



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E
BIOLÓGICA
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**HIDROISOMERIZAÇÃO DE n -PARAFINAS DE CADEIA LONGA
CATALISADA POR METAIS PLATÍNICOS DEPOSITADOS EM
SILICOALUMINOFOSFATOS PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RUANA DOMINGOS BRANDÃO

Orientador: Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2015

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E
BIOLÓGICA
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**HIDROISOMERIZAÇÃO DE n-PARAFINAS DE CADEIA LONGA
CATALISADA POR METAIS PLATÍNICOS DEPOSITADOS EM
SILICOALUMINOFOSFATOS PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS**

*Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Tecnologias Química e
Biológica como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em
Tecnologias Química e Biológica.*

RUANA DOMINGOS BRANDÃO

Orientador: Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2015

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Ruana Domingos Brandão**, matrícula nº **13/0092134**, intitulada ***“Hidroisomerização de n-parafinas de cadeia longa catalisada por metais platínicos depositados em silicoaluminofosfatos para produção de biocombustíveis”***, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 16 de julho de 2015.

Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Profa. Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa
Membro Titular (UFMG/MG)

Prof. Dr. José Alves Dias
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Júlio Lemos de Macedo
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 16 de julho de 2015.

*“A ciência, meu rapaz, é feita de erros, mas de erros benéficos, pois
conduzem pouco a pouco à verdade.”
(Jules Verne)*

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que
ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”
(Arthur Schopenhauer)*

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida e por todas as bênçãos que me concedeu para que eu pudesse realizar este, e todos os demais, objetivos da minha vida. Ainda em primeiro lugar, agradeço a meus amados pais, Delson e Vera, que, em sua humildade me ensinaram, principalmente através de seus exemplos, o caráter, a força, a determinação e honestidade que devemos levar na busca de cada conquista. Agradeço por cuidarem de mim sempre com tanto amor e dedicação em cada momento da minha vida e por sempre acreditarem em minha capacidade! E agradeço também aos meus irmãos, Regina e Pedro, por serem os amigos de toda uma vida, por sempre me fazerem rir e por sempre estarem ao meu lado!

Agradeço ao meu noivo e melhor amigo, Alisson, por todo o amor e carinho dedicados, por me ouvir, por compreender minhas ausências, por me apoiar sempre, por me incentivar sempre ao melhor, por me aconselhar, por me ajudar e por sempre cuidar de mim! Agradeço por estar ao meu lado em tudo que faço e agradeço por escolher compartilhar sua vida comigo e por ser a grande exceção da minha vida!

Agradeço muito às minhas amigas Bárbara, Camila e Priscila por ouvirem incansavelmente minhas lamúrias sobre os problemas ao longo do trabalho... Por me ajudarem até nas minhas apresentações, com suas, tão valiosas, arguições! Por serem sempre minhas grandes amigas e companheiras de todas as horas.

Agradeço em especial ao meu admirável professor orientador, Marcos Juliano, por sempre estar disponível para nos ajudar em todas as etapas do trabalho, por nos ensinar a excelência necessária para se tornar verdadeiros “mestres”, por compartilhar sem reservas seus exímios conhecimentos e por ser um verdadeiro líder, que trabalha lado a lado com seus alunos. Agradeço por ser, verdadeiramente, um grande orientador! Ao professor Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez pela orientação e disponibilização de toda a infraestrutura laboratorial sem a qual a realização do presente trabalho não seria possível e por toda a contribuição prestada ao longo deste projeto. À Petrobras que, na pessoa do engenheiro Jefferson Roberto Gomes, gentilmente nos cedeu o catalisador utilizado nas reações de hidroxidação.

Agradeço ao amigo e grande parceiro de projeto, Antônio, “ou Tony”, que vivenciou cada uma das (muitas) dificuldades deste trabalho, sempre disposto a ajudar e sempre com uma história (ou nova expressão mineira) para descontrair as árduas horas de trabalho! Agradeço por compartilhar as filas no RU, as reações infundáveis, agradeço pelas aulas de mecânica na manipulação dos tantos cilindros de gás, válvulas, chaves, parafusos, etc. E agradeço muito pela sincera amizade formada ao longo desta caminhada.

Agradeço também à outra grande parceira neste projeto, Silvia, por me ajudar sempre em todas as etapas do projeto com tanta prestatividade, por compartilhar tantas horas de trabalho, seja no laboratório ou na usina, nas longas horas de reações e calcinações, sempre compartilhando seus conhecimentos e experiência com sua leveza e bom humor. E agradeço, ainda, aos demais colegas de projeto Daniel, Letícia e Emanoela por todas as contribuições prestadas neste trabalho.

Agradeço aos colegas de laboratório, Miague e Anderson, Betânia, Ana Caroline, Elton, DVD, Marcelão, Guilherme, Arilson, Vinícius, Bia, Hélvia, Vianney, Gleison, Ellen pela amizade, por sempre ajudarem prontamente, pelo acolhimento no laboratório. Agradeço ainda aos professores Fábio, Sarah, Gesley, Zeca, Silvia, Júlio, Grace e Rafael pela ajuda prestada ao longo do trabalho, por dividirem prontamente seus conhecimentos de diversas formas, contribuindo para o enriquecimento deste trabalho.

Agradeço ao pessoal do Instituto Federal de Goiás, Campus Formosa, do qual faço parte do quadro de servidores técnicos-administrativos, pela compreensão prestada ao longo deste trabalho, me permitindo executar todas as etapas do projeto em concomitância com a atuação enquanto servidora deste Campus. Agradeço em especial à minha colega de trabalho e amiga, Nayara, por dividir em paralelo comigo esta jornada dupla de servidoras e mestrandas, por toda compreensão e ajuda prestadas, por toda palavra de força e incentivo!

Por fim, agradeço ao meu “anjinho” de pêlo, Peter, por ficar me esperando na porta sempre que saia de casa para as longas jornadas na UnB, por dar, literalmente, pulos de alegria ao me ver chegar, alegrando prontamente meu dia, por mais exaustivo que pudesse ter sido, por ficar enroladinho nos meus pés pelas longas horas de estudo na escrivaninha.

Resumo

Este trabalho envolve o estudo da hidroisomerização de n-parafinas de cadeias longas, visando a que este processo seja aplicado na obtenção de biocombustíveis parafínicos com composição e características físico-químicas similares às dos combustíveis fósseis. A princípio, foram utilizados os compostos modelo dodecano, octadecano e ácido dodecanoico a fim de estabelecer os parâmetros reacionais mais eficientes para posterior aplicação destes em produtos da hidroximetilação (HDO) de óleos vegetais (óleos de coco e de soja). Para tanto, foram utilizados catalisadores bifuncionais de Pd e Pt, depositados em suportes zeolíticos do tipo silicoaluminofosfatos, SAPO-11 e SAPO-5. Os catalisadores foram caracterizados por adsorção/dessorção de N₂, difração de raios X, termodessorção de piridina e quimissorção de H₂. Foram testados diferentes métodos de deposição metálica para a preparação dos catalisadores (impregnação via úmida e via seca), diferentes temperaturas (325, 350, 375 e 400 °C) e tempos de reação (3 h e 8 h). Todos os testes catalíticos foram procedidos com pressão inicial de 30 bar de H₂ e com 5% (m/v) de catalisadores. Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa; quantitativamente por meio de detector de ionização em chama (GC-FID), e, qualitativamente, por meio de detector de espectrômetro de massas (GC-MS). Por fim, os produtos provindos das reações com maior êxito foram caracterizados quanto à massa específica, viscosidade cinemática e calorimetria exploratória diferencial (DSC), sendo comparados com amostras de combustíveis comerciais. Os catalisadores preparados a partir do sal orgânico Pd(OAc)₂ não apresentaram boa dispersão do metal e o suporte SAPO-5 apresentou problemas estruturais. O catalisador Pt/SAPO-11, preparado por impregnação via úmida a partir do PtCl₄, apresentou melhor atividade e foi utilizado, portanto, nos testes de avaliação dos parâmetros reacionais. O craqueamento, principal reação concorrente à isomerização, deve ser cuidadosamente controlado de forma que os produtos permaneçam na faixa carbônica de interesse. De modo geral, a isomerização foi bem sucedida, sendo que as reações realizadas a 350°C, por 8h, propiciaram melhor conversão em isômeros e uma baixa taxa de craqueamento. Os resultados gerados mostram que os óleos vegetais e a metodologia testados possuem elevado potencial para a utilização na preparação de biocombustíveis parafínicos.

Abstract

This work concerns a study about the hydroisomerization of long chain n-paraffins, so that the process could be applied in the preparation of biofuels with paraffinic composition and physico-chemical characteristics similar to those of fossil fuels. Firstly, the reaction parameters were evaluated using dodecane, octadecane and lauric acid as model compounds. Subsequently, the hydroisomerization of samples generated by the hydrodeoxygenation of vegetable oils (coconut and soybean oils) were carried out. The tests were performed using a bifunctional catalysts consisting in Pd or Pt deposited on zeolitic supports of the type silicoaluminophosphates, SAPO-11 and SAPO-5. The catalysts were characterized by N₂ adsorption/desorption, X-ray diffraction, pyridine thermodesorption and H₂ chemisorption. The catalyst were prepared using two different methods for metal deposition (wet and dry impregnation), with a metal loading of 5% (w/v). Different reaction temperatures (325, 350, 375 and 400 °C) and reaction times (3 h and 8 h) were tested. The catalytic tests were performed applying an initial pressure of 30 bar of H₂. The obtained products were analyzed by gas chromatography: quantitatively using a flame ionization detector (GC-FID) and qualitatively using a mass spectrometer detector (GC-MS). Finally, the products of the most successful reactions were characterized through differential scanning calorimetry (DSC) and the determination of the density and kinematic viscosity. The results were compared to those obtained for samples of commercial fuels. The catalysts prepared from the organic salt Pd(OAc)₂ showed poor metal dispersion and the support SAPO-5 showed structural problems. The Pt/SAPO-11 prepared by wet impregnation using a solution of PtCl₄ showed better activity and it was used in the evaluation of the reaction parameters. The cracking is the main reaction competing with isomerization and it must be carefully controlled so that the products remain in the carbonic range of interest. In general, the isomerization reactions were successful. The reaction proceeded at 350 ° C for 8 h showed better conversion into isomers and a low yield for cracking products. The results show that the employed methodology has a high potential for converting vegetable oils into paraffinic biofuels.

Sumário

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO.....	1
1.2. OBJETIVOS.....	2
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS.....	4
2.1.1. PETRÓLEO	4
2.1.1.1. Motor Diesel x Motor Ciclo-Otto.....	9
2.1.1.2. Parâmetros de Avaliação de Óleos Combustíveis.....	10
2.1.1.3. Octanagem X Cetanagem	12
2.2. BIOCOMBUSTÍVEIS.....	14
2.2.1. COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS TIPOS DE BIOMASSA EMPREGADOS NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	15
2.2.1.1. Derivados Lignocelulósicos	15
2.2.1.2. Óleos e Gorduras (OG's).....	17
2.2.2. PRINCIPAIS ROTAS EMPREGADAS ATUALMENTE PARA A CONVERSÃO DE BIOMASSA EM COMBUSTÍVEIS.....	21
2.2.2.1. Produção de Etanol	22
2.2.2.2. Produção de Ésteres de Ácidos Graxos – EAG (biodiesel).....	23
2.2.2.3. Produção de Bio-óleo	25
2.2.3. A DESOXIGENAÇÃO DE DERIVADOS DE ÓLEOS E GORDURAS.....	26
2.3. ISOMERIZAÇÃO DE n-PARAFINAS	29
2.3.1. CATALISADORES E MECANISMOS DE HIDROISOMERIZAÇÃO	31
2.4. ZEÓLITAS.....	32
2.4.1. ZEÓLITAS DO TIPO SILICOALUMINOFOSFATOS (SAPO's).....	36
2.4.1.1. SAPO-11	37
2.4.1.2. SAPO-5	39

2.5. CRAQUEAMENTO	40
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA.....	42
3.1. MATERIAIS.....	42
3.1.1. REAGENTES.....	42
3.1.2. CATALISADORES.....	42
3.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	42
3.2.1. ATIVAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS DO SUPORTE PELO MÉTODO DA TROCA-IÔNICA.....	42
3.2.2. PROCESSO DE CALCINAÇÃO	43
3.2.3. IMPREGNAÇÃO DOS METAIS NOS SUPORTES ZEOLÍTICOS	44
3.2.3.1. Impregnação via Seca (IVS) – Sem interação com o suporte	45
3.2.3.2. Impregnação via Úmida (IVU) – Com interação com o suporte.....	45
3.2.4. REDUÇÃO DOS CATALISADORES	46
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	47
3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	47
3.3.2. ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂	47
3.3.3. TERMODESORÇÃO (TPD) DE PIRIDINA	48
3.3.4. QUIMISSORÇÃO DE H ₂	49
3.4. REAÇÕES DE HIDROISOMERIZAÇÃO.....	52
3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	54
3.6. REAÇÕES DE HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO)	56
3.6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE DESOXIGENAÇÃO.....	56
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	58
4.1.1. ANÁLISE DE ESTRUTURA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	58
4.1.1.1. SAPO-11	58
4.1.1.2. SAPO-5	60

4.1.2. ANÁLISES DE ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DE POROS POR ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N ₂	61
4.1.3. ANÁLISE DA ACIDEZ DOS SUPORTES POR MEIO DE TERMODESORÇÃO DE PIRIDINA.....	63
4.1.3.1. SAPO-11	63
4.1.3.2. SAPO-5	64
4.1.4. ANÁLISE DA DISPERSÃO METÁLICA POR QUIMISSORÇÃO DE H ₂ ...	65
4.2. VARIAÇÃO DA PRESSÃO DURANTE AS REAÇÕES.....	67
4.3. REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO COM COMPOSTOS MODELO	68
4.3.1. REAÇÃO DO DODECANO SEM ADIÇÃO DE CATALISADOR	69
4.3.2. REAÇÃO COM DODECANO NA PRESENÇA DO SUPORTE SAPO-11	73
4.3.3. TESTES REACIONAIS DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS PREPARADOS COM SAL ORGÂNICO DE PALÁDIO UTILIZANDO DODECANO	77
4.3.4. EFEITOS DAS VARIAÇÕES DE TEMPO E TEMPERATURA NA ISOMERIZAÇÃO, UTILIZANDO DODECANO E CATALISADOR BIFUNCIONAL DE Pt/SAPO-11.	79
4.3.5. REAÇÃO COM OCTADECANO A 350 °C POR 8 h	82
4.3.6. EFEITOS DO SUPORTE DO CATALISADOR BIFUNCIONAL NAS REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO	83
4.3.7. TESTE REACIONAL COM DODECANO ACIDIFICADO COM ÁCIDO DODECANOICO (LÁURICO)	87
4.3.8. TESTE REACIONAL DE HIDRODESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO DODECANOICO (LÁURICO) UTILIZANDO Pt/SAPO-11.....	88
4.3.9. TESTE REACIONAL DE ISOMERIZAÇÃO DO PRODUTO DA HDO DO ÁCIDO DODECANOICO (LÁURICO)	90
4.4. REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS DESOXIGENADOS.....	91
4.4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA HDO DOS ÓLEOS VEGETAIS.....	92

4.4.2. REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO DO ÓLEO DE COCO DESOXIGENADO	94
4.4.3. REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO DO PRODUTO HDO DO ÓLEO DE SOJA	96
4.5. ANÁLISES DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS MODIFICADAS PELA ISOMERIZAÇÃO	99
4.5.1. PONTO DE CONGELAMENTO.....	99
4.5.2. MASSA ESPECÍFICA (DENSIDADE) E VISCOSIDADE CINEMÁTICA .	101
4.5.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS OBTIDOS E O QUEROSENE DE AVIAÇÃO COMERCIAL.....	102
4.5.4. COMPARAÇÃO DAS FAIXAS DE CADEIAS CARBÔNICAS ENTRE OS PRODUTOS OBTIDOS E COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS COMERCIAIS	104
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	107
5.1. CONCLUSÕES	107
5.2. PERSPECTIVAS DO TRABALHO	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

Índice de Figuras

Figura 1 – Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos normais.....	5
Figura 2 – Exemplos de hidrocarbonetos insaturados.....	5
Figura 3 – Exemplos de hidrocarbonetos naftênicos.....	5
Figura 4 - Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos.	6
Figura 5 – Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos ramificados.	6
Figura 6 - Esquema simplificado de torre de destilação fracionada de petróleo. ⁵	6
Figura 7 – Comparação entre exemplos de n-alcenos típicos nas faixas de cadeia da gasolina (a), do querosene (b) e do diesel (c).	7
Figura 8 – Esquema ilustrativo do funcionamento de um motor diesel de quatro tempos.	9
Figura 9 - Esquema ilustrativo do funcionamento de um motor de Ciclo-Otto à gasolina.....	10
Figura 10 - Correlação entre valores de octanagem (RON) e cadeia carbônica em hidrocarbonetos. (Adaptado de Ghosh et al.) ¹¹	13
Figura 11 - Correlação entre número de cetano e cadeias carbônicas em hidrocarbonetos. (Adaptado de Smolenskii et al.) ¹³	14
Figura 12 - Organização da Biomassa Lignocelulósica. (Adaptado de Santos et al.) ²²	16
Figura 13 - Representação da cadeia linear da celulose, formada de unidades consecutivas de celobiose. ²²	16
Figura 14 - Estruturas químicas representativas da hemicelulose (a) e da lignina(b). ²⁰	16
Figura 15 - Exemplo de triacilglicerídeo formado pela esterificação de uma molécula de glicerol com os ácidos esteárico (saturado), oleico (uma insaturação) e linoleico (duas insaturações).....	18
Figura 16 – Exemplos de moléculas de ácidos graxos saturados constituintes de óleos e gorduras: a) palmítico, com 16 carbonos; b) esteárico, com 18 carbonos....	18
Figura 17 – Estruturas e pontos de fusão de ácidos graxos C18.	19
Figura 18 - Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações. ²⁷	22
Figura 19 - Etapas da produção de etanol de primeira (a) e segunda (b) gerações. ²³	23
Figura 20 - Produção brasileira de biodiesel em m ³ (valores acumulados até Out/2014). ³⁰	24

Figura 21 – Esquema representativo da alcoólise de óleos e/ou gorduras onde "R" representa a cadeia hidrocarbônica de um ácido graxo e R ₁ , o radical alquila do álcool utilizado como agente da transesterificação.	24
Figura 22 - Esquema da conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos por meio de HDT. R, R' e R'' são grupos alquila que podem ser iguais ou diferentes; os valores de <i>l</i> , <i>m</i> e <i>n</i> dependem da biomassa de origem, sendo que <i>m</i> varia entre 0 e 3.(Adaptado de Gong et al.) ³⁹	27
Figura 23 - Rotas para desoxigenação catalítica de derivados de biomassa a hidrocarbonetos. (Adaptado de Senol et al.) ⁴²	28
Figura 24 - Estrutura dos catalisadores de MoS ₂ . (Adaptado de Chorkendorff et al.) ⁴⁴	28
Figura 25. Unidade básica da estrutura das zeólitas.....	33
Figura 26 – Modelos propostos para sítios de Brønsted-Lorry em zeólitas.....	33
Figura 27 - Estruturas secundárias de zeólitas. ⁵⁹	34
Figura 28 – Exemplos de estruturas zeolíticas: NON, FAU e MEP, respectivamente. ⁵⁹	34
Figura 29 - Tipos de seletividade de forma observadas em peneiras moleculares. (Adaptado de Guisnet et al.) ⁵⁶	35
Figura 30 - Balanceamento de cargas nas redes cristalinas dos a) aluminossilicatos e dos b) silicoaluminofosfatos. (Adaptado de Santos et al.) ¹⁰	36
Figura 31 - Estrutura da rede (a) e dos canais (b) da zeólita do tipo AEL. ⁵⁹	37
Figura 32 - Representação dos anéis constituintes dos poros de zeólitas do tipo AEL, medida em Å. ⁵⁹	38
Figura 33 - Modo de conexão dos anéis na zeólita AEL. ⁵⁹	38
Figura 34 - Diâmetros cinéticos de isômeros do hexano: (a) n-hexano, (b) 2-metilpentano, (c) 2,3-dimetilbutano e (d) 2,2- dimetilbutano. As estruturas otimizadas foram geradas utilizando ChemBio3D Ultra (Cambridge-Soft). ⁵³	39
Figura 35 - Estrutura da rede (a) e dos canais (b) da zeólita do tipo AFI. ⁵⁹	39
Figura 36 - Representação dos anéis constituintes dos poros de zeólitas do tipo AFI, medida em Å. ⁵⁹	40
Figura 37 - Modo de conexão dos anéis na zeólita AFI. ⁵⁹	40
Figura 38 - Procedimento de calcinação dos suportes zeolíticos.	44
Figura 39 - Razão de calcinação/redução dos catalisadores.	46

