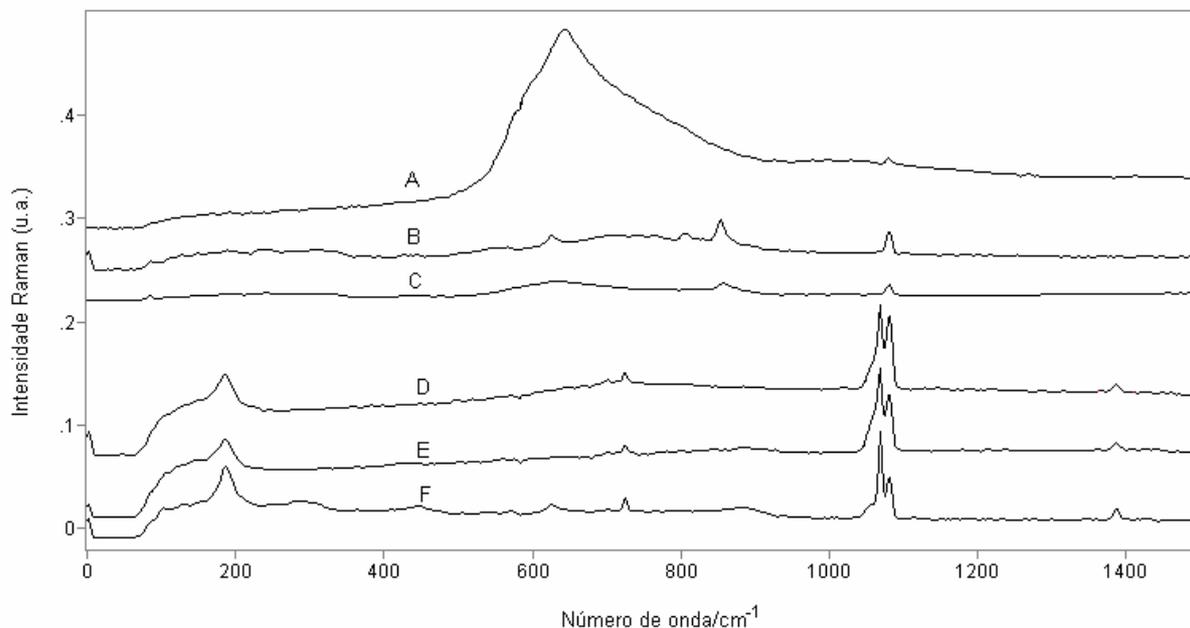


Figura 10 - Espectros FT-Raman dos sólidos em estudo. A = Zr/Al-800; B = Ti/Zr/Al-800; C = Ti/Al-800; D = Zr/Al-400; E = Ti/Zr/Al-400 e F = Ti/Al-400.

Os valores obtidos para a área superficial dos sólidos em estudo (Tabela 1) são bastante menores que aqueles reportados na literatura para catalisadores a base de gama alumina.⁴⁵ Percebe-se ainda que os sólidos calcinados a 800 °C apresentaram menor área superficial que aqueles calcinados a 400 °C, ao passo que a relação contrária foi observada para os valores de diâmetro de poro. O sólido com maior área superficial foi Ti/Al-400 e aquele com o maior diâmetro de poro foi Ti/Al-800, sugerindo que a presença de Ti e Zr na estrutura dos sólidos está intimamente ligada a essas propriedades de superfície. Os menores valores foram encontrados para Zr/Al-400 e Zr/Al-800 (que possuem apenas zircônio) e valores intermediários foram obtidos para Ti/Zr/Al-400 e Ti/Zr/Al-800 (que possuem ambos os metais).

Tabela 1 - Área superficial e diâmetro de poro dos sólidos sintetizados.

<i>Amostra</i>	<i>Área superficial (m²/g)</i>	<i>Diâmetro de poro (nm)</i>
Ti/Al-400	16,2633	10,7348
Ti/Al-800	4,1829	13,0919
Zr/Al-400	6,715	6,709
Zr/Al-800	3,7003	7,7908
Ti/Zr/Al-400	11,6215	10,7166
Ti/Zr/Al-800	4,4049	11,1694

As análises por ICP-AES relativas à presença de Al, Ti e Zr para os sólidos sintetizados revelaram concentrações dentro dos limites de construção das respectivas curvas de calibração. A Tabela 2 sintetiza os resultados obtidos para a composição com relação aos metais e a provável fórmula química de cada um dos sólidos.

Tabela 2 - Composição percentual em Al, Ti e Zr e provável fórmula química dos sólidos.

<i>Sólido</i>	<i>% Al</i>	<i>% Ti</i>	<i>% Zr</i>	<i>Provável Fórmula Química</i>
Ti/Al-400	77	23	0	(TiO ₂) ₂ (Al ₂ O ₃) ₄
Ti/Al-800	77	23	0	(TiO ₂) ₂ (Al ₂ O ₃) ₄
Zr/Al-400	97	0	3	(ZrO ₂) _{0,3} (Al ₂ O ₃) ₅
Zr/Al-800	98	0	2	(ZrO ₂) _{0,2} (Al ₂ O ₃) ₅
Ti/Zr/Al-400	84	13	3	(TiO ₂) ₁ (ZrO ₂) _{0,3} (Al ₂ O ₃) ₄
Ti/Zr/Al-800	84	13	3	(TiO ₂) ₁ (ZrO ₂) _{0,3} (Al ₂ O ₃) ₄

Pelos resultados apresentados na Tabela 2 verifica-se uma distribuição dos metais Al e Ti em perfeito acordo com as quantidades de reagentes empregadas na síntese dos sólidos, indicando que praticamente a totalidade dos metais presentes nas soluções iniciais foi precipitada na forma de hidróxidos e carbonatos, e posteriormente, convertida em óxidos. Observa-se, com relação ao Zr, que a sua incorporação na estrutura da alumina é bastante menos pronunciada que aquela do Ti. De fato, por se tratar de um átomo maior que os átomos de Al e Ti, sua disposição dentro da estrutura da alumina é comprometida e grande parte do metal

inicialmente presente na solução utilizada na síntese não precipita e é provavelmente perdida por lixiviação durante a filtragem e lavagem.

Na análise de acidez dos sólidos sintetizados, foi primeiramente realizado um teste de adsorção de piridina para a verificação da quantidade ideal da solução de piridina a ser utilizada. Para tal, adicionaram-se diferentes quantidades da solução de piridina em cinco amostras contendo 20 mg do sólido Ti/Zr/Al-800. A análise dos espectros de infravermelho forneceu as curvas representadas na Figura 11, que mostram o valor da absorbância integrada relativa a sítios L e B em função da quantidade de piridina utilizada.

As curvas da Figura 11 indicam uma saturação na adsorção de piridina, tanto em sítios L como em sítios B, a partir de 12 μmol . Portanto, essa foi a quantidade de piridina utilizada para adsorção em 20 mg de sólido na determinação da acidez. Observa-se ainda que os sítios B são ocupados, quase que em sua totalidade, com pequenas quantidades da solução de piridina. Isso deixa a entender que esses sítios estão em menor quantidade na superfície do sólido ou ainda que o seu acesso às moléculas de piridina é melhor que o dos sítios L.

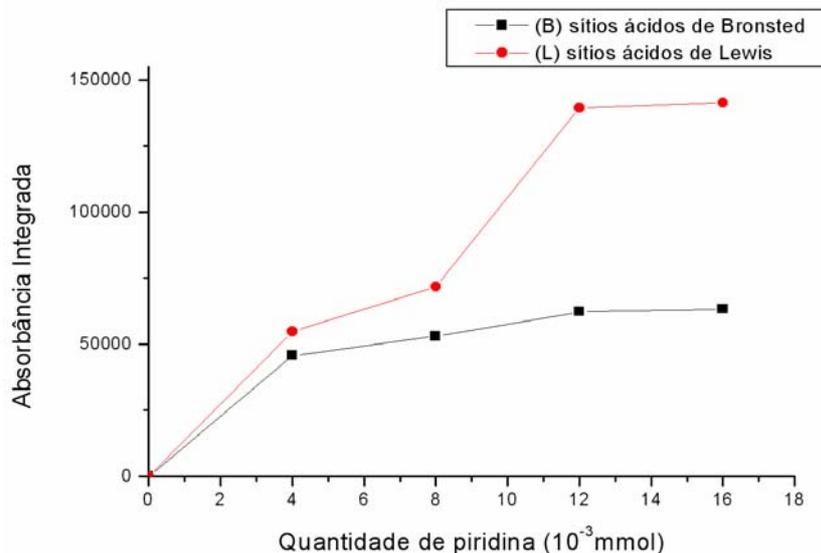


Figura 11 - Curvas de adsorção para sítios L e B utilizando-se o sólido Ti/Zr/Al-800.

Por meio da intensidade da absorbância em 1406,32 e 1516,58 cm^{-1} nos espectros de infravermelho dos outros sólidos, foi possível calcular o número de sítios ácidos L e B presentes por miligrama de cada um dos sólidos em estudo (Tabela 3).

Tabela 3 - Número de sítios ácidos de Lewis (L) e de Bronsted (B) por miligrama de sólido.

Sólido	(L)/μmolmg^{-1}	(B)/μmolmg^{-1}
Ti/Al-400	83,38	365,43
Zr/Al-400	94,54	333,75
Ti/Zr/Al-400	75,42	205,13
Ti/Al-800	110,96	101,01
Zr/Al-800	106,56	46,03
Ti/Zr/Al-800	103,24	84,75

A partir dos dados da Tabela 3 é possível perceber um comportamento semelhante entre os diferentes sólidos frente ao tratamento térmico a que foram submetidos. Percebe-se, por exemplo, que os sólidos que foram calcinados a 400 °C apresentam mais sítios ácidos de Bronsted (B) do que sítios ácidos de Lewis (L). A situação se inverte naturalmente para os sólidos calcinados a 800 °C, uma vez que estes sofreram o processo de desidroxilação a partir de 410 °C como descrito nos testes de TG e DTG realizados. A quantidade de sítios (L) nos sólidos Ti/Al-400, Zr/Al-400 e Ti/Zr/Al-400 não varia muito, pois tais sítios estão principalmente relacionados aos átomos de alumínio, presentes em proporções semelhantes em todos os sólidos (ver Tabela 2). A variação na quantidade de sítios (B) entre os sólidos calcinados à mesma temperatura é natural, pois dependem dos grupos –OH de superfície presentes em cada espécie. O aumento do número de sítios (L) com a temperatura de calcinação pode ser explicado pelo aumento dos poros (ver Tabela 1) e conseqüente maior exposição de sítios (L), localizados na superfície interna da estrutura dos sólidos.

2.4 CONCLUSÕES

As análises dos sólidos sintetizados revelam características importantes sobre a estrutura dos mesmos, permitindo expectativas quanto ao seu desempenho na catálise da reação de pirólise do óleo de soja. Seus baixos valores de área superficial e diâmetro de poro indicam que, muito provavelmente, o contato entre o sólido e as moléculas de óleo ocorrerá sobre a superfície externa do catalisador.

Isso implica em uma baixa seletividade geométrica para o catalisador, o que pode ser interpretado como um ponto positivo, uma vez que todas as moléculas presentes no sistema reacional serão passíveis de sofrer interações com o sólido. Além disso, sítios catalíticos no interior da estrutura desses sólidos não entram em contato com grandes moléculas, evitando reações de ciclização e a formação de aromáticos e hidrocarbonetos de cadeias curtas, como observado no caso das zeólitas.

As análises de raios-X mostraram que todos os sólidos apresentaram estrutura semelhante à da gama-alumina, porém com alto grau de distorção. Nos espectros Raman para esses sólidos identificou-se a presença de carbonato em cada uma das amostras. A inserção de carbonato no retículo dos óxidos produzidos pode ser o grande responsável pela distorção identificada nos estudos de difração de raios-X. A formação de um sólido pouco uniforme é favorável ao seu uso como catalisador, pois confere mais heterogeneidade à sua superfície e assim constitui sítios com maior ou menor atividade catalítica devido à distribuição não uniforme dos átomos na estrutura.