Figura 40 - Esquema do sistema de adsorção gasosa simultânea. Onde A – reservatório com Piridina, B – conexões, C – forno tubular, D – tubo de vidro com amostras e E - recipiente com HCl 0,1 mol.L ⁻¹	48
Figura 41 - Perfil dos picos referentes ao H ₂ para as injeções dos pulsos da mistura H ₂ /Argônio durante análises de quimissorção.....	50
Figura 42 - Imagens do reator, onde a) manômetro, b) válvula de entrada e saída de gás, c) sistema de resfriamento, d) sistema de circulação de água, e) entrada do termopar, f) corpo do reator e g) resistência.	52
Figura 43 - DRX da zeólita do tipo AEL (ALPO-11) segundo a compilação da Collection of Simulated XRD Power Patterns for Zeolites. ⁸²	58
Figura 44 - Comparação de espectros de DRX da zeólita da SAPO-11 extraído da literatura (A) ⁵¹ e da SAPO-11 utilizada neste trabalho (B).	59
Figura 45 - Difratogramas referentes ao suporte SAPO-11 calcinado (cor preta), e dos catalisadores Pd/SAPO-11 (cor vermelha) e Pt/SAPO-11 (cor verde) ambos calcinados e reduzidos.	60
Figura 46 - DRX da zeólita do tipo AFI (ALPO-5) segundo a compilação da Collection of Simulated XRD Power Patterns for Zeolites. ⁸²	60
Figura 47 - DRX da zeólita SAPO-5 extraído da literatura (A) ¹⁰ e da SAPO-5 utilizada neste trabalho (B).....	61
Figura 48 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos suportes SAPO-5 (quadrado) e SAPO-11 (círculo). Os símbolos fechados correspondem à adsorção; os abertos, à dessorção.	62
Figura 49 – Curvas TG do suporte SAPO-11 (a) apenas calcinado e (b) submetido previamente ao procedimento de troca iônica. As curvas identificadas com o número 1 são das amostras após a adsorção de piridina e as identificadas com o número 2, das amostras sem adsorção de piridina.	64
Figura 50 - Pulsos obtidos da análise de quimissorção de H ₂ do catalisador Pd/SAPO-11 preparado por impregnação via úmida.	66
Figura 51 - Pulsos obtidos da análise de quimissorção de H ₂ do catalisador Pt/SAPO-11 preparado por impregnação via úmida.	66
Figura 52 - Perfil da pressão x temperatura nos procedimentos de redução do catalisador (•) e da reação com C12 a 350°C (▪).....	67
Figura 53 - GC-MS do produto da reação do dodecano em ausência de catalisador (350 °C, 3 h).....	69

Figura 54 - Região relativa aos compostos <C12 do Cromatograma (GC-MS) do produto da reação do dodecano em ausência de catalisador a 350 °C por 3 h (em escala ampliada).	70
Figura 55 - GC-MS do produto da reação do dodecano na presença do suporte SAPO-11. (350 °C, 3 h)	74
Figura 56 - Região correspondente aos compostos iso-C12 para o cromatograma (GC-MS) do produto da reação do dodecano na presença do suporte SAPO-11 (350 °C, 3 h).	74
Figura 57 - Cromatogramas GC-MS referentes às reações de isomerização do dodecano, a 350 °C, por 3 h catalisada por (a) SAPO-11, (b) Pd/SAPO-11 IVS, (c) Pd/SAPO-11 IVU e (d) Pt/SAPO-11 IVU.	78
Figura 58 - Cromatogramas GC-FID das reações realizadas com o dodecano catalisadas por Pt/SAPO-11, nas condições: 350 ° C, 3 h; 375 ° C, 3 h; 325 ° C, 8 h; 350 ° C, 8 h e 375 ° C, 8 h.	80
Figura 59 - Comparação da taxa de isômeros formados em função dos parâmetros tempo e temperatura.	81
Figura 60 - Comparação da taxa de craqueamento em função dos parâmetros tempo e temperatura.	81
Figura 61 - Cromatograma GC-MS do produto da reação do C18, a 350°C, por 8H, com Pt/SAPO-11.	82
Figura 62 - Regiões dos picos referentes aos isômeros bi e monorramificados dos produtos das reações com dodecano e catalisador Pt/SAPO-11. a) a 350°C, por 3 h; b) a 375°C, por 3 h; c) 350°C por 8 h e d) a 375°C, por 8 h.....	84
Figura 63 - Regiões dos picos referentes aos isômeros bi e monorramificados do produto da reação com octadecano e catalisador Pt/SAPO-11.	84
Figura 64 - Seletividade de forma na isomerização do n-C18 sobre o catalisador Pt/SAPO-11. a) produção de isômeros monorramificados a partir do n-alcano; b) reação de deslocamento do grupo metil em isômeros monorramificados; c) supressão da formação de multirramificações; d) formação de isômeros multirramificados na superfície externa do catalisador; e) craqueamento de isoalcanos multirramificaos na superfície externa do catalisador. (Adaptado de Gong et al.) ⁵¹	85
Figura 65 - Cromatograma GC-FID do produto da reação do C12, a 350°C, por 8H, com Pt/SAPO-5.	86

Figura 66 - Cromatograma GC-FID do produto da reação do C18, a 350°C, por 8H, com Pt/SAPO-5.....	86
Figura 67 - Cromatograma comparativo de GC-MS do produto da isomerização do C12 (em vermelho) e do C12 acidificado (em preto), ambas as reações a 350°C, por 8H, com Pt/SAPO-11.	88
Figura 68 - Espectros FTIR do (a) ácido dodecanoico puro e dos produtos das reações de hidrodessoxigenação catalisadas por (b) Pt/SAPO-11 e por (c) NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	89
Figura 69 - Espectro FTIR do produto HDO do ácido dodecanoico.	90
Figura 70 - Cromatograma de GC-MS do produto da reação do ácido láurico desoxigenado, a 350°C, por 8H, com Pt/SAPO-11.	91
Figura 71 - Espectros FTIR dos produtos HDO dos óleos de coco e de soja.....	93
Figura 72 - Cromatograma GC-FID do produto obtido da hidrodessoxigenação do óleo de coco, catalisada por NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃ (340°C, 6h).....	93
Figura 73 - Cromatograma GC-FID do produto obtido da hidrodessoxigenação do óleo de soja, catalisada por NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃ (340°C, 6h).....	94
Figura 74 - Cromatogramas GC-FID dos produtos das reações de isomerização do óleo de coco desoxigenado, a 350°C (a) e 400 °C (b) por 8h catalisada por Pt/SAPO-11.	95
Figura 75 - Cromatogramas GC-FID dos produtos das reações de isomerização do óleo de soja desoxigenado, a 350°C (a) e 400 °C (b) por 8h catalisada por Pt/SAPO-11.	98
Figura 76 - Curvas de DSC referentes aos produtos antes e após a isomerização, do dodecano (a) e do octadecano (b).	100
Figura 77 - Curvas DSC referentes aos produtos antes e após a isomerização, do produto HDO do óleo de coco (a) e do produto HDO do óleo de soja (b).	100
Figura 78 - Curvas DSC referentes a amostra de querosene comercial e aos produtos antes e após a isomerização, do produto HDO do óleo de coco isomerizado a 350 e a 400°C.	104
Figura 79 - Cromatogramas GC-FID da (a) produto HDO do óleo de coco, isomerizado (350 °C, 8h) e (b) amostra de querosene de aviação comercial.	105
Figura 80 - Cromatogramas GC-FID da (a) produto HDO do óleo de soja, isomerizado (400 °C, 8h) e (b) amostra de diesel comercial.....	106

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos do óleo de soja (Adaptado de Neto e Rossi). ²⁴	17
Tabela 2 - Composição em ácidos graxos do óleo de coco. (Adaptado de Graboski e McCormick) ²⁵	17
Tabela 3 - Ácidos graxos encontrados nos óleos e gorduras em geral.	19
Tabela 4 - Rendimentos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise. (Adaptado de Bridgwater e Huber et al.) ^{18,33}	25
Tabela 5 - Constantes Físicas do Hexano e de seus Isômeros. (Adaptado de Solomons et al.) ⁴⁸	29
Tabela 6 - Alguns itens da especificação da gasolina segundo a ANP (2011).	30
Tabela 7 - Propriedades texturais dos suportes utilizados.....	62
Tabela 8 - Quantificação dos sítios ácidos presentes no suporte SAPO-11 calcinado, submetido ou não ao procedimento prévio de troca-iônica com amônia.....	64
Tabela 9 - Quantificação dos sítios ácidos presentes no suporte SAPO-5 após a troca-iônica com amônia.	65
Tabela 10 - Valores de conversão total e rendimento em isômeros e craqueados das reações com C12 a 325°C, 350°C e 375°C e variação de tempo reacional de 3h e 8h.	81
Tabela 11 - Quantidades relativas dos compostos formados da reação C18, a 350°C, por 8h, com Pt/SAPO-11.....	82
Tabela 12 - Quantidades relativas de isômeros mono e birramificados do C12, em função dos parâmetros reacionais adotados.....	84
Tabela 13 - Quantidades relativas dos compostos formados das reações com C12 e com C18, a 350°C, por 8h, com Pt/SAPO-5.....	86
Tabela 14 - Índices de acidez dos produtos desoxigenados dos óleos de coco e de soja.....	92
Tabela 15 - Quantidades relativas de n-alcanos (n-Cx) e isoalcanos (iso-Cx) obtidos da isomerização do óleo de coco, a 350°C, por 8h, com catalisador de Pt/SAPO-11.	95
Tabela 16 - Quantidades relativas de alcanos (nCx) e isoalcanos (isoCx) obtidos da reação do óleo de coco, a 400°C, por 8h, com catalisador de Pt/SAPO-11.....	96

Tabela 17 - Quantidades relativas de n-alcanos (n-Cx) e isoalcanos (iso-Cx) obtidos da reação do óleo de soja, a 350°C, por 8h, com catalisador de Pt/SAPO-11.....	98
Tabela 18 - Quantidades relativas de n-alcanos (n-Cx) e isoalcanos (iso-Cx) obtidos da reação do óleo de soja, a 400°C, por 8h, com catalisador de Pt/SAPO-11.....	98
Tabela 19 - Valores verificados de densidade e viscosidade cinemática dos produtos HDO dos óleos vegetais antes e após isomerizações a 350 °C e 400 °C.....	102
Tabela 20 - Parâmetros extraídos da Resolução nº63 da ANP de regulamentação da qualidade para querosenes alternativos. ⁹⁰	103

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

AEL - *Aluminophosphate Eleven*

AFI - *Aluminophosphate Five*

ALPO – Aluminofosfato

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BET – Método Brunauer, Emmet e Teller

CEN - *European Committee for Standardization*

DRX - Difração de Raios X

DSC – *Diferencial Scanning Calorimeter* (Calorimetria Exploratória Diferencial)

EAG - Ésteres de Ácidos Graxos

FAU - Faujasita

FID – *Flame Ionization Detector* (Detector de Ionização em Chama)

FTIR - *Fourier Transform Infrared* (Infravermelho com Transformada de Fourier)

GC – *Gas Chromatography* (Cromatografia Gasosa)

HDO - Hidrodesoxigenação

HDT – Hidrotratamento

IAD - Índice de Octano

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IVS – Impregnação via Seca

IVU – Impregnação via Úmida

IZA - *International Zeolite Association*

MON - *Motor Octane Number*

MOR – Modernita

MS – *Mass Spectrometry* (Espectrômetro de Massas)

NC – Número de Cetano

NiMoS₂-Al₂O₃ – Catalisador sulfetado de níquel e molibdênio suportados em alumina

OG – Óleos e Gorduras

PC – Ponto de Congelamento

Pd(OAc)₂ – Acetato de paládio (II)

PMQC - Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis

PtCl₄ – Tetracloreto de platina (IV)

RON - *Research Octane Number*

SAPO – Silicoaluminofosfato

SBU - *Secondary Building Units* (Unidades Secundárias de Construção)

SIP - Iso-parafinas Sintetizadas

SPK-HEFA - Querosene Parafínico Sintetizado por Ácidos Graxos e Ésteres Hidroprocessados

TG – Termogravimetria

TPD – Termodesorção ou Dessorção a Temperatura Programada

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Atualmente, a principal fonte de energia utilizada no mundo ainda é o petróleo. Entretanto, vários fatores vêm incentivando a busca por alternativas energéticas como: a especulação acerca dos preços do petróleo, os acessos cada vez mais remotos das novas reservas descobertas e os efeitos ambientais advindos de sua utilização. Nesse contexto, o emprego de derivados da biomassa na produção de combustíveis assume especial interesse, pois se trata de uma matéria-prima renovável cujo emprego minimiza impactos ambientais da emissão de carbono. Além disso, os combustíveis derivados da biomassa apresentam reduzidos teores de nitrogênio e enxofre, formadores dos gases responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida.

Os biocombustíveis mais empregados atualmente são o etanol e o biodiesel, que podem ser usados isoladamente ou em blends com os combustíveis derivados do petróleo (gasolina e diesel, respectivamente). Entretanto, esses compostos são constituídos por moléculas oxigenadas e, por esse motivo, algumas de suas propriedades químicas e físico-químicas diferem substancialmente daquelas verificadas para os derivados de petróleo, o que gera desafios no que diz respeito a seu armazenamento, distribuição e uso. Além disso, há ainda a necessidade de pesquisas no campo do desenvolvimento de biocombustíveis substituintes aos demais combustíveis fósseis, como o querosene de aviação.

Um biocombustível ideal deveria ser formado basicamente por compostos parafínicos (hidrocarbonetos) e, dessa forma, apresentar propriedades químicas e físico-químicas similares aos derivados de petróleo. Visto que o elevado teor de oxigênio é uma característica intrínseca da biomassa, logo, torna-se evidente a conveniência da remoção desse oxigênio durante o processo de conversão da matéria-prima em biocombustível. Assim, o produto obtido pode ser utilizado sem perda de eficiência e incompatibilidade de infraestrutura dos motores atuais. É válido destacar a especial importância deste conceito quando se trata da bioquerosene de aviação, visto os riscos intrínsecos desse setor de transporte.

As oleaginosas consistem em uma importante fonte de biomassa para a produção de biocombustíveis. Os óleos extraídos são compostos principalmente por triglicerídeos que fornecem ácidos graxos com longas cadeias carbônicas. Uma vez desoxigenados, estes ácidos são convertidos em hidrocarbonetos lineares de cadeias simples. Para que possam ser utilizados como combustíveis, estas cadeias deverão ser isomerizadas (ramificadas), de modo a obter-se misturas com propriedades físico-químicas mais próximas às dos combustíveis fósseis utilizados atualmente. Como exemplos dessas propriedades pode-se citar: octanagem, viscosidade, ponto de fulgor e de congelamento, etc. O hidrotratamento (HDT) tem-se mostrado um método efetivo para conseguir esse intento. Nele, a desoxigenação do derivado de biomassa é realizada por meio de tratamento térmico, sob pressão de H_2 (g), em presença de um catalisador.

A isomerização de n-alcenos de cadeias leves já é consolidada na indústria na produção de gasolinas com maiores índices de octanagem, utilizando catalisadores heterogêneos bifuncionais. Entretanto, a isomerização de n-alcenos de cadeia longa ($>C_{10}$) sem que haja pronunciado craqueamento ainda é um desafio, visto que a isomerização necessita de temperaturas relativamente altas para acontecer.

1.2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de procedimentos que permitam a isomerização de hidrocarbonetos de cadeia longa, com um controle do craqueamento das cadeias, visando à obtenção de produtos com características químicas e físico-químicas similares às dos combustíveis fósseis consolidados no mercado atualmente.

Para atingir esse objetivo principal, foram delineados alguns objetivos secundários, conforme abaixo descrito:

- a) testar as atividades de catalisadores bifuncionais constituídos por diferentes metais platínicos (Pd e Pt) depositados sobre diferentes suportes silicoaluminofosfatados (SAPO-5 e SAPO-11);
- b) testar a viabilidade da utilização de sais orgânicos no procedimento de deposição dos metais platínicos sobre a superfície dos suportes;

- c) testar diferentes condições reacionais visando a aperfeiçoar o processo de isomerização utilizando compostos modelo (dodecano e octadecano);
- d) testar a capacidade desidrogenante do catalisador de melhor atividade de isomerização, na tentativa de obter os produtos finais por meio de apenas uma etapa;
- e) caracterizar quimicamente os produtos obtidos, visando a compreender as reações ocorridas;
- f) ajustar as condições definidas nos estudos com compostos modelo para as reações com diferentes produtos de reações de desoxigenação de óleos e gorduras vegetais;
- g) caracterizar quimicamente os produtos obtidos a partir das reações dos produtos de óleos e gorduras vegetais desoxigenados, visando identificar modificações necessárias para a obtenção de combustíveis líquidos com propriedades físico-químicas semelhantes às dos derivados de petróleo.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Os combustíveis fósseis são aqueles que se originaram de animais, vegetais e microrganismos fossilizados há milhares de anos e que sofreram transformações complexas. Acredita-se que o petróleo, por exemplo, tenha se originado de microrganismos aquáticos/marinhos e o carvão mineral, de antigas plantas. Existem três grandes derivações de combustíveis fósseis: gás natural, carvão e petróleo.¹

O gás natural é mais leve que o ar, sendo constituído majoritariamente por metano. Este gás é altamente inflamável e encontra-se em reservatórios subterrâneos perto do petróleo.¹ A queima do gás natural é menos poluente que a do petróleo e do carvão devido a sua maior razão atômica H/C, o que resulta em uma menor emissão de CO₂ por unidade de energia gerada. Trata-se de importante fonte de geração de energia para a indústria ou no setor de transporte, além de ser largamente empregado como insumo industrial.²

O carvão consiste em uma substância de aparência escura e rígida, semelhante a uma pedra. Os principais elementos de sua composição são o carbono e o hidrogênio, além de quantidades menores de oxigênio e enxofre. Por meio da exploração mineira são extraídas as principais variedades de carvão mineral, como linhito, antracito e hulha. O carvão é, entre os três tipos de combustíveis citados, o mais abundante e, ao mesmo tempo, o mais poluente. Ele produz mais CO₂ do que petróleo, para igual conteúdo energético, e emite quantidades significativas de outros poluentes do ar, em especial os óxidos de nitrogênio e de enxofre, além de cinzas.^{1,2}

2.1.1. PETRÓLEO

A palavra petróleo vem do latim, *petrus*, “pedra” e *oleum*, “óleo, extraído das rochas”. Quando extraído no campo de produção, é chamado “óleo cru”, sendo constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, e contendo também proporções menores de contaminantes (enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais).³

O petróleo pode ser classificado com base em sua composição. Os tipos de hidrocarbonetos predominantes no petróleo cru são parafínicos, possuindo em menor quantidade hidrocarbonetos olefínicos, aromáticos e naftênicos.^{1,3} No processo de refino do petróleo, são realizados tratamentos visando a aumentar a proporção de compostos parafínicos ramificados, o que contribui para a qualidade dos combustíveis^{3,4}. As figuras abaixo exemplificam cada classe de hidrocarbonetos presentes no petróleo, juntamente com suas denominações:

- **n-Parafínicos (ou n-alcanos):** hidrocarbonetos de cadeias retilíneas contendo apenas ligações simples entre os átomos de carbono.

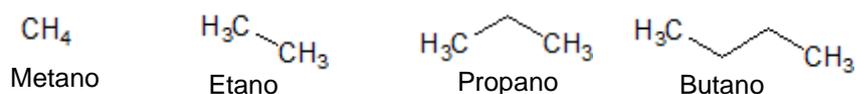


Figura 1 – Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos normais.

- **Olefínicos (ou alcenos):** hidrocarbonetos que apresentam pelo menos uma ligação dupla.

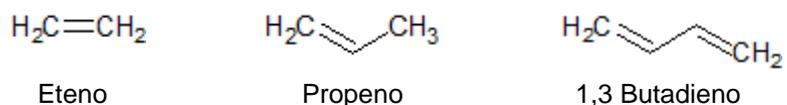


Figura 2 – Exemplos de hidrocarbonetos insaturados.

- **Naftênicos (ou ciclo-alcanos):** hidrocarbonetos de cadeias fechadas, contendo apenas ligações simples entre os átomos de carbono.



Figura 3 – Exemplos de hidrocarbonetos naftênicos.

- **Aromáticos:** principalmente os hidrocarbonetos que contêm o chamado núcleo benzênico, além de pequenas quantidades de compostos heteroaromáticos, tais como pirrol e furano.



Figura 4 - Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos.

- Hidrocarbonetos parafínicos ramificados:** hidrocarbonetos parafínicos que apresentam ramificação em um ou mais carbonos da cadeia. São denominados isoparafinas ou isoalcanos, sendo isômeros constitucionais dos alcanos normais.

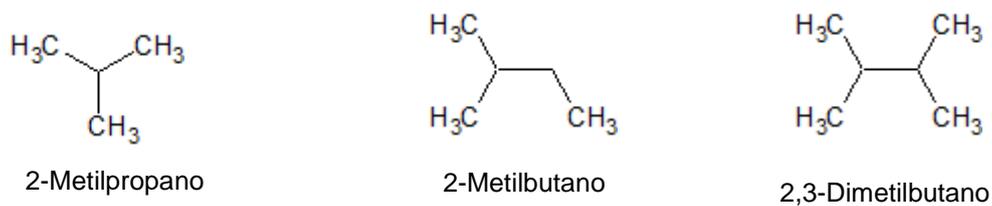


Figura 5 – Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos ramificados.

A primeira etapa do refino do petróleo é a destilação fracionada, que se baseia na diferença das faixas de temperaturas em que ocorre a ebulição das frações do petróleo. A Figura 6 ilustra simplificada esta operação, mostrando as faixas de temperatura referentes aos compostos destilados. Embora haja influência também do formato da cadeia carbônica, de maneira geral, quanto maior o número de átomos de carbono de um hidrocarboneto, mais elevado seu ponto de ebulição. Os principais combustíveis obtidos da destilação do petróleo são o gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene, óleo diesel, óleo combustível.