A quantidade de sítios (L) e (B) em cada um dos sólidos, determinada por titulação e FT-IR, revela que os sólidos calcinados a 800 °C possuem menos sítios (B) e mais sítios (L) que os seus equivalentes calcinados a 400 °C. Os testes catalíticos de cada um deles revelará a influência dessa acidez superficial determinada na reação de craqueamento do óleo de soja.

***CAPÍTULO 3 - UTILIZAÇÃO DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS
NO CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE SOJA***

3.1 INTRODUÇÃO

A pirólise de biomassa e, em particular o craqueamento de triacilglicerídeos, tem sido bastante estudada nos últimos anos na tentativa de se obterem fontes renováveis de energia. O intuito de tais esforços é conseguir um combustível renovável menos poluente que os combustíveis de origem fóssil. Um dos grandes entraves nesse sentido é o custo de produção dos combustíveis, pois o processo de pirólise de biomassa demanda uma elevada energia para que a sua conversão em hidrocarbonetos seja satisfatória.

Na tentativa de otimizar a conversão da matéria-prima em produtos valorizados, novos catalisadores vêm sendo desenvolvidos. Processos catalíticos que visam o aumento do rendimento da reação foram desenvolvidos utilizando-se Ni suportado em gama-alumina e conduzindo a reação sob atmosfera de N_2 .⁵ Também já foi reportada a síntese de sólidos capazes de selecionar uma faixa maior de produtos com características semelhantes às da gasolina e do diesel.^{10, 22} Nos últimos anos alguns resultados envolvendo sólidos metálicos foram reportados indicando catalisadores que aumentam ou diminuem a acidez total dos produtos.^{22, 27}

Como continuidade dos últimos estudos mencionados, deseja-se agora o desenvolvimento de sólidos capazes de diminuir, mais eficientemente, a acidez dos produtos do craqueamento do óleo de soja sem comprometer o rendimento das frações mais pesadas da mistura final.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As reações de craqueamento do óleo de soja em presença dos sólidos sintetizados foram realizadas em um balão de vidro de fundo redondo de 250 mL, com três bocas, como representado na Figura 12. Os experimentos foram realizados em duplicata com 100 g do óleo de soja refinado e 1 g de sólido a cada corrida (outras massas de sólidos também foram testadas). A mistura reacional foi aquecida, por meio de uma resistência elétrica, até a temperatura de 400 °C. O acompanhamento da temperatura foi feito durante o experimento por meio de termopares introduzidos no balão (em contato com o óleo) e na saída de gases do sistema (Figura 12). Quando a temperatura do óleo no balão atingiu aproximadamente 350 °C, a reação de craqueamento teve início; os produtos foram automaticamente vaporizados à medida que eram formados. Os gases deixaram o

sistema com temperaturas entre 200 e 250 °C e então foram condensados num condensador de vidro, acoplado ao balão, como representado na Figura 12. A reação foi interrompida quando 75 % do óleo inicialmente presente foi convertido em produtos condensados, dentre os quais se destacaram duas fases distintas: uma aquosa e outra orgânica (denominada craqueado). Após a reação, além dos produtos condensados mencionados, formou-se uma mistura de compostos de difícil vaporização, identificada como resíduo na seqüência do estudo.

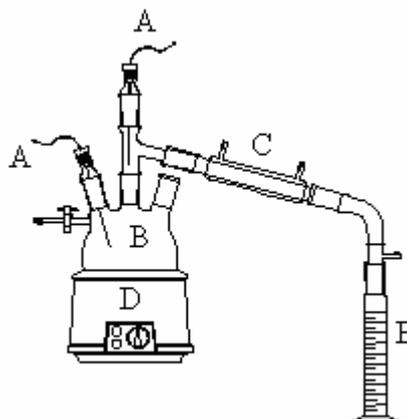


Figura 12 - Sistema reacional utilizado nos experimentos de pirólise do óleo de soja: (A) termopares; (B) balão de fundo redondo com três bocas; (C) condensador de vidro; (D) resistência elétrica; (E) proveta graduada.

A massa dos produtos gasosos não condensados foi estimada pela diferença entre a massa inicial de óleo e a massa dos diversos produtos obtidos (incluindo os resíduos contidos no balão após a reação).

Após decantação das duas fases líquidas, descartou-se a fase aquosa e destilou-se a fase orgânica segundo a norma ASTM-D86 em um destilador automático HERZOG, modelo HDA-627. A fase orgânica foi ainda submetida a análises, seguindo metodologia padrão, de índice de acidez (ASTM-D465-9), densidade a 20 °C (ASTM-D1298), viscosidade a 40 °C (ASTM-D445), índice de cetano (ASTM-D613) e resíduo de carbono (ASTM-D189). Os valores obtidos para as análises padronizadas foram comparados aos valores determinados pelas normas de regulamentação do diesel de petróleo no Brasil (Portaria ANP 310 de 2001).

Foram feitas análises por CG-MS (Cromatografia Gasosa acoplada a um espectrômetro de massa) para identificação dos compostos presentes no produto

orgânico, por meio dos diferentes tempos de retenção e comparação com a base de dados do *software* utilizado (*Pona GC*), CG-FID (Cromatografia Gasosa acoplada a um Detector por Ionização de Chama) para sua quantificação por meio da determinação da área de cada um dos picos identificados no CG-MS e FT-IR para comparação das medidas de acidez. As análises de cromatografia gasosa foram realizadas nos cromatógrafos Shimadzu GC-17A equipado com um detector FID e Shimadzu GCMS-QP5050 equipado com um espectrômetro de massa, ambos contendo uma coluna de polidimetil-siloxano com 50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,2 μm de camada (CBPI PONA-M50-042), operando entre 50 e 250 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹. Os espectros de FTIR foram obtidos com o auxílio de um aparelho Bruker Equinox 55 por meio de uma fina camada líquida em uma janela de NaCl. Cada espectro corresponde à soma de 64 varreduras com uma resolução espectral de 4 cm⁻¹.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após os testes com os diferentes sólidos, a análise por destilação dos produtos líquidos orgânicos forneceu os resultados reunidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Balanço de massa para os testes realizados com os sólidos sintetizados.