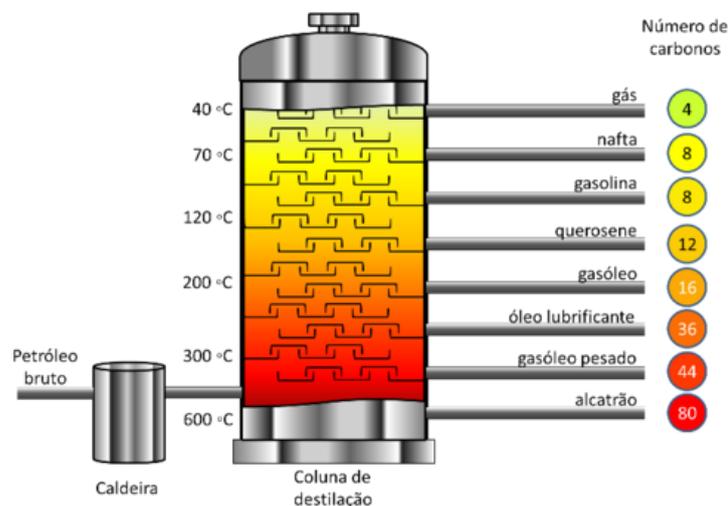


Figura 6 - Esquema simplificado de torre de destilação fracionada de petróleo.⁵

O GLP é constituído principalmente por compostos C3 e C4 é composto pelas frações de petróleo que, a 1 bar de pressão, vaporizam à temperatura ambiente e, sendo assim, precisam ser mantidas sob pressão para ficarem líquidas. A gasolina é formada principalmente por hidrocarbonetos na faixa de C4 a C12, os quais entram em ebulição entre 30 e 215 °C. O querosene, por sua vez, é constituído principalmente por hidrocarbonetos na faixa de C10 a C14, os quais entram em ebulição entre 170 e 270 °C. Já o óleo diesel é formado principalmente por hidrocarbonetos na faixa de C12 a C20, fração que entra em ebulição entre 180 °C e 380 °C. Finalmente, o óleo combustível (também chamado óleo residual) é a parte remanescente da destilação das frações do petróleo, é formado por moléculas mais pesadas e que entram em ebulição entre 340 e 650 °C.^{1,3}

Vale ressaltar que um hidrocarboneto cujo ponto de ebulição é de 200 °C, por exemplo, pode estar presente na gasolina, no querosene e no diesel, porém em proporções diferentes, já que o mais importante é a média das características da mistura de hidrocarbonetos.

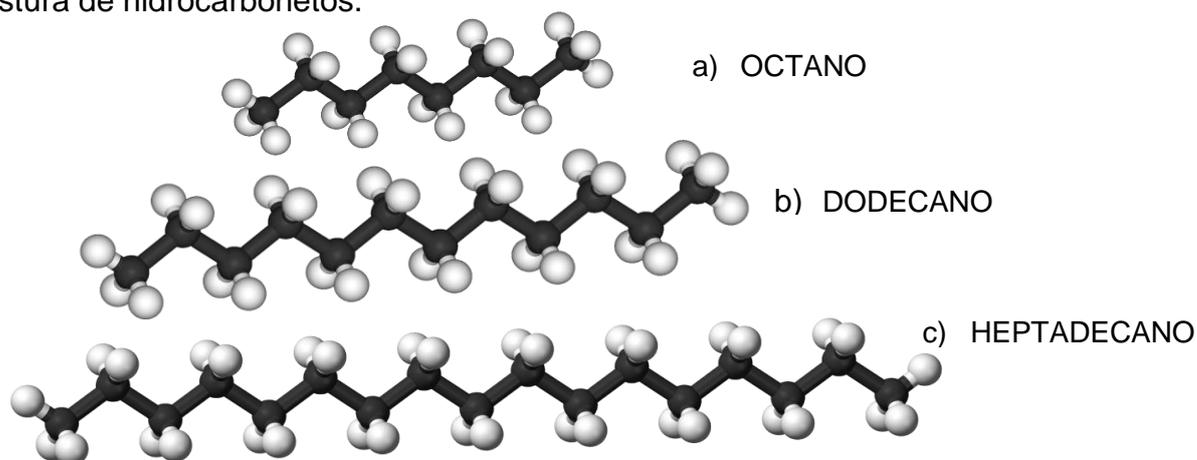


Figura 7 – Comparação entre exemplos de n-alcenos típicos nas faixas de cadeia da gasolina (a), do querosene (b) e do diesel (c).

A Figura 7 representa n-alcenos (octano, dodecano e heptadecano) cujas faixas de cadeia carbônicas estão associadas aos combustíveis gasolina, querosene e diesel, respectivamente.

Além de separar as frações do petróleo, as refinarias modernas realizam a chamada “Reforma do Petróleo”, que consiste em um processo de modificação química das estruturas hidrocarbônicas visando à obtenção de produtos de maior interesse comercial, principalmente a gasolina de alta octanagem. Existem basicamente dois tipos de processos: (i) a conversão de frações mais pesadas em

frações mais leves, por meio do craqueamento, térmico ou termocatalítico, denominada “*Cracking*”; (ii) a conversão termocatalítica de cadeias parafínicas normais em cadeias ramificadas, aromáticas ou olefínicas, denominada “*Reforming*”, visando a otimizar as características físico-químicas da mistura de acordo com a aplicação comercial a que se destina. Os catalisadores mais empregados nesses processos são de platina e rênio depositados sobre um suporte, como a alumina ou sílica-alumina.⁴

A reforma simplesmente térmica já foi quase totalmente substituída pela reforma termocatalítica devido ao melhor rendimento e seletividade dos produtos obtidos. A melhoria de octanagem advém, principalmente, do craqueamento das parafinas pesadas, formando parafinas e olefinas mais leves. Somente cerca de 80% da carga, em volume, são recuperados como gasolina, pois as reações produzem substancial quantidade de gases.^{4,6}

Na reforma catalítica as reações incluem rearranjos moleculares, bem como, ruptura de moléculas. Dependendo do catalisador utilizado e das condições de operação, as seguintes reações ocorrem:

- as parafinas de cadeia normal sofrem rearranjos para formar seus isômeros de cadeia ramificada;
- as parafinas pesadas são hidrocraqueadas para formar parafinas mais leves;
- as parafinas pesadas sofrem ciclização para formar compostos naftênicos;
- os compostos naftênicos perdem hidrogênio para transformarem-se em compostos aromáticos;

Durante as conversões citadas, o hidrogênio liberado é reciclado por meio de uma unidade de reforma. Ele pode ser utilizado, por exemplo, no processo de hidrodessulfurização, em que ele reage com os compostos de enxofre para formar gás sulfídrico que é facilmente removido. Também, esse hidrogênio pode ser empregado para reduzir a formação de coque sobre catalisadores.⁷

A qualidade do combustível é relativa ao motor no qual será utilizado, pois cada tipo de sistema exigirá características distintas do combustível para um bom funcionamento. Dessa forma, faz-se necessário a compreensão do funcionamento

de cada tipo de motor para que seja feita uma avaliação adequada dos parâmetros de qualidade de cada combustível.

2.1.1.1. Motor Diesel x Motor Ciclo-Otto

O motor a diesel ou motor de ignição por compressão é um motor de combustão interna patenteado pelo engenheiro alemão Rudolf Diesel (1858-1913), em que a queima do combustível se faz pelo aumento da temperatura provocado pela compressão da mistura inflamável. Este motor funciona em quatro tempos, que são responsáveis pela aspiração, compressão e combustão do combustível, e pela descarga dos gases produzidos. Na Figura 8 tem-se um esquema do funcionamento de um motor de quatro tempos. No primeiro tempo o ar é injetado no cilindro, no segundo tempo há a compressão do ar pelo pistão, um pouco antes do ponto de compressão máxima o combustível é injetado e finalmente, o calor inflama a mistura que expande e impele o pistão para baixo.

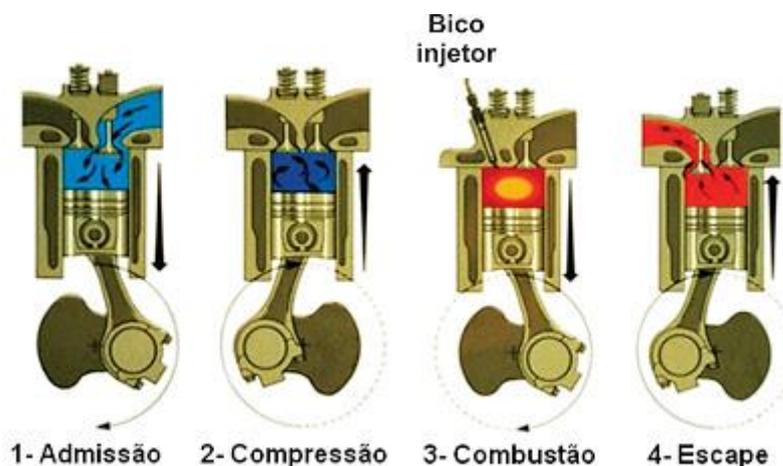


Figura 8 – Esquema ilustrativo do funcionamento de um motor diesel de quatro tempos.

O combustível mais adequado para ser utilizado neste tipo de motor é aquele que apresenta temperaturas de ebulição entre 250 e 350 °C, intervalo em que está o óleo diesel.

No motor de Ciclo Otto, o combustível é misturado com o ar no sistema de admissão, formando uma mistura homogênea que, após ser comprimida, entra em combustão pela ação de uma descarga elétrica. Uma chama se desenvolve desde o foco inicial criado e se propaga através do cilindro até as paredes da câmara de combustão. Ao atingir as paredes, a chama se extingue, tanto pela transferência de

calor para as paredes como pela extinção das espécies químicas ativas, este procedimento é ilustrado na Figura 9.

Um fenômeno indesejável neste tipo de motores é a ignição espontânea de frações de mistura ar-combustível antes que a frente de chama possa alcançá-la e propagar-se através da mesma.⁸

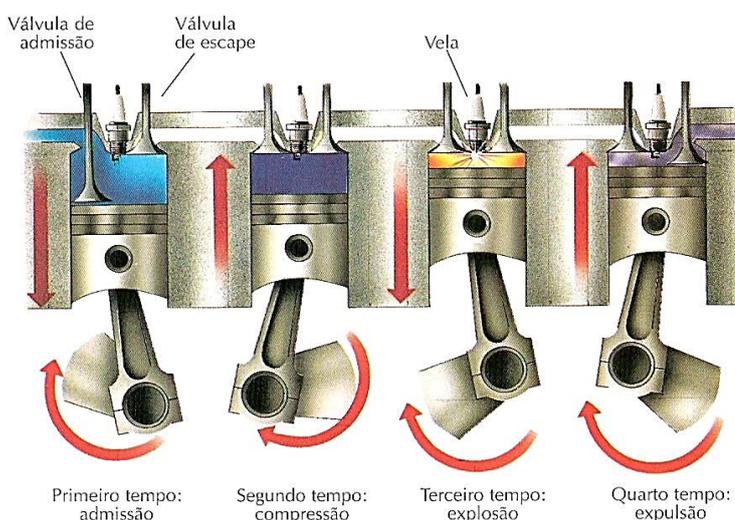


Figura 9 - Esquema ilustrativo do funcionamento de um motor de Ciclo-Otto à gasolina.

2.1.1.2. Parâmetros de Avaliação de Óleos Combustíveis

O controle da qualidade dos combustíveis automotores comercializados no país é realizado pela ANP por meio do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), de acordo com a Resolução ANP Nº 8 de 9.2.2011 - DOU 10.2.2011⁹. O objetivo do PMQC é avaliar e mapear os problemas de não-conformidades direcionando as ações de fiscalização. Existem importantes parâmetros de avaliação da qualidade dos combustíveis, cujas faixas ideais variam de acordo com a aplicação do combustível, o tipo de motor em que será empregado e as condições climáticas às quais serão submetidos.

Entre os principais parâmetros, destacam-se o índice de cetano e a octanagem que, devido a sua relevância no presente trabalho, serão tratados separadamente na Seção 2.1.1.3. Além deles, pode-se citar também:

- **Faixa de destilação** – Avaliação da volatilidade do combustível. Os diversos pontos de destilação especificados visam atender as diferentes condições de operação dos motores. Influencia o rendimento do combustível e a segurança de

uso; importante para a partida do motor e para a fase de aquecimento; além disso, a presença de componentes de elevada temperatura de ebulição afeta o grau de formação de coque.

- **Massa Específica (Densidade)** - Verificação da relação entre a massa de combustível e o seu volume. Valores de massa específica abaixo do especificado podem favorecer a perda de potência do motor e o aumento do consumo de combustível.

- **Calor de combustão** - É a variação de entalpia (quantidade de calor liberada) pela queima de um mol de substância. Este parâmetro está associado ao poder calorífico, que é definido como a quantidade de energia interna contida no combustível, sendo que quanto mais alto for o poder calorífico, maior será a energia contida no material.

- **Ponto de fulgor** - Verificação da inflamabilidade do combustível. Indicativo da presença de componentes voláteis e inflamáveis; é a medida da tendência de formação de uma mistura inflamável com o ar.

- **Viscosidade** - Verificação da resistência do fluido ao escoamento. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência do combustível em formar depósitos no motor. Importante para o fluxo do óleo através das canalizações, filtros, bicos injetores e orifícios de passagem. A efetiva pulverização do combustível nos cilindros requer uma faixa limitada de viscosidade, para evitar pressões de bombeamento excessivas.

- **Ponto de névoa** - É definido como a temperatura em que se observa a formação de uma turvação numa amostra do produto, indicando o início da cristalização de parafinas e outras substâncias de comportamento semelhante que estão presentes e tendem a separar-se do combustível, quando este é submetido a baixas temperaturas de resfriamento contínuo. Valores do Ponto de Névoa superiores à temperatura ambiente conduzem a maiores dificuldades de partida do motor e a perdas de potência do equipamento devido à obstrução das tubulações e filtros do sistema de combustível.

- **Ponto de fluidez** - É a menor temperatura na qual o material flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o combustível é submetido a baixas temperaturas.

- **Ponto de entupimento de filtros** - É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o combustível é submetido a baixas temperaturas. O teste consiste no resfriamento do combustível até uma temperatura em que ele cesse de correr através do filtro dentro de 60 segundos. Esse ponto de entupimento é devido ao aumento da quantidade de cristais de parafina que se formam em baixas temperaturas.

2.1.1.3. Octanagem X Cetanagem

É importante ressaltar e discutir as diferenças entre estes dois parâmetros, pois, embora ambos sejam medidas da qualidade dos combustíveis, a avaliação da qualidade de cada um varia em função das diferenças intrínsecas de cada tipo de motor no qual os combustíveis serão empregados.

A octanagem indica o poder antidetonante de um combustível para os motores de combustão interna do tipo Ciclo-Otto. Nestes, é importante que o combustível seja resistente à alta pressão, de forma que a ignição somente ocorra no ato da inserção da centelha através da vela. Quanto maior é a octanagem, maior é seu poder antidetonante e a taxa de compressão que se pode adotar, sem que haja a detonação. O índice de octano (IAD) é a média aritmética de duas medidas, a RON (*Research Octane Number*), teste realizado com o motor em alta rotação (método da *American Society for Testing and Materials*, ASTM D2699), e a MON (*Motor Octane Number*), teste realizado com o motor em baixa rotação (método ASTM D2700). As três medidas podem ser utilizadas como parâmetro de avaliação da qualidade de um combustível.⁶

Adotou-se como padrões de octanagem um composto com baixa e outro com elevada resistência à detonação, o heptano e o 2,2,4-trimetil-pentano (isooctano), aos quais foram atribuídos os valores 0 e 100, respectivamente.¹⁰ Os valores para os demais compostos, são então determinados comparativamente. A Figura 10 apresenta uma correlação entre a octanagem e a cadeia carbônica de hidrocarbonetos. De um modo geral, quantidades maiores de ramificações propiciam melhoria na octanagem no composto, em contra partida, o aumento do tamanho da cadeia principal diminui a octanagem.¹¹

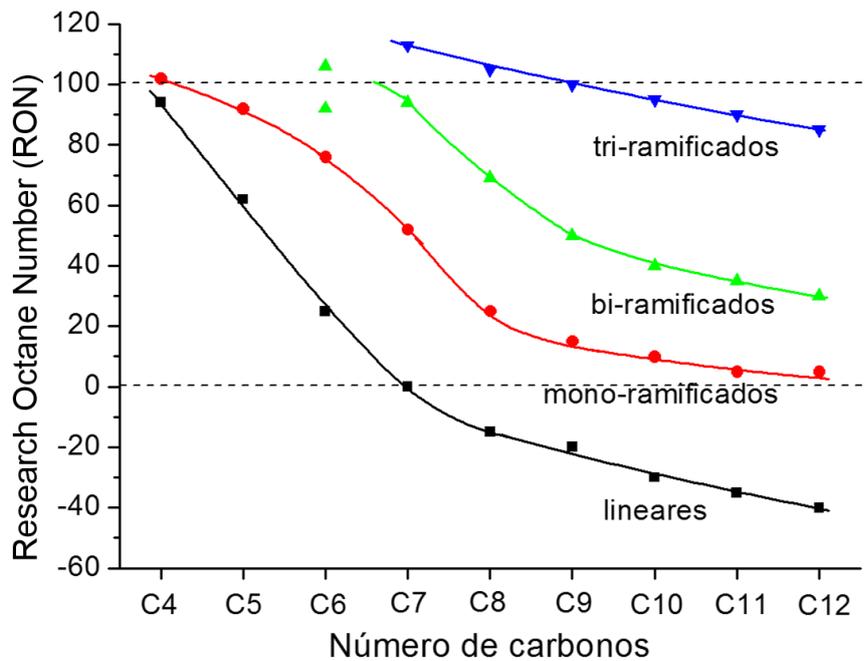


Figura 10 - Correlação entre valores de octanagem (RON) e cadeia carbônica em hidrocarbonetos. (Adaptado de Ghosh et al.)¹¹

Em um motor de ignição à compressão, como os motores diesel, a qualidade de ignição se relaciona à adequação do combustível para a combustão espontânea. O número de cetano (NC) é o parâmetro empregado para exprimir a qualidade da ignição de um combustível, sendo que, quanto maior for seu valor, maior será a facilidade de ignição.

O número de cetano é obtido em motores normalizados onde os combustíveis são comparados com padrões estabelecidos em normas internacionais. Um NC igual a 100 foi atribuído ao n-hexadecano, que apresenta fácil ignição, enquanto que à naftalina metílica (alfametilnaftaleno), que apresenta queima muito lenta, foi atribuído o valor 0. O ensaio para determinação do NC é padronizado pela norma ASTM D-613.

Um número de cetano superior à 50 é desejável para que se garanta uma boa operação dos motores, cujo funcionamento deve ser uniforme e com baixos níveis de emissão nos escapamentos. Entretanto é válido ressaltar que combustíveis com NC muito altos podem produzir uma combustão incompleta, evidenciada pela emissão de fumaça preta pelo escapamento. Isso acontece quando o período de retardo da ignição é muito curto, de modo a não permitir uma mistura apropriada de ar/combustível durante o tempo disponível para combustão.⁸

A Figura 11 mostra uma correlação entre o número de cetano e as cadeias carbônicas. Para as n-parafinas a correlação segue uma linearidade, aumentando o número de cetano com o aumento do tamanho da cadeia carbônica. De um modo geral, a inserção de ramificações diminui a cetanagem do composto, sendo que, quanto maior o número de ramificações, menor a cetanagem. Da mesma forma, existe uma tendência de diminuição do ponto de fusão com o aumento da quantidade de ramificações.^{12,13}

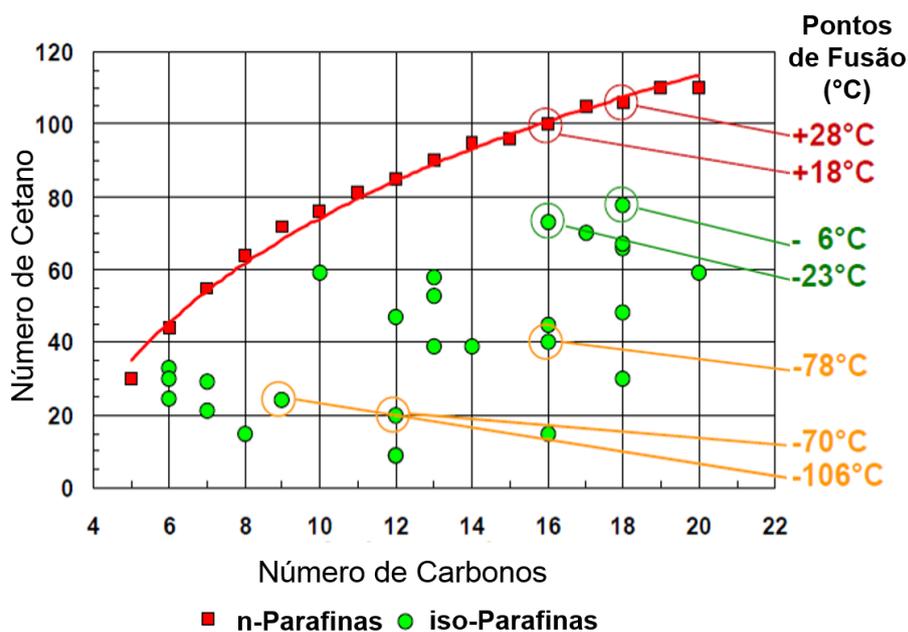


Figura 11 - Correlação entre número de cetano e cadeias carbônicas em hidrocarbonetos. (Adaptado de Smolenskii et al.)¹³

2.2. BIOCOMBUSTÍVEIS

Segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), biocombustíveis são substâncias derivadas de biomassa renovável, tal como biodiesel, etanol e outras substâncias estabelecidas em regulamento, que podem ser empregadas diretamente ou mediante alterações em motores a combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.¹⁴ Pode ser considerado biomassa todo recurso renovável que provêm de matéria orgânica de origem vegetal ou animal.¹⁵

A utilização de óleos vegetais como combustíveis teve início no final do século XIX, quando Rudolf Diesel, inventor do motor a combustão interna, fez testes

nestes motores com óleo de amendoim e petróleo bruto. Naquela época, o petróleo foi escolhido devido a sua abundância e baixo preço. Entretanto, fatores como flutuações de preço do petróleo, dificuldade cada vez maiores de acesso às jazidas, aumento gradativo da demanda energética, a crescente conscientização ambiental, além de questões políticas, tem incentivado a busca pelos biocombustíveis.¹⁶

Atualmente, os dois principais tipos de biocombustíveis empregados são o etanol e os ésteres de ácidos graxos (EAG), que vêm sendo utilizados como substituintes da gasolina e do diesel, respectivamente. Estes biocombustíveis já são regulamentados e já possuem rotas de produção industrial consolidadas no Brasil e no mundo. Entretanto, outras rotas vêm sendo estudadas e testadas visando à obtenção de outros tipos de biocombustíveis, assim como outras rotas para a obtenção destes já consolidados.^{17,18} Um exemplo é o etanol de segunda geração, produzido a partir de biomassa residual, como o bagaço da cana-de-açúcar.¹⁹

2.2.1. COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS TIPOS DE BIOMASSA EMPREGADOS NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Os principais tipos de derivados de biomassa empregados na produção de biocombustíveis são os materiais lignocelulósicos e os óleos e gorduras vegetais e animais.²⁰

2.2.1.1. Derivados Lignocelulósicos

Material celulósico ou lignocelulósico é um termo genérico para descrever os constituintes principais na maioria dos vegetais. Basicamente, a biomassa lignocelulósica é composta de cadeias de celulose, hemicelulose e lignina.²¹ A Figura 12 ilustra a organização da estrutura da biomassa lignocelulósica.

A celulose, representada na Figura 13, é um polissacarídeo formado por moléculas de glicose ligadas por meio de ligações β -1,4-glicosídicas. Essas moléculas se unem entre si por ligações de hidrogênio, formando longas fibras celulósicas que, por sua vez, são recobertas por hemicelulose.²¹

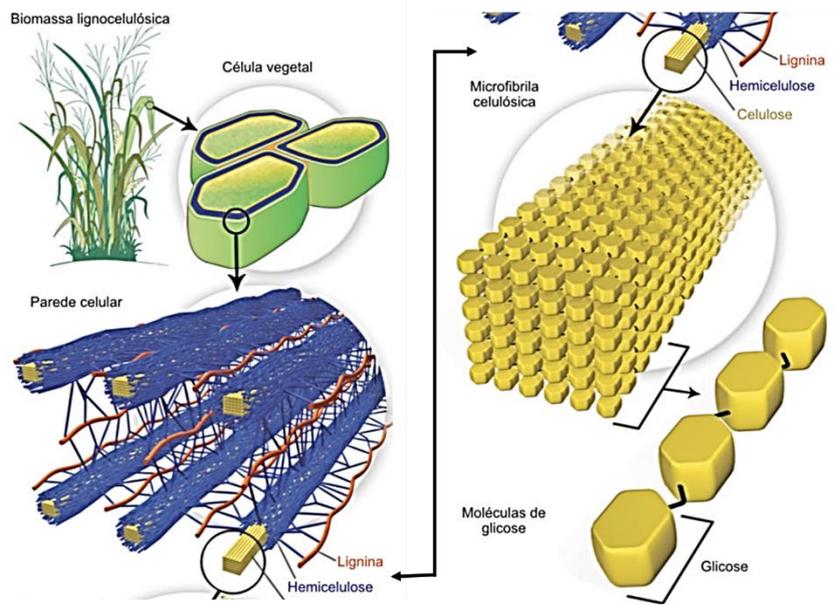


Figura 12 - Organização da Biomassa Lignocelulósica. (Adaptado de Santos et al.)²²

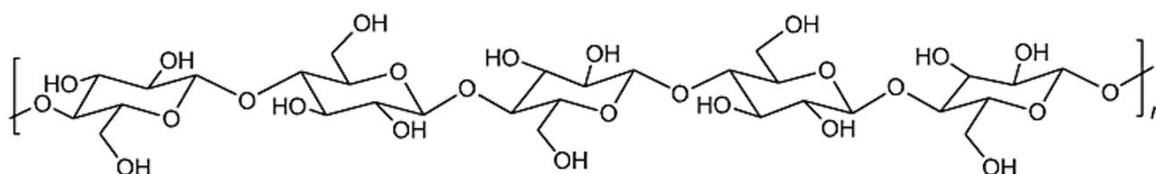


Figura 13 - Representação da cadeia linear da celulose, formada de unidades consecutivas de celobiose.²²

As hemiceluloses (Figura 14.a) são heteropolissacarídeos complexos compostos por D-glucose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico.²² São estruturalmente mais semelhantes à celulose do que a lignina. A lignina (Figura 14.b), por sua vez, é um heteropolímero amorfo de unidades diferentes de fenilpropanos. A composição e a organização dos constituintes da lignina variam de uma espécie para outra, dependendo da matriz de celulose-hemicelulose.^{23,22}

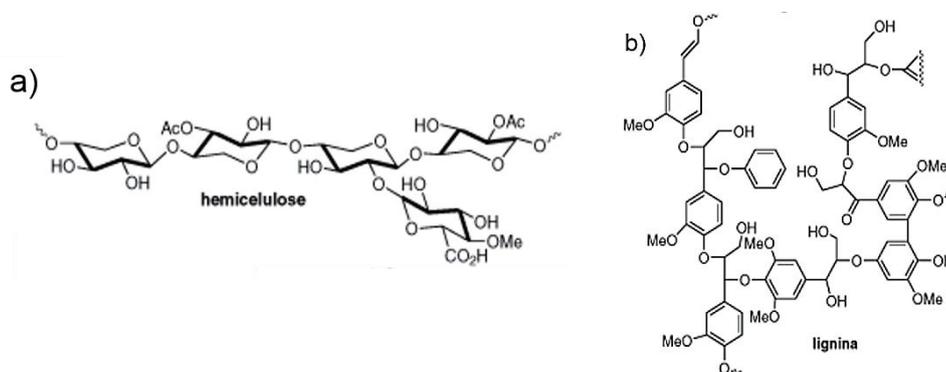


Figura 14 - Estruturas químicas representativas da hemicelulose (a) e da lignina(b).²⁰

2.2.1.2. Óleos e Gorduras (OG's)

Os principais constituintes dos óleos e gorduras são moléculas conhecidas como acilglicerídeos (Figura 15), que são, basicamente, ácidos graxos unidos por gliceróis. Dependendo do número de ácidos graxos esterificados com o glicerol, que podem ser iguais ou diferentes, têm-se triacilglicerídeos, diacilglicerídeos ou monoacilglicerídeos. As Tabelas 1 e 2 apresentam a composição em ácidos graxos dos óleos de soja e de coco, que serão utilizados neste trabalho.

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos do óleo de soja (Adaptado de Neto e Rossi).²⁴

ÁCIDOS GRAXOS	Estrutura*	Valores de Referência (%)
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

*X:Y, onde X=cadeia carbônica do ácido e Y=número de insaturações.

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos do óleo de coco. (Adaptado de Graboski e McCormick)²⁵

ÁCIDOS GRAXOS	Estrutura*	Valores de Referência (%)
Ácido Caprílico	C8:0	5-9
Ácido Cáprico	C10:0	4-10
Ácido Láurico	C12:0	44-51
Ácido Mirístico	C14:0	13-18
Ácido Palmítico	C16:0	7-10
Ácido Esteárico	C18:0	1-4
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	5-8
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	1-3

*X:Y, onde X=cadeia carbônica do ácido e Y=número de insaturações.

Ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos com cadeias hidrocarbônicas alifáticas longas e lineares (ou normais), saturadas ou insaturadas (neste último caso, contendo uma ou mais ligações duplas). Como são produzidos nas células de organismos animais e vegetais, a partir da combinação de acetilcoenzima A (que possui dois átomos de carbono), os ácidos graxos naturais apresentam número par

de carbonos. Além disso, os ácidos graxos naturais insaturados são sintetizados com as ligações duplas na configuração *cis*, embora a ação de bactérias do rúmen de certos animais possa convertê-los, posteriormente, para a forma *trans*.

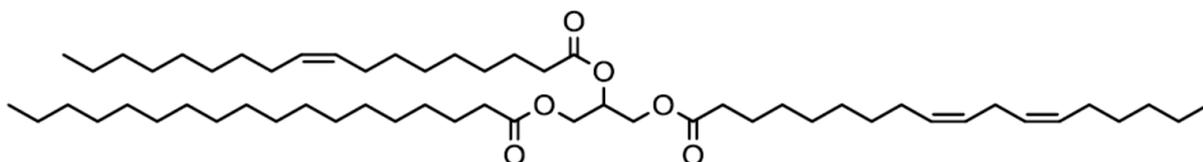


Figura 15 - Exemplo de triacilglicerídeo formado pela esterificação de uma molécula de glicerol com os ácidos esteárico (saturado), oleico (uma insaturação) e linoleico (duas insaturações).

Uma fonte oleaginosa costuma ter mais de 10 ácidos graxos diferentes, os quais se encontram randomicamente ligados à cadeia de glicerol. Dessa forma, é usual expressar a composição química do material em função da quantidade relativa dos ácidos graxos presentes.¹⁷ De acordo com a resolução da ANVISA - RDC 270 de 2005, a classificação dos lipídeos graxos em óleos ou gorduras depende apenas do ponto de fusão à 25°C, não da natureza da fonte oleaginosa. Segundo essa resolução, a 25°C os óleos são líquidos e as gorduras são sólidas ou pastosas. A Figura 16 apresenta exemplos de moléculas de ácidos graxos.

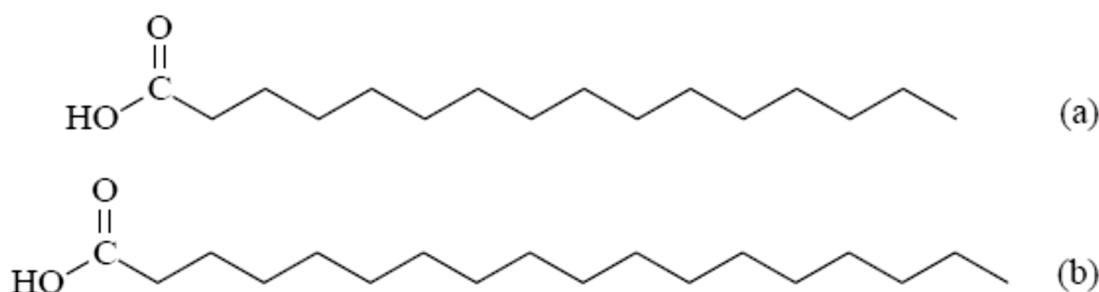


Figura 16 – Exemplos de moléculas de ácidos graxos saturados constituintes de óleos e gorduras: a) palmítico, com 16 carbonos; b) esteárico, com 18 carbonos.

Os pontos de fusão dos ácidos graxos (e, portanto, das moléculas de acilglicerídeo de que elas participam) são ditados pelo perfil da cadeia hidrocarbônica. Além do número de átomos de carbono, a presença das ligações duplas exerce papel decisivo. A saber, a presença de ligações duplas com configuração *cis* dificulta o “empacotamento” das cadeias, o que reduz a intensidade das interações intermoleculares e, conseqüentemente, o ponto de fusão.²⁶ Já no caso dos ácidos saturados, sua estrutura possui rotação livre, favorecendo uma

melhor interação entre as cadeias carbônicas, o que resulta numa força de atração maior e, conseqüentemente, pontos de fusão mais elevados. Por outro lado, no caso de insaturações com isomeria *trans*, a interação entre as cadeias é pouco comprometida, de forma que o ponto de fusão sofre apenas um pequeno decréscimo em relação ao da correspondente molécula saturada.

Para ilustrar o efeito da presença das ligações duplas *cis* e *trans*, são apresentadas, na Figura 17, as estruturas e os respectivos pontos de fusão de quatro ácidos graxos, todos com 18 átomos de carbono, porém com diferentes número e tipo de insaturações. Na figura observa-se que a inserção de uma e duas duplas ligações *cis* faz com que o ponto de fusão do ácido saturado seja reduzido de 69,6 °C para 16,3 °C e -5 °C, respectivamente. Por outro lado, a inserção de uma ligação dupla *trans* provoca uma redução bem menor, para 43,7 °C.

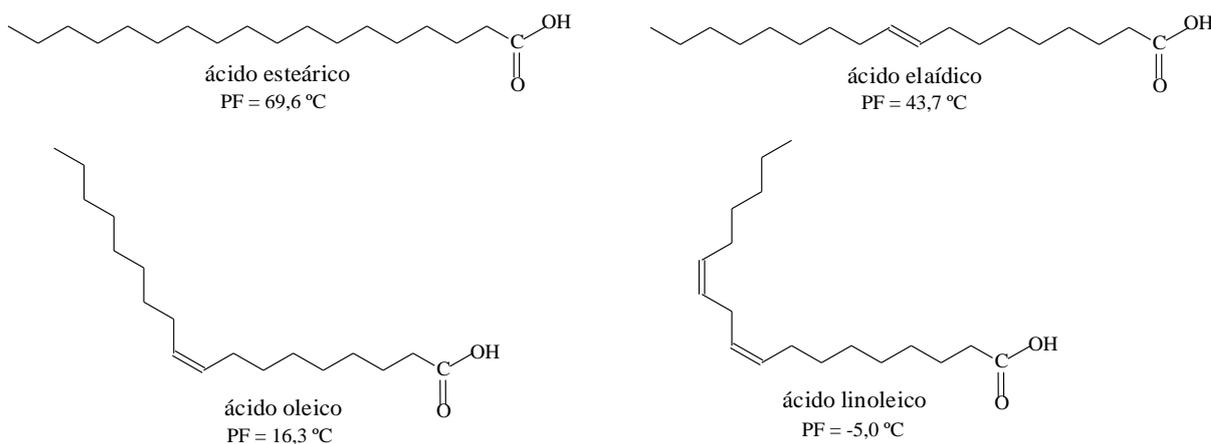


Figura 17 – Estruturas e pontos de fusão de ácidos graxos C18.

Como resultado dos efeitos acima discutidos, os triacilglicerídeos derivados de ácidos graxos insaturados normalmente são líquidos a 25°C, ao passo que os que derivam de ácidos graxos saturados são normalmente sólidos ou pastosos nessa temperatura. A Tabela 3 apresenta os principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras em geral.

Tabela 3 - Ácidos graxos encontrados nos óleos e gorduras em geral.

ÁCIDO GRAXO	NOME SISTEMÁTICO	FÓRMULA
Acético	Etanóico	C ₂ H ₄ O ₂
Butírico*	Butanóico	C ₄ H ₈ O ₂

Valérico	Pentanóico	$C_5H_{10}O_2$
Capróico*	Hexanóico	$C_6H_{12}O_2$
Enântico	Heptanóico	$C_7H_{14}O_2$
Caprílico*	Octanóico	$C_8H_{16}O_6$
Perlagônico	Nonanóico	$C_9H_{18}O_2$
Butírico*	Butanóico	$C_4H_8O_2$
Valérico	Pentanóico	$C_5H_{10}O_2$
Capróico*	Hexanóico	$C_6H_{12}O_2$
Enântico	Heptanóico	$C_7H_{14}O_2$
Caprílico*	Octanóico	$C_8H_{16}O_6$
Perlagônico	Nonanóico	$C_9H_{18}O_2$
Cáprico*	Decanóico	$C_{10}H_{20}O_2$
Otusílico*	cis-4-decenóico	$C_{10}H_{18}O_2$
Caproleico*	cis-9-decenóico	$C_{10}H_{18}O_2$
Undecílico	10-undecanóico	$C_{11}H_{22}O_2$
Laúrico*	Dodecanoico	$C_{12}H_{24}O_2$
Lauroleico*	cis-5-lauroleico	$C_{12}H_{22}O_2$
Lindérico*	cis-4-dodecenóico	$C_{12}H_{22}O_2$
Tridecílico	Tridecanóico	$C_{13}H_{26}O_2$
Mirístico*	Tetradecanóico	$C_{14}H_{28}O_2$
Miristoleico*	cis-9-tetradecenóico	$C_{14}H_{26}O_2$
Cáprico*	Decanóico	$C_{10}H_{20}O_2$
Otusílico*	cis-4-decenóico	$C_{10}H_{18}O_2$
Caproleico*	cis-9-decenóico	$C_{10}H_{18}O_2$
Undecílico	10-undecanóico	$C_{11}H_{22}O_2$
Laúrico*	Dodecanoico	$C_{12}H_{24}O_2$
Lauroleico*	cis-5-lauroleico	$C_{12}H_{22}O_2$
Lindérico*	cis-4-dodecenóico	$C_{12}H_{22}O_2$
Tridecílico	Tridecanóico	$C_{13}H_{26}O_2$
Mirístico*	Tetradecanóico	$C_{14}H_{28}O_2$
Miristoleico*	cis-9-tetradecenóico	$C_{14}H_{26}O_2$
Tsuzuico*	cis-4-tetradecenóico	$C_{14}H_{26}O_2$
Fisetérico	5-tetradecanóico	$C_{14}H_{26}O_2$
Pentadecílico	Pentadecanóico	$C_{15}H_{30}O_2$
Palmítico*	Hexadecanóico	$C_{16}H_{32}O_2$
Palmitoleico*	cis-9-hexadecanóico	$C_{16}H_{30}O_2$
Margárico	Heptadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$
Esteárico*	Octadecanóico	$C_{18}H_{36}O_2$
Petroselínico*	cis-6-octadecenóico	$C_{18}H_{34}O_2$
Oleico*	cis-9-octadecenóico	$C_{18}H_{34}O_2$
Eládico*	trans-9-octadecenóico	$C_{18}H_{34}O_2$
Vaccênico*	cis-11-octadecenóico	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico*	cis-9,cis-12-octadecadienóico	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico*	cis-9,cis-12,cis-15-octadecatrienóico	$C_{18}H_{30}O_2$

Ricinoleico*	12-hidroxi-cis-9-octadecenóico	$C_{18}H_{34}O_3$
Nonadecílico	Nonadecanóico	$C_{19}H_{38}O_2$
Araquídico*	Eicosanóico	$C_{20}H_{40}O_2$
Gadoleico*	cis-9-eicosenóico	$C_{20}H_{38}O_2$
Gadóico*	cis-11-eicoseinóico	$C_{20}H_{38}O_2$
Araquidônico*	cis-6,cis-9,cis-12,cis-15-eicosatetraenóico	$C_{20}H_{32}O_2$
Di-homo-gama-linolênico	cis-9,cis-12,cis-15- eicosatrienóico	$C_{20}H_{34}O_2$
Di-homo-alfa-linolênico	cis-12,cis-15,cis-18-eicosatrienóico	$C_{20}H_{34}O_2$
---	Heneicosanóico	$C_{21}H_{42}O_2$
Behênico*	Docosanóico	$C_{22}H_{44}O_2$
Cetoleico*	cis-11-docosenóico	$C_{22}H_{42}O_2$
Erúcido*	cis-13-docosenóico	$C_{22}H_{42}O_2$
---	Tricosanóico	$C_{23}H_{46}O_2$
Lignocérico*	Tetracosanóico	$C_{24}H_{48}O_2$
Nervônico*	cis-15-tetracosanóico	$C_{24}H_{46}O_2$

*Principais ácidos graxos encontrados na natureza.

2.2.2. PRINCIPAIS ROTAS EMPREGADAS ATUALMENTE PARA A CONVERSÃO DE BIOMASSA EM COMBUSTÍVEIS

A biomassa pode ser convertida a combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos que serão usados para gerar eletricidade, fornecer calor ou para mover automóveis. Essa conversão é feita por meio de processos termoquímicos, bioquímicos ou mecânicos. A Figura 18 apresenta um esquema dos processos de conversão e seus possíveis produtos. Combustão, gaseificação, pirólise e liquefação são exemplos de processos termoquímicos. Entre os processos bioquímicos, temos a fermentação, para converter açúcar em etanol, e a digestão anaeróbica para produção de biogás.²⁷

Os processos mecânicos não são exatamente um processo de conversão, uma vez que eles não alteram a forma química da biomassa. Exemplos de processos mecânicos são a moagem ou picagem de palha e a extração mecânica do óleo em filtro prensa. Mais recentemente, tem sido crescente o interesse no emprego da biomassa para a produção de combustíveis líquidos para o setor de transportes (biocombustíveis).