Catalisadores	Craqueado (g)	Água (g)	Vapores (g)	Resíduos (g)
Ti/Al-400	65,5	3,5	8,0	23,0
Ti/Al-800	61,0	2,0	13,0	24,0
Zr/Al-400	61,5	3,0	8,5	27,0
Zr/Al-800 (0,5 g)	68,5	2,0	10,0	19,5
Zr/Al-800 (1,0 g)	59,0	2,5	13,5	25,0
Zr/Al-800 (1,5 g)	65,0	3,0	10,5	21,5
Ti/Zr/Al-400	60,0	3,0	11,0	26,0
Ti/Zr/Al-800	63,5	2,5	13,0	21,0
Térmico	70,0	1,0	12,0	17,0

Nota: Os valores referem-se à média dos resultados obtidos nos dois testes de cada sólido.

Pelos valores encontrados na Tabela 4, observa-se que o teste com maior rendimento em craqueado (70 g - térmico), foi aquele com menor formação de resíduos (17 g). Já o teste com menor rendimento em craqueado (Zr/Al-800 (1,0 g) –

59 g), foi um dos que apresentou maior formação de resíduos (25 g). Essa mesma tendência é observada ao longo da Tabela 4 e está, muito provavelmente, relacionada ao procedimento experimental adotado. Como o aquecimento é interrompido quando são obtidos 75 mL de produtos líquidos condensados, não se tem uma reação total, ou seja, ainda restam moléculas potencialmente passíveis de serem craqueadas dentro do balão.

No caso da massa de água medida em cada teste, resultados interessantes são observados. Constata-se uma variação bastante acentuada entre as massas de água do craqueamento térmico e dos catalíticos (maior ou igual ao dobro), o que indica maior degradação de ácidos carboxílicos pela rota de descarbonilação.^{5, 6} Dentre os catalisadores testados destacam-se o Ti/Al-400 com a maior quantidade de água formada (3,5 g) e o Ti/Al-800 com a menor quantidade (2,0 g), o que sugere maior e menor degradação de ácidos respectivamente. Considerando os testes com diferentes massas de sólido, percebe-se que quanto maior a quantidade de catalisador empregada, maior é a massa de água obtida. Tal fato sugere que a degradação de ácidos carboxílicos, pelo processo da descarbonilação, é favorecida com o aumento da quantidade de sólido empregada. De fato, uma maior superfície de contato entre a matéria-prima e o sólido aumentará o número de interações entre sítios ativos e moléculas de óleo durante o tempo de residência dos reagentes no balão, o que gerará uma maior degradação dos ácidos.

A principal ação dos catalisadores testados foi observada na desoxigenação dos produtos finais do craqueamento. Nota-se que os produtos do craqueamento catalítico possuem índice de acidez consideravelmente menores que aquele determinado para o produto do craqueamento térmico (Tabela 5). Tal evidência também pode ser observada ao se analisar comparativamente a integração das bandas de absorvância correspondentes ao estiramento da ligação C=O no espectro de infravermelho dos produtos obtidos para cada um dos testes realizados (Figura 13). De fato, a redução da área da banda em 1715 cm^{-1} está diretamente relacionada à redução de espécies ácidas (ácidos carboxílicos) presentes no produto final. Os valores obtidos para o índice de acidez associados à quantidade de água formada em cada um dos testes sugere que a atividade catalítica dos sólidos em estudo se faz presente durante a segunda etapa do processo de craqueamento do óleo, ou seja, os catalisadores têm influência direta sobre a degradação dos ácidos carboxílicos formados durante a primeira etapa. Como já sugerido na

literatura, a água constitui um produto da rota de descarboxilação (veja discussão no item 1.2 do capítulo 1).^{5, 6}

Tabela 5 - Quantidade de água formada, índice de acidez (IA) e integração relativa da banda C=O no infravermelho para os produtos obtidos.

<i>Catalisador</i>	<i>Água (g)</i>	<i>IA (mg KOH/g óleo)</i>	<i>Integração (C=O)</i>
Ti/Al-400	3,5	75,53	0,00
Ti/Al-800	2,0	88,04	0,25
Zr/Al-400	3,0	85,94	0,08
Zr/Al-800	2,5	92,07	0,21
Ti/Zr/Al-400	3,0	83,84	0,06
Ti/Zr/Al-800	2,5	84,98	0,10
térmico	1,0	112,64	1,00