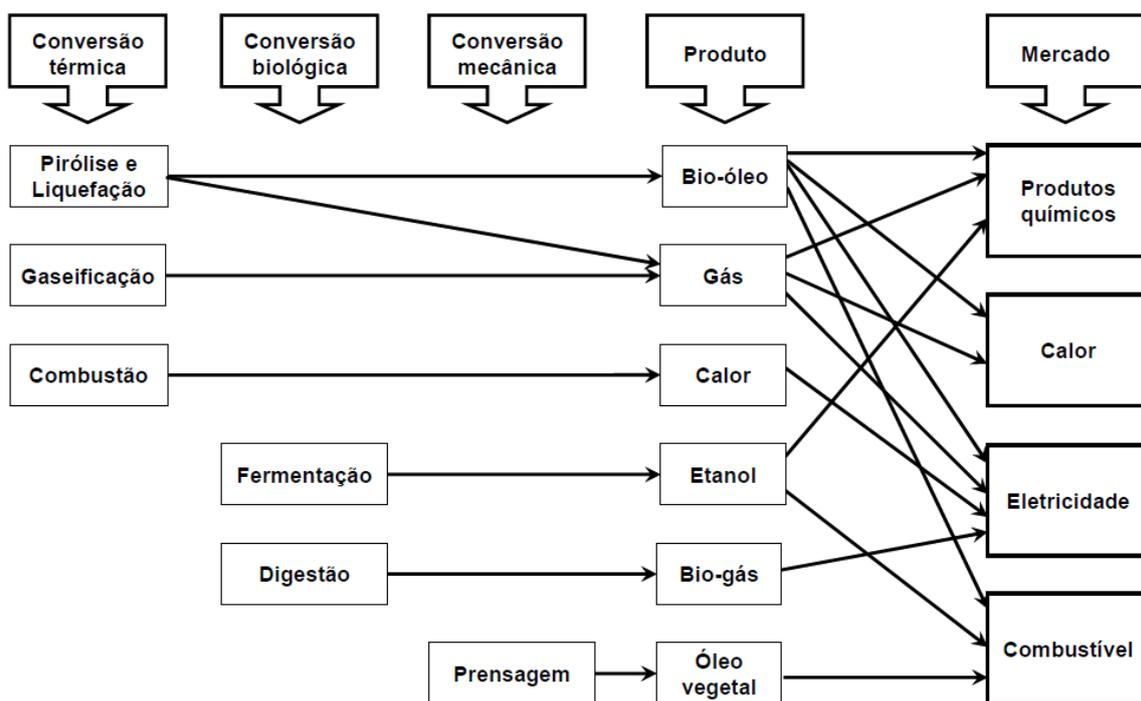


Figura 18 - Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações.²⁷

2.2.2.1. Produção de Etanol

O etanol pode ser obtido por meio da fermentação de açúcares presentes em espécies tais como cana-de-açúcar, milho, beterraba, mandioca e batata. Ele pode ser empregado isoladamente, na forma de álcool hidratado, ou na forma anidra, em blendas com a gasolina. O etanol de segunda geração corresponde à produção utilizando como matérias-primas a biomassa lignocelulósica, provenientes de resíduos da agroindústria e culturas vegetais. Na produção do álcool de segunda geração as celuloses são empregadas em três etapas de operação, quais sejam: pré-tratamento para separar celulose e lignina; hidrólise ácida ou enzimática, para transformação da celulose em glicose e a fermentação alcoólica por leveduras, assim como na produção do etanol de primeira geração.²⁸

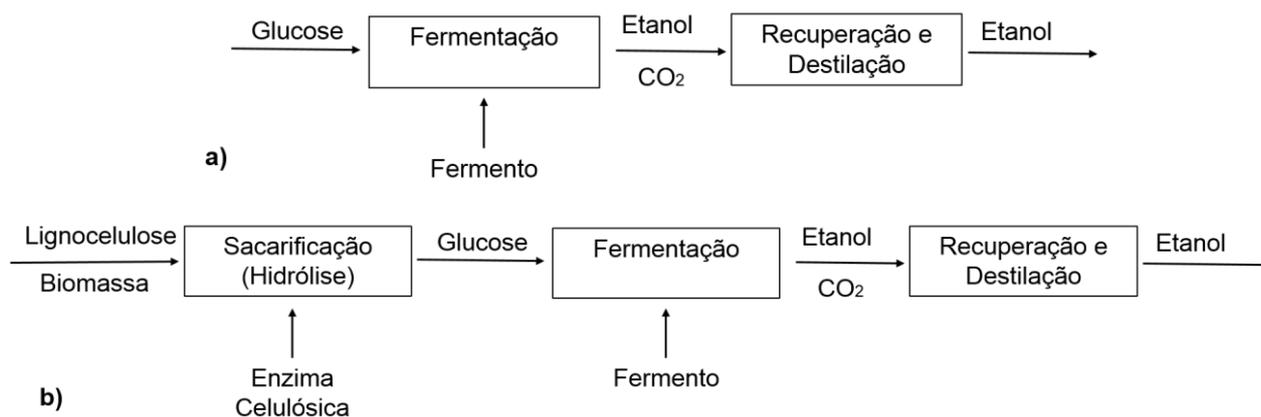


Figura 19 - Etapas da produção de etanol de primeira (a) e segunda (b) gerações.

Cabe destacar que, de todas as rotas de conversão de biomassa disponíveis, a de produção do etanol da cana-de-açúcar é a que apresenta o maior sucesso comercial atualmente. O etanol da cana-de-açúcar tem sido beneficiado pelo apoio de políticas governamentais em vários países, inclusive no Brasil, onde responde por cerca de um terço da demanda de energia para o transporte de veículos de passageiros.¹⁹

2.2.2.2. Produção de Ésteres de Ácidos Graxos – EAG (biodiesel)

Depois do etanol, os EAG consistem no biocombustível de produção mais abundante no Brasil e no mundo, a Figura 20 mostra o crescente aumento de produção de Biodiesel no Brasil na última década. O EAG é um substituto renovável do diesel de petróleo, sendo produzido pela alcoólise de óleos e/ou gorduras ou pela esterificação de ácidos graxos, empregando alcoóis mono-hidroxilados de cadeia curta na presença de um catalisador.²⁹

No Brasil, assim como em muitos outros países, os EAG empregados como combustível são denominados biodiesel. Entretanto, esta definição deve ser vista com restrições, visto que outros combustíveis com características ainda mais semelhantes ao diesel podem ser obtidos a partir da biomassa, por meio de outras rotas e processos químicos.

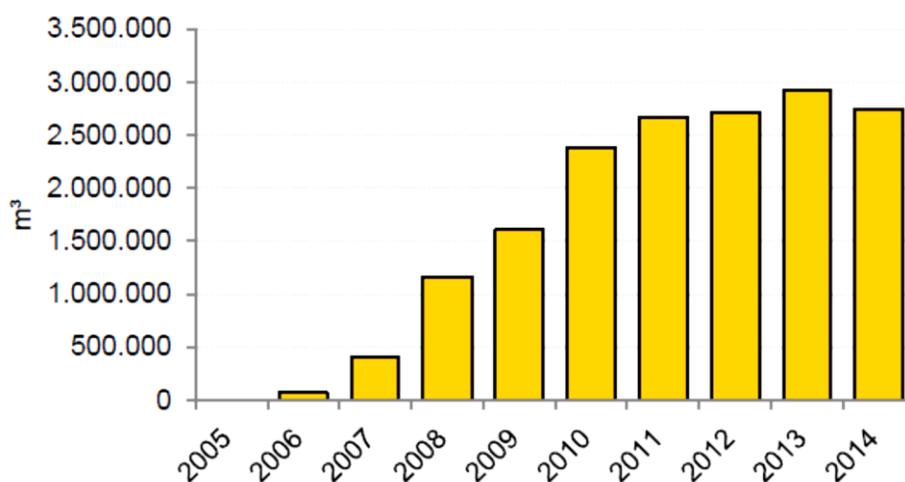


Figura 20 - Produção brasileira de biodiesel em m³ (valores acumulados até Out/2014).³⁰

O principal método de produção industrial do biodiesel é a transesterificação. Neste processo, um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool, usualmente o metanol ou o etanol, na presença de um catalisador, que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático.

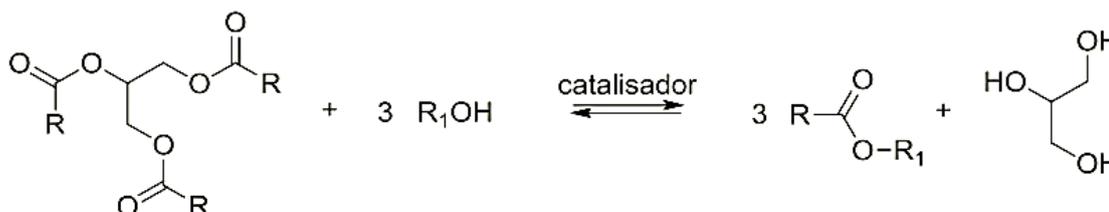


Figura 21 – Esquema representativo da alcoólise de óleos e/ou gorduras onde "R" representa a cadeia hidrocarbônica de um ácido graxo e R₁, o radical alquila do álcool utilizado como agente da transesterificação.

No Brasil, o biodiesel deve atender às especificações estabelecidas pela ANP, em sua Resolução ANP nº 07/2008. Já nos Estados Unidos e na Europa, as especificações são estabelecidas pelas normas ASTM D6751 e EN 14214 do *European Committee for Standardization* (CEN), respectivamente.

Segundo a ANP, o biodiesel é definido como: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação.

Os EAG's podem ser utilizados como substitutos do óleo diesel fóssil ou em blendas em motores de ciclo diesel. Entretanto eles apresentam diversas desvantagens. Em primeiro lugar, a presença de oxigênios no grupo funcional éster resulta em um menor poder calorífico quando comparado aos combustíveis

hidrocarbônicos de origem fóssil, além elevar a densidade e viscosidade.³¹ Além disso, a presença de cadeias insaturadas reduz a estabilidade oxidativa devido à facilidade de formação de radicais; por outro lado, cadeias insaturadas resultam em pontos de fusão elevadas, o que compromete as propriedades a frio do combustível. Finalmente, são verificados ainda problemas relacionados à sensibilidade à hidrólise das ligações éster, a qual gera ácidos graxos livres e aumentam a corrosividade. Esses inconvenientes relacionados ao emprego dos EAG's como biocombustível tem conduzido pesquisadores à proposição de diferentes processos de produção de biocombustíveis a partir dos triacilglicerídeos, conforme discutido posteriormente.³²

2.2.2.3. Produção de Bio-óleo

O bio-óleo é o produto obtido por meio da pirólise rápida da biomassa, que ocorre em temperaturas relativamente moderadas (≈ 500 °C). A pirólise, em geral, se baseia na degradação térmica da biomassa na ausência de oxigênio, dando origem a três fases: uma sólida, que é o carvão vegetal, uma gasosa, e uma líquida, o bio-óleo. A proporção relativa das fases varia em função da temperatura, do processo e do tipo de equipamento e condições empregados.^{18,33} Na Tabela 4 são mostrados alguns exemplos do perfil de rendimentos dos produtos para diferentes condições de processo da pirólise.

Tabela 4 - Rendimentos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise. (Adaptado de Bridgwater e Huber et al.)^{18,33}

Processo	Tempo de residência	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento	Produto principal
Pirólise lenta - Carbonização	Horas/dias	300 - 500	Muito baixa	Carvão vegetal
Pirólise convencional	5 - 30 min	400 - 600	Baixa	Bio-óleo, Carvão e Gases
Pirólise rápida	0,5 - 5s	400 - 650	Alta	Bio-óleo

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água, originada da umidade da biomassa e das reações, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas. A sua composição depende do tipo de biomassa e das condições de processo.^{18,34} O bio-óleo contém um número elevado de compostos

oxigenados, incluindo ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos. Essa mistura de compostos é primariamente originada da despolimerização e da fragmentação dos componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina.^{18,34}

Trata-se de misturas instáveis, imiscíveis em hidrocarbonetos e solúveis em solventes polares. Além disso, apresentam outros problemas, tais como, baixa volatilidade, elevadas viscosidade e corrosividade e poder calorífico inferior ao dos combustíveis fósseis. As características citadas, que resultam principalmente do elevado teor de compostos oxigenados presentes na composição dos bio-óleos, fazem com que eles não possam ser utilizados diretamente como combustível no funcionamento de motores a combustão interna ou mesmo em blends com combustíveis hidrocarbônicos.^{35,36} Dessa forma, necessita ser ainda refinado para sua utilização em motores. Na forma bruta sua utilização se restringe à obtenção de energia pela queima direta.

2.2.3. A DESOXIGENAÇÃO DE DERIVADOS DE ÓLEOS E GORDURAS

Conforme se pôde observar ao longo da Seção 2.2.2, a produção de biocombustíveis se encontra bastante consolidada no Brasil e no mundo. Entretanto, os biocombustíveis produzidos atualmente apresentam elevados teores de oxigênio, o que resulta em propriedades inferiores às observadas para os combustíveis derivados do petróleo, os quais são constituídos basicamente por hidrocarbonetos.

Considerando que os combustíveis fósseis ainda serão a fonte de energia majoritária na matriz energética mundial por um longo período, e que os biocombustíveis estão sendo inseridos lenta e parcialmente nesta matriz, faz-se de grande relevância o estudo de novos tratamentos da biomassa visando à obtenção de biocombustíveis com características cada vez mais similares à

s dos combustíveis fósseis comercializados atualmente.

Um biocombustível ideal deveria apresentar composição química e, dessa forma, propriedades muito similares às dos derivados de petróleo. Dessa forma, ele poderia ser utilizado sem perda de eficiência e incompatibilidade de infraestrutura dos motores, atendendo ao conceito denominado *drop-in*. Este conceito sugere que

o biocombustível mantenha características dos combustíveis de origem fóssil, sem necessidade de qualquer mudança na estrutura do motor, tanto no que diz respeito ao seu funcionamento quanto aos componentes usados.^{37,38}

Nesse contexto, o hidrotreatamento (HDT) de óleos e gorduras vegetais tem assumido especial interesse, visto que o processo permite a obtenção de misturas líquidas constituídas basicamente por hidrocarbonetos alifáticos (de cadeia aberta). O HDT consiste no tratamento térmico de um material na presença de um catalisador e sob atmosfera de H₂.^{36,39}

Neste contexto é válido mencionar o processo H-BIO, que foi desenvolvido e patentado pela Petrobras. No processo, de 10 a 30% de óleo vegetal (foram testados os óleos de soja e mamona) são misturados ao diesel e a mistura é submetida ao HDT. Dessa forma, ao mesmo tempo em que o diesel fóssil é dessulfurizado, o óleo vegetal é convertido em hidrocarbonetos parafínicos. Os testes realizados, tanto em escala piloto quanto industrial, permitiram a obtenção de produtos totalmente especificados segundo os padrões da ANP e com propriedades inclusive superiores às do diesel convencional (maior número de cetano e menores densidade e teor de enxofre). Há de se destacar também, no processo, a possibilidade de utilização das mesmas instalações e equipamentos já existentes para o processamento do diesel de petróleo.^{40,41}

Existe, na literatura, considerável número de estudos relativos à produção de combustíveis hidrocarbônicos a partir de óleos vegetais.^{37,35,32} Durante o HDT, o óleo primeiramente sofre hidrogenação de suas insaturações; na sequência, tem-se, a separação das cadeias graxas por hidrogenólise (etapa 1), seguida pela desoxigenação das moléculas geradas (etapa 1').³⁹

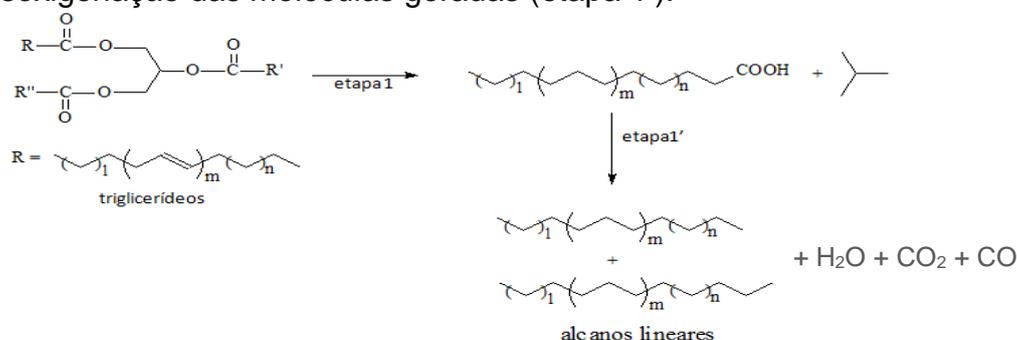


Figura 22 - Esquema da conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos por meio de HDT. R, R' e R'' são grupos alquila que podem ser iguais ou diferentes; os valores de *l*, *m* e *n* dependem da biomassa de origem, sendo que *m* varia entre 0 e 3. (Adaptado de Gong et al.)³⁹

Os mecanismos das reações envolvidas são complexos e consistem em uma série de etapas consecutivas, sendo a etapa mais rápida a conversão dos triacilglicerídeos em ácidos graxos, os quais são desoxigenados.^{42,43}

A Figura 23 apresenta as três principais rotas da desoxigenação da biomassa. É válido destacar que, dos três caminhos possíveis, os da descarbonilação e da descarboxilação resultam na remoção de um átomo de carbono da cadeia original, enquanto que para a desidratação o número de átomos de carbono permanece inalterado.⁴²

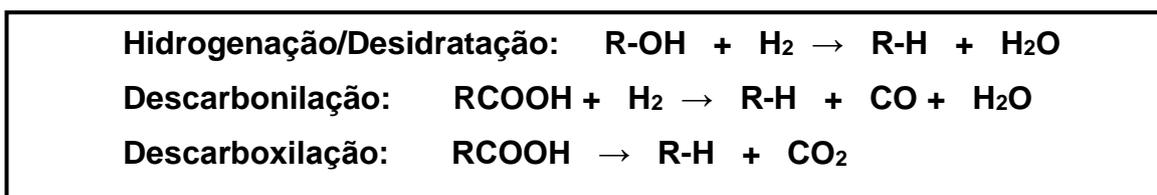


Figura 23 - Rotas para desoxigenação catalítica de derivados de biomassa a hidrocarbonetos. (Adaptado de Senol et al.)⁴²

Os catalisadores mais usados na desoxigenação de derivados de biomassa são os mesmos empregados no HDT do petróleo, processo que visa, principalmente, à remoção de heteroátomos (S, O e N) e à saturação de olefinas e aromáticos. Os catalisadores mais utilizados são sulfetos de metais de transição do grupo 6 (Mo ou W), promovidos por metais de transição com maior número de elétrons d, como Ni ou Co, depositados sobre suportes de óxidos ou óxidos mistos. O mais empregado é o sulfeto de Ni-Mo depositado em Al_2O_3 (com teores de metal na faixa de 8-24% de Mo e 2-5% de Ni).^{44,43,39}

Usualmente, a sulfetação é realizada *in situ* por meio do tratamento térmico com H_2S . No catalisador de MoS_2 , os átomos de S se coordenam em torno do Mo de acordo com a geometria prismática piramidal e os prismas se unem pelas arestas para formar estruturas lamelares.^{45,43,44}

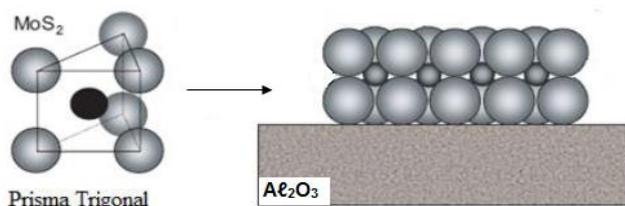


Figura 24 - Estrutura dos catalisadores de MoS_2 . (Adaptado de Chorkendorff et al.)⁴⁴

2.3. ISOMERIZAÇÃO DE n-PARAFINAS

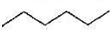
Como nos óleos e gorduras vegetais e animais as cadeias graxas são lineares, os hidrocarbonetos obtidos a partir das reações de desoxigenação desses precursores também o são. Por isso, torna-se essencial realizar, ainda, uma etapa de isomerização desses hidrocarbonetos, de forma a elevar o teor de ramificação das cadeias e, assim, melhorar as propriedades a frio do combustível, tornando-as similares às dos combustíveis de origem fósseis comerciais.

A isomerização de n-alcanos consiste na conversão catalítica de alcanos de cadeia normal para obtenção de isômeros ramificados.⁴⁶ É uma reação exotérmica ($\Delta H = -4$ a -20 kJ mol⁻¹), mas que necessita de temperaturas relativamente altas para que se tenha o início das primeiras etapas do mecanismo. Esta reação deve ser realizada na presença de gás hidrogênio e, por isso, também é chamada hidroisomerização.^{46,47}

No caso dos combustíveis com aplicação em motores de combustão interna ciclo-Otto a isomerização é importante para propiciar um aumento do grau de octanagem e também auxilia no melhoramento de outros parâmetros de qualidade de combustíveis discutidos na Seção 2.1.1.2. Entretanto, é válido destacar que, conforme discutido na Seção 2.1.1.3, no caso dos combustíveis para motores diesel, a quantidade de ramificações inseridas deve ser controlada para que não haja redução demasiadamente pronunciada do número de cetano.

A Tabela 5 mostra as variações de propriedades físicas do hexano, e de seus isômeros, em função da posição e da quantidade das ramificações presentes em cada composto.

Tabela 5 - Constantes Físicas do Hexano e de seus Isômeros. (Adaptado de Solomons et al.)⁴⁸

Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural Condensada	Fórmula de Linhas de Ligação	pf (°C)	pe (°C) (1 atm)	Massa específica (g mL ⁻¹)
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		-95	68,7	0,6594
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		-153,7	60,3	0,6532
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$		-118	63,3	0,6643
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$		-128,8	58	0,6616
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		-98	49,7	0,6492

A importância das reações de isomerização de alcanos vem crescendo, principalmente, devido às especificações da gasolina, que estão cada vez mais restritas quanto à quantidade de certos aditivos que visam melhorar seu poder antidetonante. Estes aditivos são, entre outros, álcoois, o chumbotetraetila, o benzeno e outros compostos aromáticos, os quais, entretanto, apresentam problemas de toxicidade, poluição e rendimento do combustível.