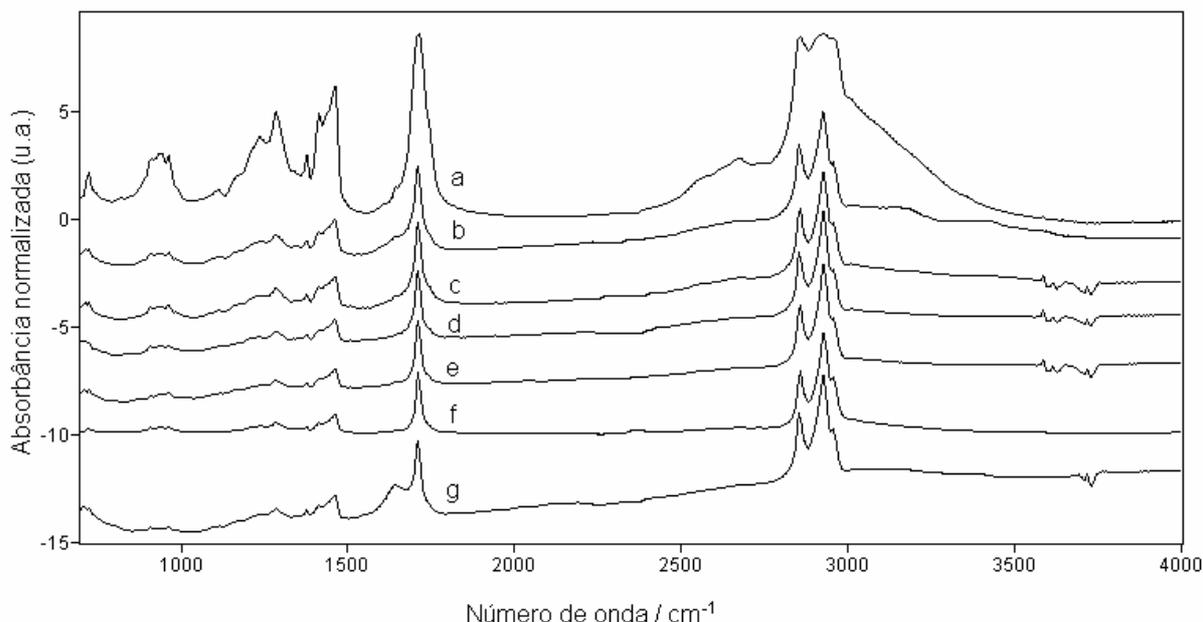


Figura 13 - Espectros de FT-IR dos produtos de craqueamento térmico (a) e catalítico (b-g). b = Ti/Al-800, c = Zr/Al-800, d = Ti/Zr/Al-800, e = Zr/Al-400, f = Ti/Zr/Al-400 e g = Ti/Al-400.

Os espectros de FT-IR foram normalizados com referência à banda de deformação axial da ligação C-H em 2850 cm^{-1} . Os picos em 1715 cm^{-1} e na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} confirmam, respectivamente, a presença de grupos carbonila (C=O) e carbonos sp^3 (CH_2 e CH_3). Os valores de integração (C=O) apresentados na Tabela 5 correspondem a uma comparação dos valores reais, na qual ao maior valor foi atribuído o número 1,00 e ao menor valor foi atribuído o número 0,00; todos os outros valores foram distribuídos relativamente a esses valores.

Dentre os catalisadores estudados, aquele que possui a maior atividade para a desoxigenação dos produtos é o Ti/Al-400, visto os produtos obtidos com o uso deste possuírem o menor índice de acidez, a maior quantidade de água formada e a menor integração relativa da banda C=O no infravermelho. Todos os outros sólidos apresentaram atividades semelhantes tendo em vista os resultados obtidos; tal proximidade de valores dificultou a determinação de uma ordem de atividade. É notório que os produtos dos testes catalíticos são consideravelmente menos ácidos que aqueles do craqueamento térmico (teste realizado na ausência de catalisadores).

A Tabela 6 revela que os testes realizados com quantidades diferentes de catalisadores mostraram uma sensível diminuição do índice de acidez com o aumento da quantidade de sólido empregada. A mesma tendência foi observada para a massa de água obtida (Tabelas 4 e 6). A partir de tais informações confirma-se que a quantidade de sólido empregada está intimamente relacionada com a desoxigenação dos produtos, mais precisamente com o processo de descarbonilação dos ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário.

Tabela 6 - Quantidade de água formada e índice de acidez (IA) para testes com diferentes quantidades do sólido Zr/Al-800.

<i>Massa Empregada</i>	<i>Água (g)</i>	<i>IA (mg KOH/g óleo)</i>
0,5 g	2,0	92,53
1,0 g	2,5	92,07
1,5 g	3,0	80,15

Os resultados das análises por cromatografia gasosa permitiram a identificação da composição dos produtos de cada teste e a quantificação de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, cetenos, entre outros. A Tabela 7 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados para cada um dos experimentos realizados.

Tabela 7 - Composição dos produtos obtidos para cada um dos testes realizados.

Catalisadores	Hidrocarbonetos	Compostos Oxigenados
Ti/Al-400	79,9 %	20,1 %
Ti/Al-800	69,7 %	30,3 %
Zr/Al-400	70,9 %	29,1 %
Zr/Al-800 (0,5 g)	63,8 %	36,2 %
Zr/Al-800	64,1 %	35,9 %
Zr/Al-800 (1,5 g)	69,4 %	30,6 %
Ti/Zr/Al-400	65,5 %	34,4 %
Ti/Zr/Al-800	68,6 %	31,4 %
térmico	62,7 %	37,7 %

A partir dos dados contidos na Tabela 7 percebe-se a mesma tendência já comentada até o momento; o produto obtido para o craqueamento com o sólido Ti/Al-400 é o mais rico em hidrocarbonetos (79,9 %), ao passo que o produto mais rico em compostos oxigenados é aquele obtido para o craqueamento térmico (37,7 %). Os craqueamentos com os sólidos Zr/Al-800 e Ti/Zr/Al-400 apresentaram produtos com elevados teores em compostos oxigenados (35,9 e 34,4 % respectivamente), comparável ao craqueamento térmico. Todos os outros sólidos testados apresentaram produtos com composição semelhante, aproximadamente 70 % em hidrocarbonetos. Esses resultados reforçam as evidências de que o catalisador com maior atividade para a desoxigenação dos produtos é o Ti/Al-400 e que todos os outros sólidos apresentaram atividades semelhantes, com algumas diferenças que não devem ser consideradas como significativas diante da proximidade dos resultados obtidos.

Na distribuição das frações de destilação encontrada na Tabela 8 observa-se uma similaridade pronunciada entre os valores obtidos para cada faixa de temperatura de destilação, com uma variação máxima de 5 % entre as frações que destilam acima de 200 °C. Tais resultados sugerem que a quebra das cadeias dos triacilglicerídeos craqueados se deu de maneira semelhante em todos os casos, originando uma composição de produtos na mistura final, independentemente do sólido empregado na reação. De fato, reações de quebra de ligações C-C, ciclização ou aromatização não ocorreram de maneira significativa em nenhum dos testes;

portanto, pode-se afirmar que os sólidos em estudo não possuem atividade catalítica para essas reações.

Tabela 8 - Resultados da destilação do craqueado obtido para os diversos testes em % de massa.