Dessa forma, a tendência é de que estes compostos sejam gradativamente extintos como aditivos, o que impulsiona a busca por outros meios para manter e melhorar, a qualidade dos combustíveis, sendo a isomerização, atualmente, a rota mais adotada. A Tabela 6 mostra alguns parâmetros de qualidade da gasolina, nos anos de 2011 e 2013, evidenciando a restrição dos parâmetros de qualidade para alguns compostos.^{49,50} Ressalta-se que desde 2013 não houveram novas alterações destes parâmetros pela ANP.

Tabela 6 - Alguns itens da especificação da gasolina segundo a ANP (2011).

Característica	Unidade	Especificação Gasolina			
		2011		2013	
***		Tipo C	Tipo A	Tipo C	Tipo A
Teor de Metanol	% volume	0,5	-	0,5	-
MON (mín.)	-	82	82	82	82
IAD (mín.)	-	87	87	87	87
Enxofre (máx.)	mg/kg	800	-	50	-
Benzeno (máx.)	% volume	1,0	-	1,0	-
Chumbo (máx.)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005
Aromáticos	% volume	45	-	35	-
Olefínicos	% volume	30	-	25	-

Além da consolidada aplicação da isomerização de n-parafinas na melhoria da qualidade da gasolina, mais recentemente vários estudos vêm sendo realizados na aplicação deste procedimento para o melhoramento de propriedades a frio de lubrificantes, na produção de biocombustíveis aeronáuticos (bioquerosene), bem como na produção de diesel proveniente da biomassa.^{51,52,53}

Para estas aplicações os grandes desafios são: controlar o craqueamento de longas cadeias carbônicas (>C10) durante a reação de isomerização, controlar a

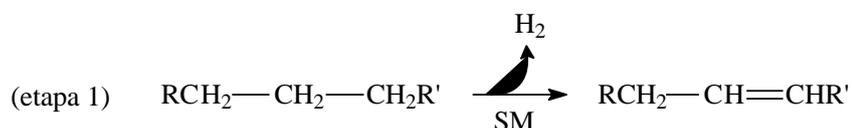
quantidade de ramificações inseridas nas cadeias de acordo com o produto de interesse e obter processos de produção de biocombustíveis que possuam uma boa relação custo/benefício na substituição dos combustíveis fósseis.

Os principais fatores que deverão ser estudados na busca da solução destes desafios são os catalisadores e as condições reacionais.

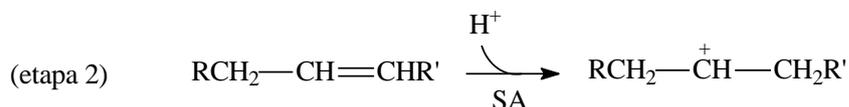
2.3.1. CATALISADORES E MECANISMOS DE HIDROISOMERIZAÇÃO

Os catalisadores normalmente utilizados nos processos de hidroisomerização são do tipo bifuncionais, ou seja, contêm uma fase metálica hidrogenante/desidrogenante (sendo mais comum o uso de metais platínicos, Pt, Pd, Ni ou combinações destes elementos) sobre um suporte com propriedades ácidas, em geral zeólitas, sílica-aluminas ou aluminas modificadas com halogenetos.^{54,55}

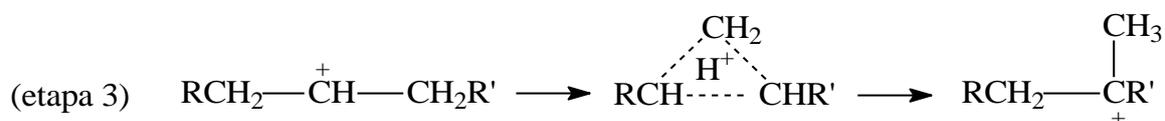
A isomerização de alcanos lineares sobre os catalisadores bifuncionais ocorre por meio de etapas que envolvem os sítios metálicos e os ácidos, e etapas de transporte entre estes sítios. Segundo o mecanismo, tem-se inicialmente a desidrogenação do n-alcano pelo sítio metálico, com formação de uma olefina:



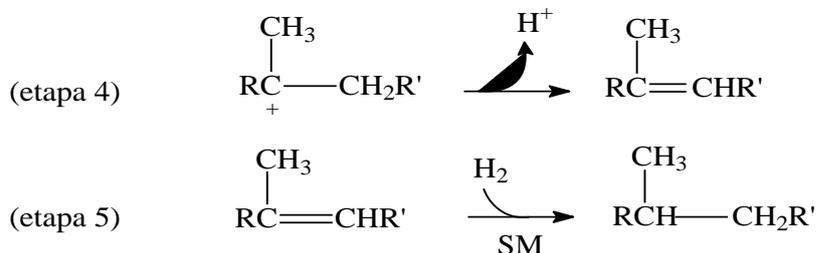
Posteriormente, sob ação dos sítios ácidos do suporte, a olefina é transformada em um carbocátion terciário. Embora não seja consenso entre os autores da área, será apresentada aqui uma proposta baseada nos trabalhos de Guisnet et al.⁵⁶, que envolve duas etapas. Primeiramente, a olefina seria protonada, gerando um carbocátion secundário:



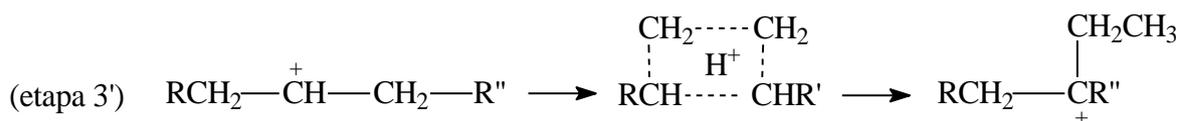
O carbocátion, via um intermediário ciclopropano protonado, formaria então um carbocátion terciário, mais estável:



Na sequência, o carbocátion seria desprotonado para formar uma olefina que, por sua vez, seria hidrogenada pela ação de um sítio metálico (etapas 4 e 5, respectivamente) para gerar um isoalcano.



Na etapa 3, em vez do ciclopropano protonado, poderiam ser formados outros intermediários do mesmo tipo, o que explicaria a ocorrência de outros isômeros que não os metilalcanos. Por exemplo, a ocorrência de etilalcanos seria explicada pela formação do intermediário ciclobutano protonado:



No presente trabalho os catalisadores estudados foram de metais platínicos (Pt e Pd) sob suportes zeolíticos. Por este motivo será dedicada uma seção específica para esta classe de materiais, as zeólitas, que vêm sendo amplamente utilizada em catálise heterogênea, na área química.

2.4. ZEÓLITAS

Há cerca de 250 anos, o mineralogista sueco Cronstedt descobriu um mineral que intumescia quando aquecido por uma chama. Foi verificado que aquele material pertencia a classe de minerais aluminossilicatos hidratados, que foi denominada de zeólitos (termo derivado das palavras gregas *zeo* e *lithos*, ou seja, pedra que ferve).⁵⁶

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos. Estruturalmente, são polímeros cristalinos baseados num arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 , onde T representa geralmente Si e Al, ou ainda B, Ge, Fe ou P, sendo os tetraedros ligados pelo vértice por um átomo de oxigênio para formar subunidades e, finalmente, enormes redes.

O tetraedro SiO_4 é neutro, enquanto que o AlO_4 possui uma carga negativa, como ilustrado na Figura 25. Sendo assim, para cada átomo de Al que compõe a rede cristalina existe um cátion fora da rede para compensar a carga negativa. Estando os cátions fora da rede, podem ser facilmente trocados por outros em solução. Esta característica confere às zeólitas a propriedade de troca iônica. O desbalanço de carga faz com que apareçam sítios ácidos, tanto de Brønsted-Lorry quanto de Lewis, neste tipo de estrutura.^{50,56,57}

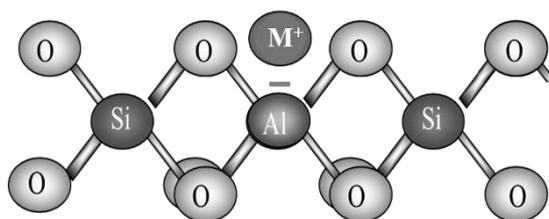


Figura 25. Unidade básica da estrutura das zeólitas.

Cátions M^+ são geralmente substituídos por troca iônica pelo H^+ , como forma de acentuar a acidez dos sítios. Esta substituição se faz necessária pois, de um modo geral, os ácidos de Brønsted-Lorry são mais ativos nos mecanismos catalíticos.

As análises de acidez dos catalisadores serão discutidas mais criteriosamente na Seção 4.1.3, estas análises mostram que os sítios de Lewis acarretam uma acidez mais fraca e os de Brønsted-Lorry, ou seja, o cátion H^+ , uma acidez mais forte ao catalisador.⁵⁸

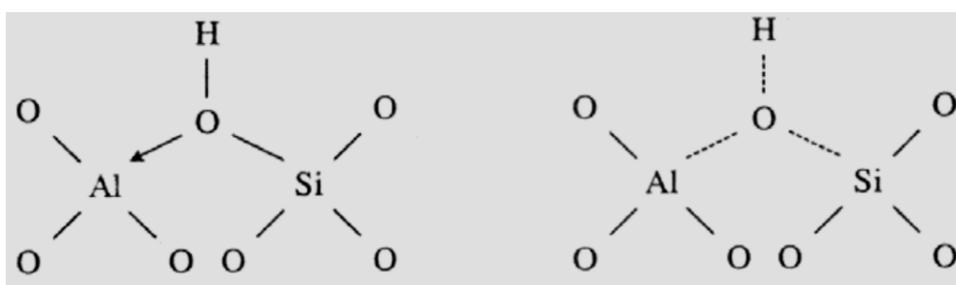


Figura 26 – Modelos propostos para sítios de Brønsted-Lorry em zeólitas.

O tamanho dos canais de uma zeólita varia com o número de ligações TOT, a formação das estruturas pode ser visualizada mais facilmente por meio da existência de unidades secundárias de construção (*secondary building units* ou SBU) originadas da união de tetraedros, como mostra a Figura 27.^{56,57}



Figura 27 - Estruturas secundárias de zeólitas.⁵⁹

Estas estruturas, por sua vez, se ligam de diferentes formas, formando canais e a rede cristalina do material, como ilustra a Figura 28.

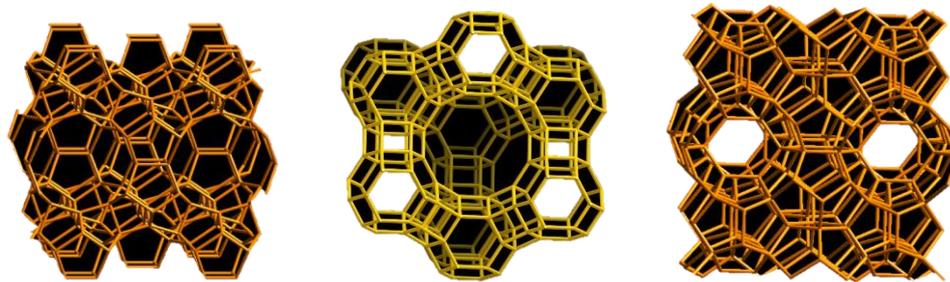


Figura 28 – Exemplos de estruturas zeolíticas: NON, FAU e MEP, respectivamente.⁵⁹

A classificação quanto ao tamanho dos canais é definida em três categorias, em função do número de átomos T presentes nas aberturas dos poros mais largos⁶⁰:

- zeólitas de poros pequenos – aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 3,0 Å a 4,5 Å;
- zeólitas de poros médios – aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 4,5 Å a 6,0 Å;
- zeólitas de poros grandes – aberturas com 12 átomos T e diâmetros livres de 6,0 Å a 8,0 Å.

A maioria dos centros ativos das zeólitas estão situados no interior dos poros, de forma que a atividade reacional destes materiais depende da difusão das moléculas para o interior dos microporos zeolíticos. Esta característica confere às zeólitas a propriedade definida como “seletividade de forma”, a qual permite conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado e evitar reações paralelas indesejadas.^{56,60}

A Figura 29 demonstra os tipos de seletividade de forma que as zeólitas podem apresentar. Sendo estas, de reagente, de produtos e de estados de transição. Na seletividade de reagentes, determinados compostos não entram nos poros da zeólita, prestando assim uma pré seleção reacional. Na seletividade de produtos as reações tendem a deslocar o equilíbrio em função das substâncias que saem com maior facilidade dos poros. E por fim, na seletividade de intermediários,

somente saem dos poros os compostos com tamanho e formato similar aos canais, e a zeólita age novamente como peneira molecular. Este último tipo de seletividade possui o inconveniente de saturar os poros com os compostos intermediários que não conseguem sair.⁶¹

É importante ressaltar que a propriedade de seletividade de forma só ocorre na superfície interna destes materiais, ou seja, nos canais microporosos. Podendo ocorrer reações distintas, em menor escala, nas superfícies externas.

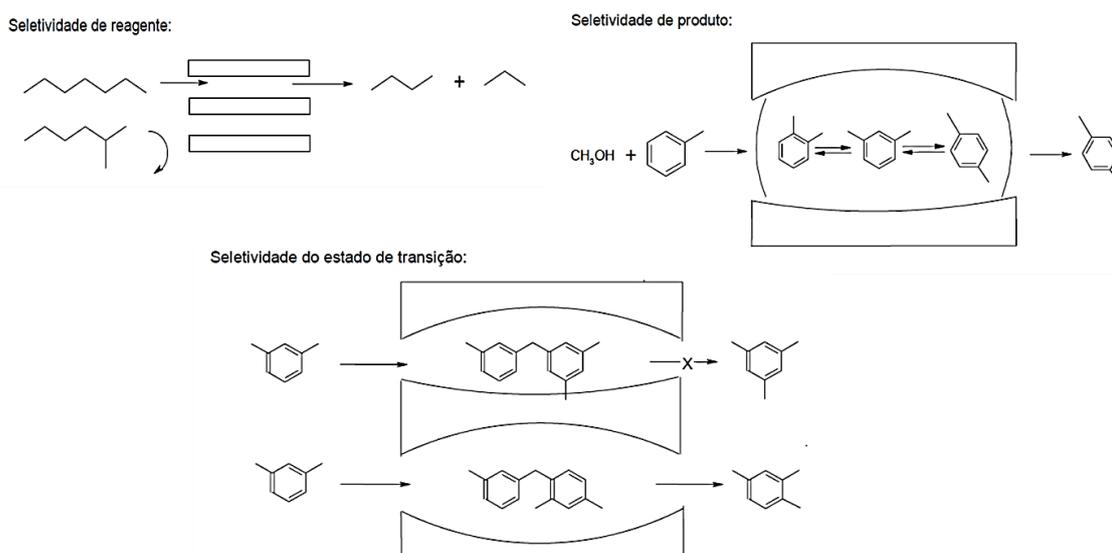


Figura 29 - Tipos de seletividade de forma observadas em peneiras moleculares. (Adaptado de Guisnet et al.)⁵⁶

As zeólitas têm sido bastante utilizadas em processos catalíticos pois se destacam em comparação a outros catalisadores devido às suas propriedades singulares. Em resumo, as principais propriedades das zeólitas são: estrutura microporosa, que propicia maior superfície interna do que externa; estrutura de canais e cavidades regulares e uniformes, conferindo às zeólitas a propriedade de seletividade de forma; existência de cátions de compensação, os quais permitem a propriedade de troca-iônica e conseqüente controle da acidez; alta acidez em fase sólida, o que facilita a manipulação do material; alta estabilidade térmica e menor sensibilidade ao ataque de água e contaminantes, como o enxofre.⁶²

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e a IZA (*International Zeolite Association*) recomendam a classificação das estruturas zeolíticas por um código mnemônico de três letras maiúsculas, por exemplo MOR

(modernita) e FAU (faujasita). É válido ressaltar que não necessariamente este código está relacionado às características estruturais.^{56,59}

2.4.1. ZEÓLITAS DO TIPO SILICOALUMINOFOSFATOS (SAPO's)

Atualmente, existe uma série de estruturas de aluminofosfatos microporosos nas regiões de poros pequenos, médios, grandes e supergrandes. Algumas delas são análogas àsquelas de zeólitas conhecidas, enquanto as demais são estruturas completamente novas, sem similares na natureza ou entre as zeólitas previamente sintetizadas.

Segundo a definição clássica, o termo zeólitas abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. A rigor, somente esses materiais poderiam ser chamados de zeólitas. No entanto, é razoável defender que o uso desse termo seja estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos (PO_4 , GaO_4 , etc.).^{58,63}

Os silicoaluminofosfatos (SAPO's) são uma classe de materiais microporosos originalmente desenvolvidos pela *Union Carbide Corporation*, contendo tetraedros de SiO_4 e PO_4 em sua estrutura.⁶⁴

A quantidade de átomos de fósforo modifica a acidez da rede cristalina, pois causa um rebalanceamento de cargas, como mostra a Figura 30. Na rede cristalina cada átomo central T recebe uma carga parcial 4^- , dos átomos de oxigênio dos vértices, dessa forma, na combinação de tetraedros AlO_4 e SiO_4 , há uma soma de carga parcial negativa de 8^- . Em contrapartida, as cargas formais positivas do Si e do Al somam 7^+ , gerando um sítio negativo, onde haverá um cátion de compensação gerando a acidez na rede.

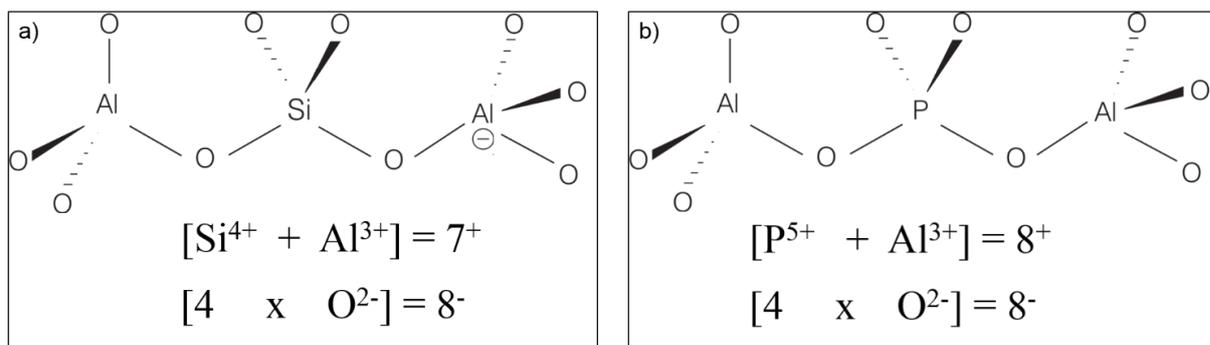


Figura 30 - Balanceamento de cargas nas redes cristalinas dos a) aluminossilicatos e dos b) silicoaluminofosfatos. (Adaptado de Santos et al.)¹⁰

Analogamente, cada átomo de Si adicionado à rede cristalina, acarretará em um acréscimo de carga parcial positiva de 1^+ , neutralizando a rede naquela região e causando uma diminuição da acidez naquele ponto. Dessa forma, a acidez das SAPO's é moderada em comparação aos aluminossilicatos, o que as torna bastante úteis em processos catalíticos onde a acidez deve ser controlada, como na hidroisomerização de hidrocarbonetos de cadeias longas, quando o craqueamento não é desejado. Os SAPO's têm sido estudados para reações de hidroisomerização, com indicativo de excelentes resultados.⁶⁵

Dentro desta classe de materiais zeolíticos existem algumas distinções que os categorizam, como por exemplo, o tamanho e formato dos poros ou a força dos sítios ácidos. Os dois silicoaluminofosfatos utilizados neste trabalho, o SAPO-11 e o SAPO-5, são melhor caracterizados nas sessões seguintes.⁶⁶

2.4.1.1. SAPO-11

A zeólita SAPO-11 faz parte da classe dos silicoaluminofosfatos (SAPO-n), seu sistema de poros é do tipo unidimensional, como ilustra a Figura 31. Os tamanhos de poros variam de 0,39 a 0,64 nm.^{59,60} Na classificação de estruturas zeolíticas, a SAPO-11 faz parte da classe de materiais ALPO-AEL (Aluminophosphate eleven), que possuem composição básica $[Al_{20}P_{20}O_{80}]$.⁵⁹ Um ALPO ideal consiste em tetraedros de oxigênio circundante quantidades iguais de átomos de alumínio e de fósforo em um quadro neutro. O silício é adicionado na síntese, substituindo átomos de Al. A quantidade de Si acrescentado à rede é proporcional à acidez à qual se deseja atingir.

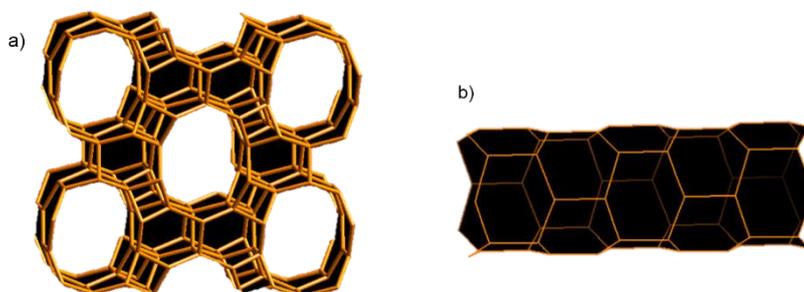


Figura 31 - Estrutura da rede (a) e dos canais (b) da zeólita do tipo AEL.⁵⁹

A estrutura de poros dessa classe de sólidos cristalinos é do tipo ortorrômbica, que caracteriza-se por três eixos cristalográficos mutuamente perpendiculares, mas com comprimentos distintos entre si ($a = 8.3 \text{ \AA}$, $b = 18.7 \text{ \AA}$, $c =$

13.4 Å).^{56,59} O sistema de poros é predominantemente mesoporoso, com anéis de 10 membros (Figura 32), estes por sua vez são ligados por anéis de 4 e 6 membros para formar a rede cristalina como mostra a Figura 33.