Catalisadores	< 80 °C	80-140 °C	140-200 °C	>200 °C
Ti/Al-400	3	6	10	81
Ti/Al-800	2	6	8	84
Zr/Al-400	2	6	8	84
Zr/Al-800 (0,5 g)	3	4	6	87
Zr/Al-800	2	5	7	86
Zr/Al-800 (1,5 g)	2	5	7	86
Ti/Zr/Al-400	2	7	9	82
Ti/Zr/Al-800	2	6	8	84
térmico	1	6	7	86

A Tabela 9 apresenta características físico-químicas dos produtos analisados, utilizadas na especificação de combustíveis segundo as normas internacionais (ASTM- D1298, ASTM-D613, ASTM-D189 e ASTM-D445).

Tabela 9 - Propriedades físico-químicas dos produtos obtidos do craqueamento do óleo de soja em presença dos diversos sólidos testados.

Catalisadores	Índice de cetano	Densidade (20 °C) kg/m³	Viscosidade (cSt)	Resíduo de Carbono (% massa)
Ti/Al-400	41,06022	860,9	3,9021	0,89
Ti/Al-800	40,85552	866,6	4,6506	0,86
Zr/Al-400	40,49838	867,2	4,6724	1,06
Zr/Al-800 (0,5 g)	36,40257	876,9	6,4804	1,09
Zr/Al-800 (1,0 g)	37,65542	871,7	5,9577	1,08
Zr/Al-800 (1,5 g)	38,31465	873,2	8,9899	1,17
Ti/Zr/Al-400	40,48449	861,6	4,1243	0,69
Ti/Zr/Al-800	40,24906	869,0	4,8328	0,71
térmico	37,08444	884,9	5,7266	0,89
Portaria ANP 310 / 2001	42 (mínimo)	820 - 880	2,5 - 5,5	0,25 (máximo)

Os valores de densidade e viscosidade determinados para o craqueado térmico ($884,9 \text{ kg/m}^3$ e $5,7266 \text{ cSt}$ respectivamente – Tabela 9) encontram-se fora da especificação para o óleo diesel vigente no Brasil. Já os valores dessas duas propriedades físico-químicas determinados para os produtos do craqueamento catalítico do óleo de soja variam entre $860,9$ e $871,7 \text{ kg/m}^3$ para a densidade e entre $3,9021$ e $5,9577 \text{ cSt}$ para a viscosidade. No caso da densidade, observa-se uma plena concordância com a faixa de valores permitida pela Portaria ANP 310 de 2001, ao passo que para a viscosidade apenas uma das amostras Zr/Al-800 situa-se fora da faixa permitida. O índice de cetano calculado para todas as amostras forneceu valores próximos àquele prescrito pela norma correspondente ($45,0$) com exceção do craqueado térmico e com Zr/Al-800, cujos valores ($37,1$ e $37,7$ respectivamente) ficaram bastante abaixo do valor especificado. Os valores fora da norma podem ser melhorados com uma destilação dos produtos, de forma a isolar uma fração com propriedades mais próximas do diesel, como descrito na literatura.¹²

Após a realização de todos os testes com os sólidos sintetizados procedeu-se a uma série de reações com o intuito de se obter informações sobre a estabilidade dos mesmos. Para tal escolheu-se o sólido Ti/Zr/Al-800 e realizou-se um experimento de craqueamento, nas mesmas condições já descritas. O sólido foi recuperado dos resíduos e reativado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas em atmosfera de O_2 e, em seguida, reutilizado em uma nova reação de craqueamento de óleo de soja. Esse procedimento foi repetido por três vezes e o índice de acidez dos produtos líquidos obtidos em cada um dos ensaios foi determinado (Figura 14).

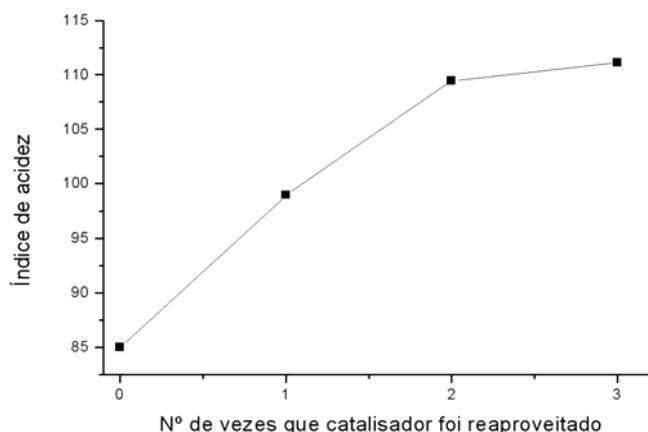


Figura 14 - Índice de acidez dos produtos de craqueamento obtidos com a reutilização do sólido Ti/Zr/Al-800.

Observa-se um rápido aumento no índice de acidez dos produtos com a reutilização do sólido Ti/Zr/Al-800. Em apenas três ciclos de utilização, atinge-se um valor de índice de acidez igual a 111,11, ou seja, bastante próximo daquele determinado para o craqueamento térmico (I.A. = 112,64 – Tabela 5). Nota-se ainda que com dois ciclos, o índice de acidez já atinge um valor elevado (I.A. = 109,45).

A perda de atividade por parte do sólido, a cada ciclo, se deve, provavelmente, à perda de sítios ativos durante a reação e a subsequente ativação a 400 °C. O tratamento prolongado a elevadas temperaturas para a remoção dos resíduos adsorvidos pode eliminar sítios ácidos de Bronsted da superfície do sólido e mudanças estruturais por degradação do carbonato remanescente da síntese podem indisponibilizar sítios ácidos de Lewis, resultando em uma perda gradativa da atividade.

3.4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados das análises realizadas com os produtos obtidos para o craqueamento de óleo de soja em presença dos sólidos sintetizados, pode-se concluir que nenhum dos sólidos em questão apresenta atividade catalítica relevante em reações de aromatização, ciclização e rompimento de ligações C-C. De fato, a distribuição da massa de produtos destilados evidencia a não existência de diferenças significantes entre os testes catalíticos e térmico, ou seja, a quebra das cadeias do óleo se dá de maneira semelhante na presença e na ausência dos sólidos e não são observadas reações secundárias.

As demais análises feitas com os produtos das reações revelam que todos os catalisadores se mostraram eficientes na desoxigenação do produto final da reação. Tal fato pôde ser evidenciado a partir da constatação de uma redução apreciável do índice de acidez do produto final obtido em cada um dos testes. Como discutido anteriormente, os valores da massa de água formada e da integração da banda C=O também indicam diminuição da acidez dos produtos. Os resultados ainda indicam uma ação semelhante entre os catalisadores testados na desoxigenação dos produtos, indicando (pelo aumento da quantidade de água formada) que o processo da descarbonilação é favorecido como rota de degradação de ácidos carboxílicos.

O catalisador com maior atividade foi o sólido Ti/Al-400; fato evidente nas medidas do índice de acidez e FT-IR. Algumas propriedades físico-químicas, como

densidade e viscosidade, dos combustíveis produzidos encontram-se, de uma maneira geral, dentro dos valores permitidos pelas normas vigentes no Brasil. Os dados em discordância com a norma poderiam ser corrigidos por meio de uma prévia destilação dos produtos (aproveitando-se apenas frações condensadas acima de 140 °C); tal estratégia é utilizada na produção de biodiesel por craqueamento.¹²

Os catalisadores sintetizados e testados perdem rapidamente sua atividade na desoxigenação dos produtos do craqueamento quando reutilizados após processo de reativação a 400 °C durante 4 horas.

CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho foram sintetizados e testados novos sólidos com ações catalíticas sobre o processo de craqueamento de triacilglicerídeos, mais especificamente, do óleo de soja. A síntese, por coprecipitação, de óxidos mistos contendo átomos metálicos de alumínio, titânio e zircônio, em diferentes proporções, deu origem a sólidos de baixa área superficial, com diferentes quantidades de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted e uma estrutura não muito cristalina, mas ainda assim semelhante à da gama-alumina. A presença de carbonato remanescente da síntese, identificada por FT-Raman foi provavelmente um dos principais contribuintes para o elevado grau de amorficidade dos óxidos sintetizados. Os espectros de FT-Raman também evidenciaram a não formação de fases características da titânia e da zircônia, indicando que os átomos de Ti e Zr encontram-se inseridos na rede da gama-alumina.

Esses sólidos, quando utilizados em quantidades catalíticas (1 % em massa) no craqueamento do óleo de soja, apresentaram resultados surpreendentes quanto ao tempo de reação e principalmente quanto à redução da acidez final dos produtos orgânicos condensados (determinada pelo índice de acidez – ASTM D-465-9). Um estudo um pouco mais aprofundado do mecanismo de degradação térmica de triacilglicerídeos e do balanço de massa das reações realizadas revela que os sólidos testados tiveram influência definitiva sobre o processo de craqueamento secundário, no qual os ácidos carboxílicos se decompõem dando origem a alcanos e CO₂ ou alcenos, CO e água.

O elevado número de sítios ácidos de Bronsted do sólido Ti/Al-400, em relação aos outros, pode explicar sua maior atividade para a desoxigenação dos produtos do craqueamento do óleo de soja. A interação de moléculas de ácidos carboxílicos com sítios ácidos de Bronsted e de Lewis desloca a densidade eletrônica da molécula na direção do grupo acila, enfraquecendo a ligação C-O e, conseqüentemente, facilitando o seu rompimento a elevadas temperaturas (~ 400 °C).

A reutilização dos sólidos após várias reações provou que a atividade catalítica dos mesmos quanto à diminuição da acidez cai significativamente logo após o segundo ciclo de reações consecutivas, o que revela uma baixa estabilidade desses óxidos para o uso em reatores de operação contínua.

Os testes de certificação de combustíveis realizados nesse trabalho mostraram que, exceto por algumas propriedades, o bio-óleo produzido com o

auxílio desses sólidos encontra-se dentro das especificações regulamentadas pela Portaria ANP 310 de 2001. A correção das características não especificadas pode ser feita por uma simples destilação do produto antes do seu uso como combustível. Para tanto, pode ser dada seqüência ao trabalho por meio de testes dos sólidos em reatores ou sistemas que acoplem um processo de destilação aos produtos obtidos, com a finalidade de se produzir um combustível com características semelhantes às do óleo diesel de petróleo, de acordo com as normas brasileiras para combustíveis (Portaria ANP 310 de 2001).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ma, F.; Hanna, M.A., *Bioresource Technol.* **1999**, *70*, 1.
2. Shay, E.G., *Biomass Bioenergy* **1993**, *4*, 227.
3. Parente, E.J. de S. *Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado*. Tecbio, Fortaleza-CE, 2003.
4. Chang, C.; Wan, S. *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 1543.
5. Gusmão, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Fretty, R. *Catalysis Today* **1989**, *5*, 533.
6. Vonghia, E.; Boocock, D. G. B.; Konar, S. K.; Leung, A. *Energy and Fuels* **1995**, *9*, 1090.
7. Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N. *Fuel Process. Technol.* **1997**, *51*, 101.
8. Gonzalez, W. A.; Nunes, P. P.; Ferreira, M. S.; Martins, E. P.; Reguera, F. M.; Pastura, N. M. R. *3º Enc. Energ. Meio Rural*, Campinas-SP, Brazil, 2000.
9. Kloprogge, J. T. ; Duong, L. V. ; Frost, R. L. *Environ. Geol.* **2005**, *47*, 967.
10. Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *Anal. Appl. Pyrolysis*, submitted.
11. Faria, E. A.; Leles, M. I. G.; Ionashiro, M.; Zuppa, T. O.; Filho, N. R. A. *Eclética Química* **2002**, *27*, 1.
12. Lima, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 987.
13. Ribeiro, R. A. M.; Santos, A. L. F.; Quirino, R. L.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *Anal. Appl. Pyrolysis*, submitted.
14. Adebajo, A. O.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N. *Energy and Fuels* **2005**, *19*, 1735.
15. Alencar, J. W.; Alves, P. B.; Craveiro, A. A. *J. Agric. Food Chem.* **1983**, *31*, 1268.
16. Fabbri, D.; Baravelli, V.; Chiavari, G.; Prati, S. *J. Chromat.* **2005**, *1100*, 218.
17. Yue, C.; Watkinson, A. P. ; Lucas, J. P.; Chung, K. H. *Fuel* **2004**, *83*, 1651.
18. Demirbas, M. F.; Balat, M. *Energ. Conv. and Management* **2006**, *47*, 2371.
19. Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N. *Energy and Fuels* **1996**, *10*, 1150.
20. Landis, P. S.; Craver, R. H.; Barton, D. E. *J. Agric. Food Chem.* **1992**, *40*, 456.
21. Nawar, W. W. *J. Agric. Food Chem.* **1969**, *17*, 18.
22. Sharma, R. K.; Bakhshi, N. N. *Can. J. Chem. Eng.* **1991**, *5*, 1071.
23. Katikaneni, S. P. R.; Adjaye, J. D.; Bakhshi, N. N. *Energy and Fuels* **1995**, *9*, 599.
24. Dandik, L.; Aksoy, H. A.; Erdem-Senatalar, A. *Energy and Fuels* **1998**, *12*, 1148.
25. Santos, F. R.; Ferreira, J. C. N.; Costa, S. R. R. *Química Nova* **1998**, *5*, 560.
26. Ooi, Y.; Zakaria, R.; Mohamed, A. R.; Bhatia, S. *Energy and Fuels* **2005**, *3*, 736.
27. Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Guinhos, F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *Anal. Appl. Pyrolysis*, submitted.
28. Reguera, F. M.; Araujo, L. R. R.; Picardo, M. C.; Bello, F. O.; Scofield, C. F.; Pastura, N. M. R.; Gonzalez, W. A. *Mat. Res.* **2004**, *7*, 343.
29. Konar, S. K.; Boocock, D. G. B.; Mao, V.; Liu, J. *Fuel* **1994**, *5*, 642.
30. Macêdo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Tavares, A. P.; Alves, M. B.; Zara, L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *J. Braz. Chem. Soc.*, in the press.
31. Ciola, R. *Fundamentos da Catálise* 1ª edição, Ed. Moderna, São Paulo-SP, Brasil, 1981, ch 3.