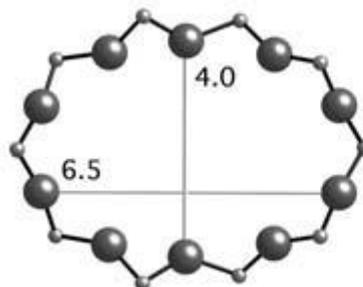


Figura 32 - Representação dos anéis constituintes dos poros de zeólitas do tipo AEL, medida em Å.⁵⁹

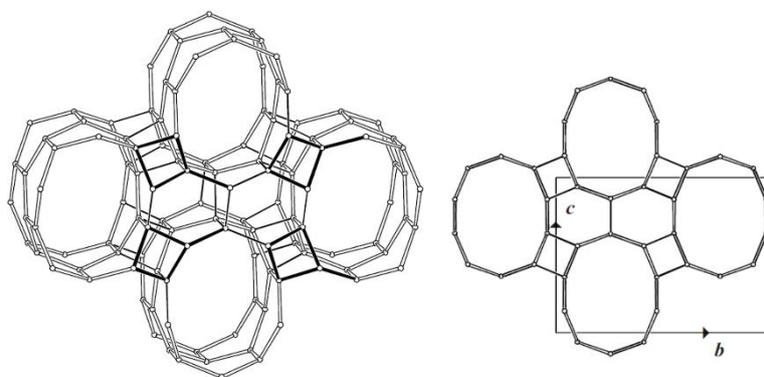


Figura 33 - Modo de conexão dos anéis na zeólita AEL.⁵⁹

De forma geral, pesquisas realizadas até o presente momento para a utilização das SAPO's em reações de isomerização, vêm mostrando que a natureza unidimensional dos poros na SAPO-11; a alta cristalinidade; e a acidez moderada, conferida pela presença de fósforo na rede, contribui para a obtenção de bons resultados em reações de isomerização de n-parafinas de longas cadeias.^{67,51,68} Seu sistema mesoporoso é seletivo para isômeros monorramificados, dado o diâmetro médio dos canais e o raio hidrodinâmico das moléculas.^{51,69}

A Figura 34 mostra as medidas, em Å, dos raios do n-hexano e de três de seus isômeros com ramificações do grupo metil, um monorramificado (2-metilpentano), um birramificado com ramificações adjacentes (2,3 –dimetilbutano) e um birramificado ramificações axiais (2,2-dimetilbutano). Comparativamente, pode-se observar a relação do diâmetro molecular com a quantidade e a posição das ramificações, dessa forma, é possível utilizar a propriedade de seletividade de forma das zeólitas, de acordo com seu tamanho de poro, para a obtenção de produtos específicos.

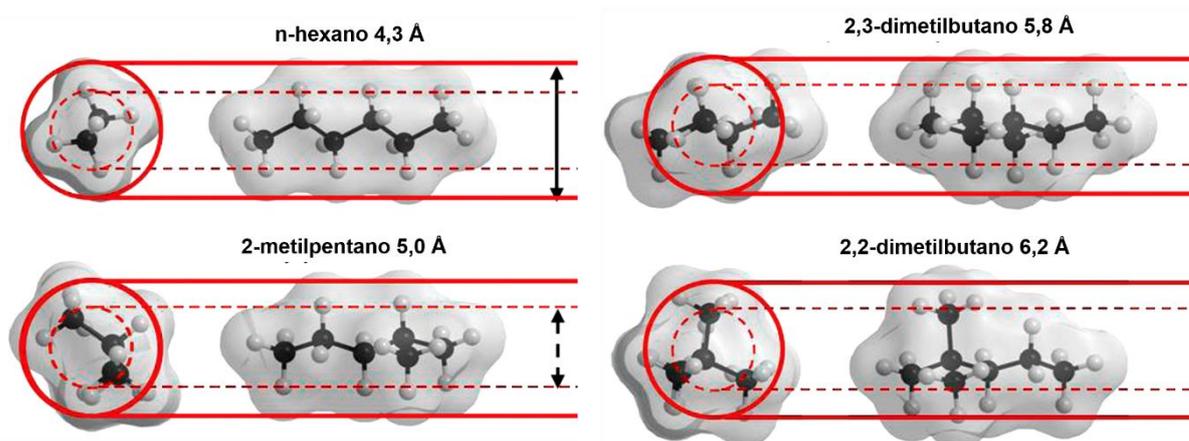


Figura 34 - Diâmetros cinéticos de isômeros do hexano: (a) n-hexano, (b) 2-metilpentano, (c) 2,3-dimetilbutano e (d) 2,2- dimetilbutano. As estruturas otimizadas foram geradas utilizando ChemBio3D Ultra (Cambridge-Soft).⁵³

2.4.1.2. SAPO-5

A SAPO-5, assim como a SAPO-11, faz parte da classe dos silicoaluminofosfatos (SAPO-n) e possui sistema de poros unidimensional. Na classificação de estruturas zeolíticas, a SAPO-5 faz parte da classe de materiais AFI (*Aluminophosphate Five*), com composição básica $[Al_{12}P_{12}O_{48}]$.^{59,60} A estrutura da rede cristalina e o sistema unidimensional de poros é ilustrado na Figura 35.

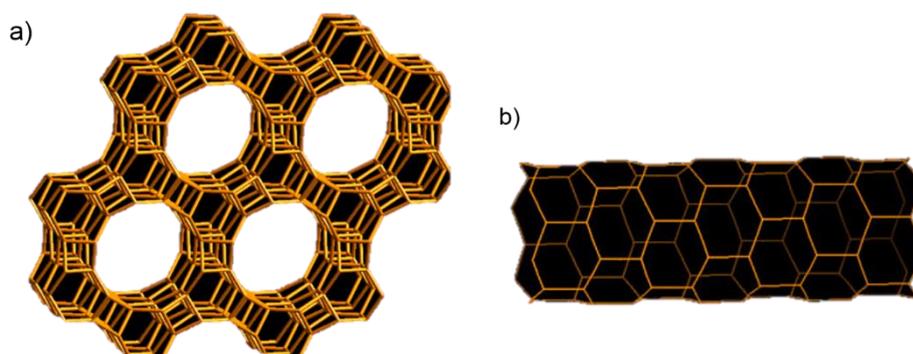


Figura 35 - Estrutura da rede (a) e dos canais (b) da zeólita do tipo AFI.⁵⁹

O sistema poroso das zeólitas do tipo AFI está na classe dos macroporosos, com anéis de 12 membros (Figura 36). A acidez da SAPO-5 é, de um modo geral, mais acentuada, sendo menor do que das zeólitas ALPO's e maior que a acidez da SAPO-11.⁷⁰

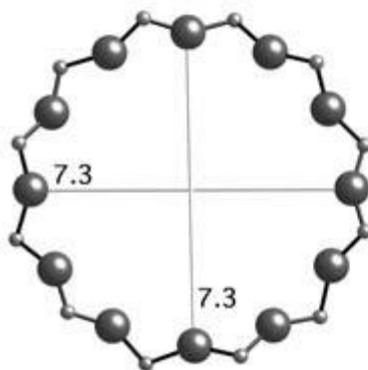


Figura 36 - Representação dos anéis constituintes dos poros de zeólitas do tipo AFI, medida em Å.⁵⁹

A rede cristalina das zeólitas AFI também é do tipo ortorrômbica, seus anéis principais são ligados por estruturas secundárias formadas por anéis de 4 e 6 membros, como ilustra a Figura 37.

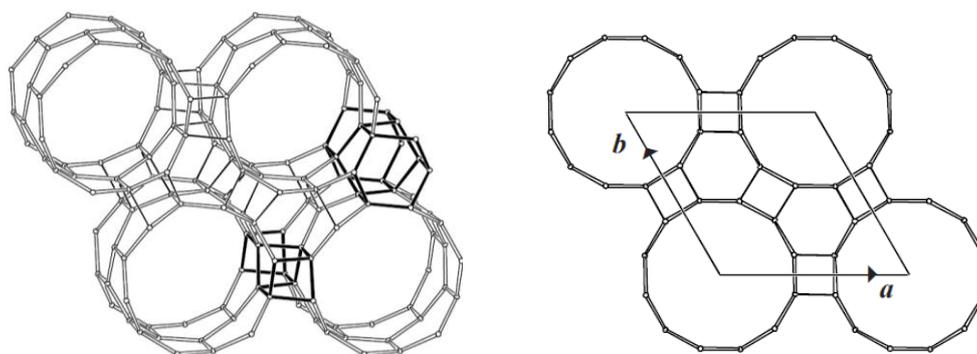


Figura 37 - Modo de conexão dos anéis na zeólita AFI.⁵⁹

Devido a sua estrutura macroporosa, os canais da zeólita SAPO-5 comportam moléculas com raio hidrodinâmico relativamente maiores. A literatura mostra que, na isomerização de n-parafinas este tipo de peneira molecular permite a formação de alcanos multirramificados.⁶⁹

2.5. CRAQUEAMENTO

De um modo geral este é um processo bastante utilizado tanto no refino do petróleo, quanto em processos de obtenção de biocombustíveis, na obtenção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina, a partir de parafinas mais longas. Entretanto, o craqueamento também é uma reação paralela que concorre diretamente com a isomerização, devido ao fato de esta última ocorrer a temperaturas relativamente altas. Como o foco do presente trabalho envolve reações com n-parafinas de cadeias longas, faz-se necessário um estudo mais aprimorado das reações que envolvem o craqueamento, de modo a obter o maior controle quanto possível da

relação craqueamento/isomerização, de acordo com o produto que se pretende obter.

Segundo a IUPAC, craqueamento é a decomposição térmica ou termocatalítica de um composto, tal como um hidrocarboneto, em espécies químicas de menor massa molecular.⁷¹ A quebra das moléculas em uma reação de craqueamento se deve ao fato de o aquecimento fornecer energia térmica que em nível atômico pode ser entendido como um aumento da energia cinética das partículas quando essa energia supera a energia potencial que mantêm os átomos unidos e a ligação se rompe.⁷²

O tratamento térmico de hidrocarbonetos segue o mecanismo de reação via radical livre, isto é, partículas eletricamente neutras, mas altamente reativas. As reações se processam em etapas: iniciação (formação do radical livre), reações em cadeia e a terminação, combinação de dois radicais livres constituindo a etapa final.⁷² Na Seção 4.3.1, onde se discute o craqueamento de parafinas modelo adotadas no trabalho, encontram-se proposições de mecanismos para o craqueamento de alcanos lineares.

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA

3.1. MATERIAIS

3.1.1. REAGENTES

Foram utilizados compostos modelo dodecano, octadecano e ácido dodecanoico, obtidos comercialmente pela Sigma-Aldrich. E produtos de óleos de soja e de coco hidrogenados. Os óleos vegetais também foram obtidos comercialmente; o de coco, pela Dr. Orgânico, e o óleo de soja, pela Soya.

3.1.2. CATALISADORES

Os catalisadores são do tipo impregnados, para os quais foram utilizados suportes zeolíticos SAPO-11 e SAPO-5, obtidos da ACS Material. Como fonte dos metais de deposição foram utilizados os sais acetato de paládio (II) ($\text{Pd}(\text{AcO})_2$) e tetracloreto de platina (IV) (PtCl_4), ambos adquiridos pela Sigma-Aldrich.

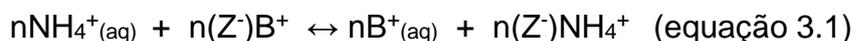
3.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores utilizados foram do tipo bifuncional (Seção 2.3.1), preparados pela deposição de Pd e Pt sobre a superfície de suportes do tipo silicoaluminofostatos: SAPO-11 e SAPO-5.

3.2.1. ATIVAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS DO SUPORTE PELO MÉTODO DA TROCA-IÔNICA

Os suportes SAPO-11 e SAPO-5 foram tratados pelo método de troca-iônica com a finalidade de ativar sítios ácidos de Brønsted-Lorry na estrutura zeolítica. A troca iônica é feita entre um cátion A do sólido com um cátion B de uma solução concentrada, neste caso, Nitrato de Amônio (NH_4NO_3) 1 mol L^{-1} . Durante a síntese de materiais zeolíticos, formam-se íons positivos de compensação das cargas negativas devido ao desbalanceamento de cargas. Estes cátions podem ser de metais alcalinos, alcalinos terrosos ou hidrogênio, sendo este último o cátion de

maior interesse, pois consistem nos sítios ácidos de Brønsted-Lorry importante nos mecanismos das reações de isomerização. O equilíbrio de uma reação de troca-iônica é sempre reversível. A representação do equilíbrio gerado na troca-iônica é dada na equação 3.1.

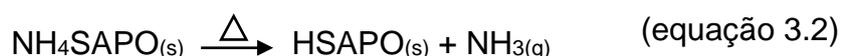


Onde Z^- são sítios de carga parcial negativa da estrutura zeolítica, gerados pelo desbalanceamento de cargas na rede cristalina; B^+ são cátions de compensação presentes na estrutura e n , o número de sítios onde ocorrerá a troca-iônica.⁷³

No procedimento de troca iônica, os suportes foram deixados sob agitação e aquecimento ($\approx 90\text{ }^\circ\text{C}$) em contato com a solução concentrada de Nitrato de Amônio 1 mol.L^{-1} , na proporção de 100 ml de solução para cada 1 g de suporte. Estas condições foram mantidas por 16 h em um primeiro ciclo da troca-iônica. Ao fim deste ciclo, a solução de Nitrato de Amônio saturada foi descartada, e uma nova solução foi adicionada ao sistema, nas mesmas condições e proporções para um segundo ciclo da troca-iônica, que foi conduzido por 24 horas. Ao fim da troca-iônica, o sólido foi separado por centrifugação e seco a $115\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

3.2.2. PROCESSO DE CALCINAÇÃO

O processo de calcinação da zeólita, que após a troca iônica se encontra na sua forma amoniacal ($\text{NH}_4\text{SAPO-n}$), tem como finalidade remover a água adsorvida nos canais das zeólitas e, principalmente, promover a substituição dos cátions amônio (NH_4^+) por prótons, de forma a conferir o desejado caráter ácido à zeólita. A equação 3.2 representa o que acontece do processo de calcinação do suporte na sua forma amoniacal.



As calcinações foram procedidas em um forno tubular de quartzo, vedado, que permite a passagem de fluxo de gás. Conforme descrito na Figura 38, a calcinação foi realizada em duas etapas: 1) aquecimento até $450\text{ }^\circ\text{C}$ ($3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 4 h),

sob fluxo de $N_2(g)$; 2) aquecimento de 450 °C até 600 °C (3 °C/min), sob fluxo de $O_2(g)$, seguido por um patamar de 2 h nessa temperatura e no mesmo fluxo de gás.

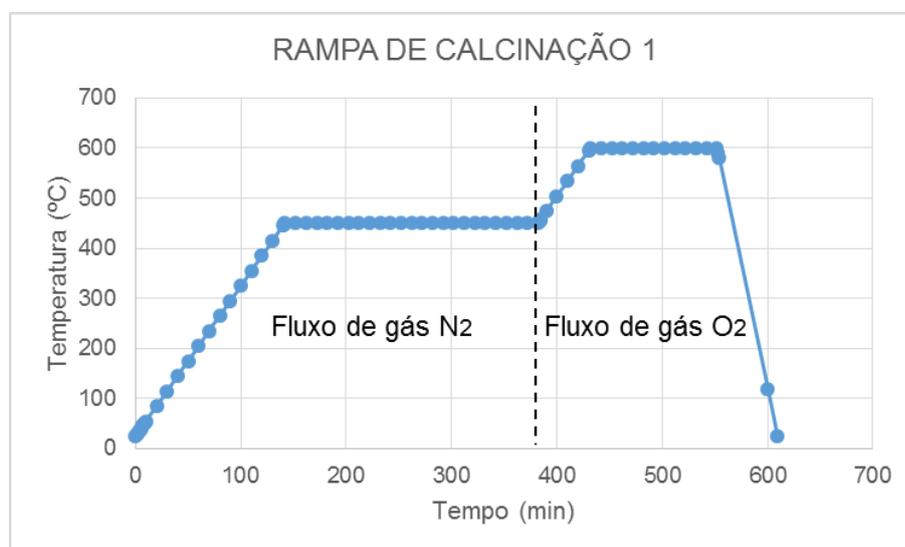


Figura 38 - Procedimento de calcinação dos suportes zeolíticos.

Na primeira parte da calcinação, com fluxo de N_2 , destaca-se a ocorrência de dois eventos: entre 150 °C a 250 °C, a dessorção de água fisissorvida na zeólita; entre 300 °C e 400 °C, a liberação da amônia e a formação da zeólita protônica.⁷⁴

De modo geral, a síntese das zeólitas é realizada utilizando precursores orgânicos como moldes da estrutura. Dessa forma, a segunda parte da calcinação, com fluxo de O_2 , foi realizada com a finalidade de retirar eventuais resquícios de matéria orgânica presente no material.

3.2.3. IMPREGNAÇÃO DOS METAIS NOS SUPORTES ZEOLÍTICOS

Uma vez calcinados, os suportes foram submetidos à etapa de impregnação dos metais para obtenção dos catalisadores bifuncionais.

No presente trabalho, o Pd e a Pt foram depositados a partir de soluções de acetato de paládio (II) - $Pd(OAc)_2$ e tetracloreto de platina (IV) - $PtCl_4$, respectivamente. Para a deposição, o $PtCl_4$, foi dissolvido em solução aquosa; e o $Pd(OAc)_2$, em acetona, devido à baixa solubilidade do sal em água. A massa de sal presente nas soluções foi calculada de forma a resultar em uma proporção metal/suporte de 0,5% (m/m) em todos os catalisadores bifuncionais preparados

para este trabalho. A deposição foi realizada por dois métodos distintos: impregnação via seca e impregnação via úmida.

3.2.3.1. Impregnação via Seca (IVS) – Sem interação com o suporte

O método de impregnação via seca foi testado com Paládio, através do sal acetato de paládio (II), depositado na SAPO-11. Este método consiste em molhar o suporte com o mínimo volume de solução possível, dessa forma, o volume de solução do metal não deve exceder o volume de poros do suporte. Para tanto, o volume de poros do suporte foi previamente determinado por adsorção/dessorção de N₂, conforme descrito na Seção 4.1.2, sendo empregado então um volume equivalente de solução salina do metal.

A solução foi lentamente gotejada sobre o suporte para que a solução penetrasse nos poros por capilaridade. Uma vez que toda a solução foi gotejada, o sistema foi deixado em repouso em temperatura ambiente por 24 horas, para evaporação lenta do solvente. Posteriormente o catalisador foi seco a 110 °C por uma hora e posteriormente calcinado, a 400 °C por 2 h, sob fluxo de O₂, com razão de aquecimento de 3 °C/min, procedimento comum aos dois métodos.

O cálculo utilizado no procedimento é baseado na fórmula⁷³:

$$V = V_p m \quad (\text{equação 3.3})$$

Onde:

m (g) : massa do suporte a impregnar
 V_p (cm³/g): volume específico de poros do suporte
 V : volume da solução metálica a adicionar

3.2.3.2. Impregnação via Úmida (IVU) – Com interação com o suporte

No método de impregnação via úmida, empregado para deposição do paládio na SAPO-11, utilizaram-se os mesmos solvente e sal percussor e as mesmas proporções de massa do método via seca. Este método consiste em fazer a substância ativa entrar em contato com o suporte, interagindo com o mesmo via ligações de Van der Waals, ligações covalentes ou ligações iônicas.

A solução foi preparada diluindo-se o acetato de paládio (II) em 50 ml de acetona. O suporte foi mantido em contato com a solução, sob agitação e aquecimento, 50 °C, em sistema fechado, por 72 horas. Após este intervalo o sistema foi aberto para evaporação do excesso de solvente, em seguida o suporte foi seco, a 110 °C por uma hora e posteriormente calcinado, a 400 °C por 2 h, sob fluxo de O₂, com razão de aquecimento de 3 °C/min.

O método de impregnação via úmida também foi empregado na deposição da platina nos suportes SAPO-11 e SAPO-5. O sal platínico utilizado foi o tetracloreto de platina (IV), em solução aquosa. A proporção metal/suporte foi mantida em 0,5% (m/m).

3.2.4. REDUÇÃO DOS CATALISADORES

Após as etapas de ativação dos sítios e deposição dos metais os catalisadores foram reduzidos, a 400 °C, por 2 h, com razão de aquecimento de 3 °C/min, sob fluxo de H₂. Como as etapas de calcinação e de redução foram realizadas a mesma temperatura, os procedimentos foram realizados seguidamente, de modo a minimizar o tempo de aquecimento dos catalisadores, e possíveis comprometimentos estruturais. Entre a troca do gás O₂ (calcinação) para o gás H₂ (redução), foi deixado um fluxo de gás N₂ durante 15 minutos. As reduções também foram procedidas em forno tubular de quartzo.