-
32. Emeis, C. A. *J. Catalysis* **1993**, *141*, 347.
 33. Voll, D.; Angerer, P.; Beran, A.; Schneider, H.; *Vibrational Spectroscopy* **2002**, *30*, 237.
 34. Wu, W.; Jiang, Q. *Materials Letters* **2006**, *60*, 2791.
 35. Kovanda, F.; Grygar, T.; Dornicak, V.; Rojka, T.; Bezdicka, P.; Jirátová, K. *Appl. Clay Sci.* **2005**, *28*, 121.
 36. Huang, H.; Young, N.; Williams, B. P.; Taylor, S. H.; Hutchings, G. *Catalysis Letters* **2005**, *104*, 17.
 37. Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catalysis* **2002**, *211*, 1.
 38. Xie, W.; Peng, H.; Chen, L. *Appl. Catalysis A: General* **2006**, *300*, 67.
 39. Kitiyanan, A.; Sakulkaemareuthai, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. *Composites Sci. Tech.* **2006**, *66*, 1259.
 40. Li, W.; Li, S.; Zhang, M.; Tao, K. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006**, *272*, 189.
 41. Ali, A. B.; Awaleh, M. O.; Leblanc, M.; Smiri, L. S.; Maisonneuve, V.; Houlbert, S. *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 661.
 42. Yoon, J.; Jang, S.; Vittal, R.; Lee, J.; Kim, K. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **2006**, *180*, 184.
 43. Dhage, S. R.; Choube, V. D.; Samuel, V.; Ravi, V. *Materials Letters* **2004**, *58*, 2310.
 44. Xin, X.; Lü, Z.; Huang, X.; Sha, X.; Zhang, Y.; Su, W. *Mat. Res. Bul.* **2006**, *41*, 1319.
 45. Velu, S.; Gangwal, S. K. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 803.

TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos em Revistas Indexadas

- Oliveira, E.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S. *Thermochimica Acta*, aceito para publicação (2006).
- Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. submetido para publicação (2005).
- Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Guinhos, F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. submetido para publicação (2006).
- Quirino, R. L.; Ribeiro, R. A. M.; Santos, A. L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. submetido para publicação (2006).
- Quirino, R. L.; Daher, L.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. em fase de redação (2006).

Resumos em Congressos

- Oliveira, E.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S. (...aceito 2006).
- Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. III *Simpósio Ibero-americano de Catálise* (aceito 2006).
- Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Guinhos, F.; Cardoso, E. V.; Ribeiro, E. B.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *96th American Oil Chemists' Society Annual Meeting*, 2005, Salt Lake City. Abstracts, 2005. p. 60.
- Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Ribeiro, E. B.; Guinhos, F.; Abreu, F. R.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *I Congresso Internacional de Bioenergia*, 2004, Campo Grande. Anais do I Congresso Internacional de Bioenergia, 2004.

Trabalhos em Congressos

- Quirino, R. L. ; Peres, A. C.; Tavares, A. P.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *I Workshop de Pós-Graduação em Química do Centro-Oeste; I Encontro Regional do Distrito Federal da SBQ*, 2006, Brasília.
- Quirino, R. L.; Ribeiro, R. A. M.; Santos, A. L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *I workshop de Pós-Graduação em Química do Centro Oeste; I Encontro Regional do Distrito Federal da SBQ*, 2006, Brasília.

-
- Quirino, R. L.; Ribeiro, R. A. M.; Santos, A. L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. 29^a *Reunião Anual da SBQ*, 2006, Águas de Lindóia-SP, Brasil.
 - Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Ribeiro, E. B.; Guinhos, F.; Abreu, F. R.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *I Congresso Internacional de Bioenergia*, 2004, Campo Grande-MS, Brasil.

ANEXOS: 1-12: Espectros de infravermelho para os sólidos puros (1, 3, 5, 7, 9 e 11) e tratados com piridina (2, 4, 6, 8, 10 e 12).