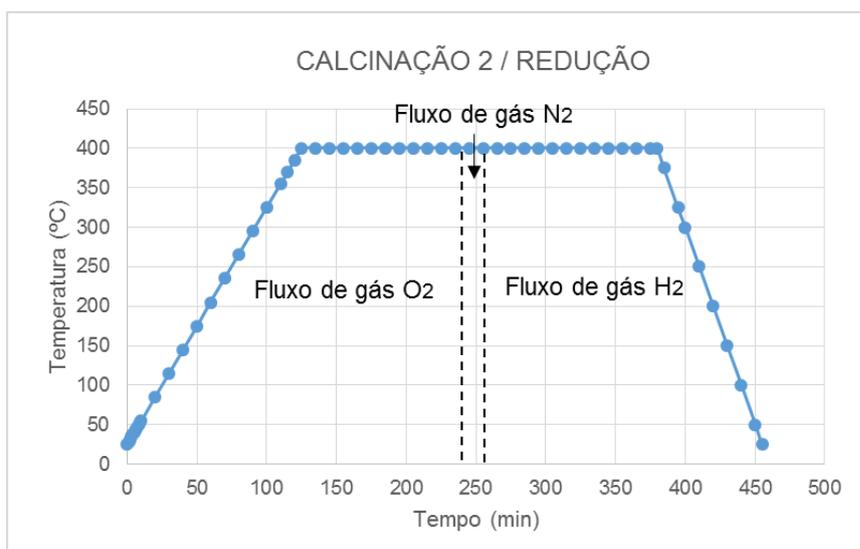


Figura 39 - Razão de calcinação/redução dos catalisadores.

Após a redução, os catalisadores foram armazenados em um recipiente sob atmosfera de N₂, e dentro de dessecador a vácuo, de modo a evitar o contato com o ar.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores foi realizada utilizando as análises de Difração de Raios X (DRX), Adsorção/Dessorção de N₂, Termodesorção (TPD) de Piridina e Quimissorção de H₂. Nos tópicos seguintes, será feita uma descrição sucinta de cada método de análise.

3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex 300. No método adotado, o ângulo θ foi varrido de 0 a 50° com incrementos de 0,05° e uma velocidade de 1 °/min.

3.3.2. ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N₂

A área específica, ou área de superfície total do sólido por unidade de massa, é um parâmetro crucial a ser determinado, pois é nela que a reação se processa.⁷⁵ Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade necessária de um adsorvato, geralmente um gás, para formar camadas sobre a superfície a ser medida.

Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido.^{75,76} A partir do princípio descrito são obtidos gráficos denominados isotermas que permitem calcular, por meio de modelos matemáticos, as propriedades texturais de um sólido.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (77.3 K) foram obtidas em um equipamento Quantachrome NovaWin 2200e. A área superficial foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller). O volume de microporos e a área superficial de microporos foram obtidas pelo método *t-plot*. O volume de mesoporos foi determinado subtraindo-se, do volume de N₂ líquido adsorvido a uma pressão relativa de 0,98 ($V_{0,98}$), o volume de microporos. Portanto, nessa abordagem, $V_{0,98}$ é considerado como a soma dos volumes de micro e mesoporos.

3.3.3. TERMODESSORÇÃO (TPD) DE PIRIDINA

A análise de dessorção a temperatura programada de piridina foi realizada para verificar a acidez dos suportes utilizados nos catalisadores bifuncionais. Para isso, realizou-se a adsorção de piridina gasosa nos catalisadores e a posterior análise por termogravimetria (TG). Para a adsorção da piridina, as amostras (entre 40 e 50 mg) foram acondicionadas em cadinhos de platina, que foram colocadas em uma cápsula de porcelana de baixa profundidade. A cápsula foi colocada em um forno tubular da Thermolyne (Modelo F21135) com seu tubo conectado a um fluxo de N₂. Foram feitas conexões que permitiam que o N₂ fosse injetado diretamente para dentro do tubo ou então passasse primeiramente sobre piridina líquida. À saída do tubo, conectou-se um recipiente contendo solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl para neutralizar o excesso de base (Figura 40).

As amostras foram primeiramente tratadas a 300 °C, sob fluxo de N₂ (100 mL min⁻¹), por 1 h. Depois, o sistema foi resfriado para 100 °C e permitiu-se a passagem do N₂ pela piridina por 1 h de forma que esta fosse arrastada para dentro do tubo. Por fim, as amostras foram expostas a um fluxo de N₂, a 100 °C, por 2 h, para remoção da piridina fisicamente adsorvida.

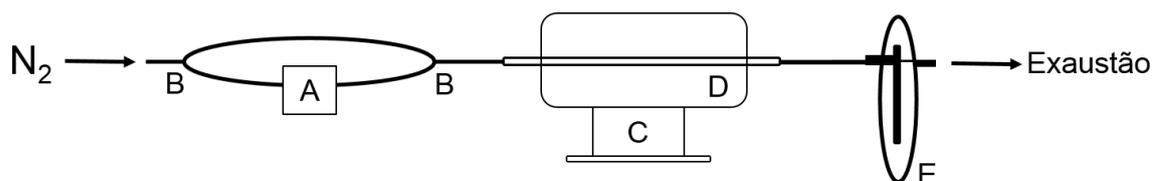


Figura 40 - Esquema do sistema de adsorção gasosa simultânea. Onde A – reservatório com Piridina, B – conexões, C – forno tubular, D – tubo de vidro com amostras e E - recipiente com HCl 0,1 mol.L⁻¹.

As amostras contendo a piridina quimicamente adsorvida foram analisadas por TG em um equipamento da Shimadzu, modelo DTG-60. A temperatura foi variada de 25 a 600 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N₂. Com a finalidade de determinar apenas a perda de massa relativa à dessorção da piridina, excluindo-se eventuais perdas devido à decomposição do suporte, foram obtidas também as curvas TG das amostras dos catalisadores sem piridina adsorvida.⁷⁷

A determinação da quantidade total de sítios ácidos se deu da seguinte forma: em primeiro lugar, foram desconsideradas as perdas de massa entre a temperatura ambiente e 130 °C, pois trata-se de perda de água e de possível piridina fisissorvida. As perdas de massa (em porcentagem) entre 130 e 600 °C foram determinadas e foi feita a subtração dos valores obtidos para as amostras antes e após o tratamento com piridina (m(%)). O resultado dessa subtração foi então considerado para o cálculo da quantidade total de sítios ácidos (SA, em $\mu\text{mol g}^{-1}$), a partir da massa molar da piridina (79,1 g mol⁻¹), segundo a equação 3.4.

$$SA(\mu\text{mol g}^{-1}) = \left(\frac{m(\%)}{79,1 \text{ g mol}^{-1}} \right) \cdot 10^6 \quad (\text{equação 3.4})$$

3.3.4. QUIMISSORÇÃO DE H₂

As medidas da dispersão dos metais nos catalisadores foram realizadas por quimissorção de H₂, em um equipamento Altamira Instruments, Modelo AMI-90R, com detector de espectrômetro de massas, empregando-se o método de pulsos. Nesse método, a amostra (cerca de 0,1 g) é acondicionada em uma célula de quartzo que é inicialmente aquecida até 400 °C (10 °C/min; 30 min) sob fluxo de 10 mL/min de uma mistura 10% (v/v) de H₂ em Argônio, de forma a garantir a redução do metal.

Posteriormente, o fluxo foi mudado para 10 mL/min de Argônio puro e a temperatura aumentada para 450 °C (10 °C/min; 30 min); essa etapa visa a garantir que todo o H₂ adsorvido sobre a superfície metálica seja removido. Então, a temperatura foi reduzida para 30 °C e pulsos de 500 μL da mistura de H₂ em Argônio

foram injetados e o fluxo de saída de H₂ monitorado por meio de um espectrômetro de massa. O raciocínio por trás do cálculo da dispersão metálica é exposto na sequência.

Aplicando-se a equação dos gases ideais, tem-se que a quantidade de moléculas de H₂ injetadas a cada pulso (n_{H_2}) é dada por:

$$n_{H_2} = \frac{p_{H_2} V}{RT} \quad (\text{equação 3.5})$$

Onde p_{H_2} é a pressão parcial do H₂ na mistura injetada. Como a mistura contém 10% de H₂, p_{H_2} corresponde a 0,10 vezes a pressão total da mistura gasosa que, por sua vez, corresponde à pressão atmosférica no laboratório.

Quando da injeção dos pulsos, o H₂ é quimicamente adsorvido sobre a superfície metálica do catalisador, até que esta seja saturada. No presente trabalho, como o *loop* disponível para a realização dos pulsos apresentava volume relativamente elevado, a saturação da superfície metálica ocorreu logo no primeiro pulso. Dessa forma, o primeiro pico apresentou-se menor em relação aos pulsos sucessivos, que passaram a apresentar aproximadamente a mesma área, conforme ilustrado na Figura 41.

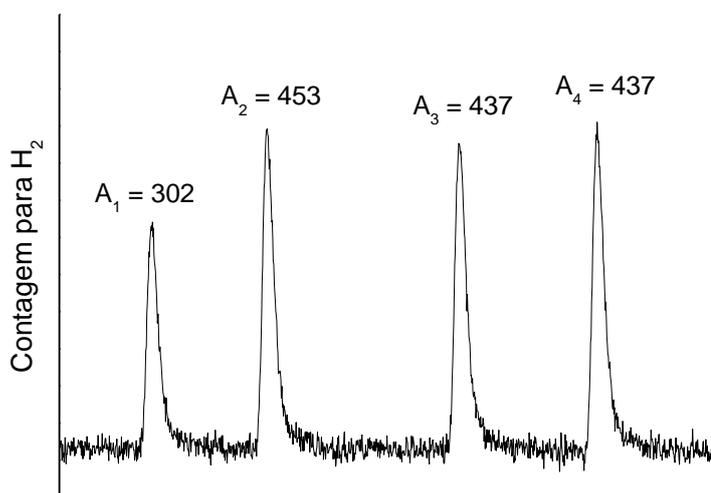


Figura 41 - Perfil dos picos referentes ao H₂ para as injeções dos pulsos da mistura H₂/Argônio durante análises de quimissorção.

A proporção entre a área do pico em que se deu a adsorção, A_1 , e a média das áreas dos picos correspondentes aos pulsos injetados após a saturação da superfície metálica, corresponde à proporção entre a quantidade de H₂ que não foi

adsorvido ($n_{\tilde{n}ads}$) durante a injeção do primeiro pulso e a quantidade total de H₂ injetado a cada pulso, n_{H_2} . Portanto, a quantidade de H₂ adsorvido (n_{ads}) pode ser calculada por meio da equação:

$$n_{ads} = \left[1 - \frac{A_1}{\left(\sum_{i=2}^q A_i \right) / (q-1)} \right] \cdot n_{H_2} \quad (\text{equação 3.6})$$

Para calcular a quantidade de átomos metálicos disponíveis na superfície, (i) desconsidera-se a ocorrência de adsorção física, o que é razoável visto a temperatura relativamente elevada do experimento (≈ 25 °C) e o fato de que o H₂ possui baixa propensão à fisissorção, e (ii) assume-se uma estequiometria para a quimissorção. Embora existam divergências quanto à essa estequiometria, usualmente adota-se que ela seja de um átomo de hidrogênio para cada átomo metálico, ou seja, meia molécula de H₂ para cada átomo metálico. Adotando-se essa estequiometria, a massa de metal disponível na superfície (m_M) é dada por:

$$m_M = 2 \cdot n_{ads} \cdot M_M \quad (\text{equação 3.7})$$

Onde M_M é a massa molar do metal.

Portanto, a porcentagem em massa do catalisador que corresponde a átomos metálicos disponíveis na superfície ($\%M_{sup}$) é dada por:

$$\%M_{sup} = \left(\frac{m_M}{m_{cat}} \right) \cdot 100\% \quad (\text{equação 3.8})$$

Onde m_{cat} corresponde à massa de catalisador empregada na análise.

Finalmente, a dispersão é calculada dividindo-se $\%M_{sup}$ pela quantidade total de metal no catalisador ($\%M_{tot}$):

$$dispersão (\%) = \frac{\%M_{sup}}{\%M_{tot}} \cdot 100\% \quad (\text{equação 3.9})$$

No presente trabalho, $\%M_{sup}$ foi considerado 0,50%, ou seja, foi assumido que todo o metal da solução impregnante tenha sido efetivamente depositado sobre o suporte durante o procedimento de preparação dos catalisadores (ver Seção 3.2.3).

3.4. REAÇÕES DE HIDROISOMERIZAÇÃO

As reações foram realizadas em um reator cilíndrico de aço inox com volume interno de 100 cm³. Na execução de cada reação, este é vedado por meio de um anel de bronze e cola para escapamento de veículos automotores, e fechado com seis parafusos. Acoplado ao cilindro, há uma válvula para inserção de gases e um manômetro para controle da pressão. Há, ainda, uma entrada para o termopar, que permite o monitoramento da temperatura interna. Em torno dos tubos de conexão do manômetro e da válvula para inserção de gases, há um sistema de resfriamento. Como fonte de calor foi utilizada uma resistência confeccionada de acordo com as medidas exatas do reator. A Figura 42 apresenta o reator utilizado.

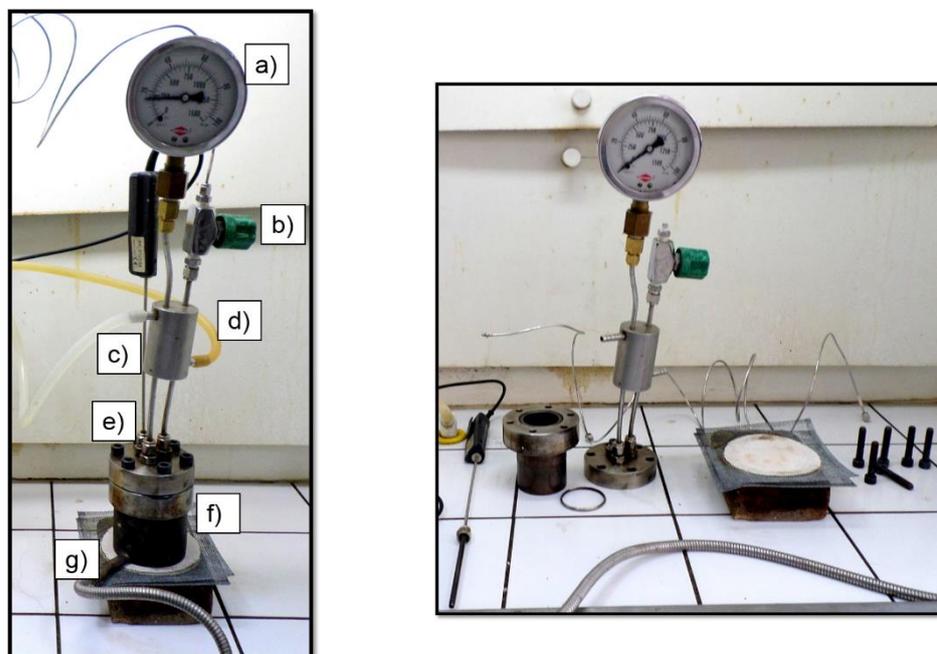


Figura 42 - Imagens do reator, onde a) manômetro, b) válvula de entrada e saída de gás, c) sistema de resfriamento, d) sistema de circulação de água, e) entrada do termopar, f) corpo do reator e g) resistência.

Os testes reacionais foram realizados em batelada, com quantidade de substrato padronizada em 10 mL. Antes de cada teste reacional catalítico, os catalisadores passaram por uma segunda redução, *in situ*, como forma de garantir que todo o metal estivesse presente na forma reduzida durante os testes reacionais. Este procedimento foi padronizado nas seguintes condições: pressão inicial de gás H₂ de 20 bar, a 400 °C, durante 1 h.

Após esta pré-etapa, o reator era resfriado à temperatura ambiente para a adição do substrato. De modo a evitar o contato do catalisador com o ar, o substrato era adicionado, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, através da abertura do termopar, enquanto um pequeno fluxo de N₂ era passado pelo reator.

Todos os testes reacionais foram realizados empregando-se uma pressão inicial de gás H₂ de 30 bar. Os demais parâmetros, como tempo reacional, temperatura, diferentes catalisadores e substratos foram sendo variados para o estudo das reações de isomerização.

A princípio foram realizadas reações de branco, reações somente com o suporte SAPO-11 e reações com catalisadores Pd/SAPO-11 impregnados por diferentes métodos de deposição (via úmida e via seca). Nesta etapa as reações foram realizadas a 350 °C, por 3 h, com o composto modelo dodecano como substrato. O objetivo foi de avaliar o perfil dos produtos com hidrotratamento puramente térmico e do térmico catalítico, bem como de avaliar qual método de impregnação produziu o catalisador mais ativo.

Em seguida foram realizadas reações com Pd/SAPO-11 a fim de testar os catalisadores preparados por diferentes métodos de impregnação e sal orgânico de paládio. Estes testes foram realizados a 350 °C, por 3 h, com o composto modelo dodecano.

Posteriormente foram realizadas reações com o composto modelo dodecano e catalisador e Pt/SAPO-11 para realizar o estudo das melhores condições reacionais de isomerização. Nesta etapa foram testadas diferentes temperaturas (325 °C, 350 °C e 375 °C) e tempos reacionais (3 h e 8 h), na proporção de 5% (m/v) de catalisador em relação ao substrato.

Uma vez realizados os estudos de métodos de preparação e atividade dos catalisadores, bem como das condições reacionais mais efetivas, deu-se início aos testes reacionais com produtos da HDO de óleos vegetais. Foram realizadas reações de isomerização com os produtos de óleos de coco e de soja. Para estes testes foi mantido o catalisador Pt/SAPO-11. A princípio as condições reacionais foram: 350 °C, por 8 h, com proporção catalítica de 5% (m/v) em relação ao substrato. Posteriormente foram realizados testes com temperatura reacional de 400 °C, na tentativa de otimizar a isomerização destes produtos.

Outros testes reacionais realizados foram:

- Acidificação do dodecano, utilizando ácido láurico, para verificação do rendimento reacional em função de resíduos de ácidos graxos – a acidificação foi realizada de modo à obtenção de produto com 0,35 mg KOH/g de acidez. Antes da reação o produto foi titulado com solução de KOH a 0,01 mol L⁻¹, para comprovação da acidez.
- Reação de isomerização com o produto desoxigenado do ácido dodecanoico, de forma a verificar se resíduos de catalisadores da reação de hidrodessoxigenação poderiam diminuir a eficiência da reação de isomerização.
- Reação de isomerização do ácido dodecanoico para verificação da capacidade de desoxigenação do catalisador Pt/SAPO-11.

Em todos os testes foram mantidas as condições reacionais de 350 °C, por 8 h, com proporção catalítica de 5% (m/v), com o catalisador Pt/SAPO-11.

3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

Os produtos obtidos das reações foram analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID) para a análise quantitativa dos compostos, utilizando o equipamento GC-2010 da Shimadzu com uma coluna de polidimetilsiloxano Rtx – 5MS (30 m; 0,25 mm). Os parâmetros da análise são: temperatura inicial de 50 °C (5 min), com razão de aquecimento de 5 °C/min até 270 °C (15 min).

Os produtos também foram analisados por cromatografia gasosa (equipamento GC-17a da Shimadzu) com acoplamento de um espectrômetro de massa (GC-MS-QP5050A) para a análise qualitativa dos compostos. A coluna utilizada foi a mesma empregada nas análises GC-FID. Para o método das análises, foi utilizada temperatura inicial de 50 °C (5 min), temperatura final de 295 °C (15 min), e razão de aquecimento de 7 °C/min.

A identificação dos compostos foi realizada por meio dos cromatogramas gerados comparados aos da biblioteca digital *Wiley Library* CLASS-5000, da Shimadzu e do cálculo dos índices de Kovats⁷⁸, com posterior comparação a dados disponíveis na literatura.^{79,80} Os índices de Kovats são calculados por meio do tempo de retenção de cada componente e os valores são comparados aos disponíveis na

literatura. O cálculo do índice pode ser realizado de duas formas. Quando se utiliza, na análise, um gradiente de temperatura, como foi empregado neste trabalho, utiliza-se a seguinte equação:

$$I_A = 100N + \frac{t'R_A - t'R_N}{t'R_{(N+1)} - t'R_N}$$

Nessa equação, I_A é o índice de Kovats do componente A, $t'R_A$ é o tempo de retenção do componente A, e $t'R_N$ e $t'R_{N+1}$ são os tempos de retenção dos hidrocarbonetos saturados com N e (N+1) átomos de carbono, respectivamente.

Uma vez identificados os compostos pela análise de GC-MS e quantificados com base nas áreas dos picos obtidos pela análise de GC-FID, os dados dos espectros de ambas as análises foram cruzados para a elaboração de planilhas de comparação (em %) da quantidade de cada classe de compostos.

Por fim, foram realizadas análises de densidade, viscosidade cinemática e ponto de congelamento de alguns dos produtos e dos substratos ainda não isomerizados, de modo a realizar comparações acerca das modificações destas propriedades físico-químicas acarretadas pela isomerização das cadeias lineares.

O ponto de congelamento foi obtido por meio da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), realizada em equipamento da Shimadzu, modelo DSC-60, com razão de aquecimento de 10 °C/min e variação de temperatura de -100 a 100 °C. Esta análise permite verificar a variação do fluxo de calor na amostra em função da temperatura, dessa forma é possível observar os momentos de transição de estado físico da amostra. É válido destacar que, como os produtos obtidos são compostos por misturas complexas, não observa-se uma temperatura específica de fusão ou congelamento, mas sim uma faixa de temperatura na qual a transição ocorre. Dessa forma optou-se por comparar os resultados através do menor valor de fluxo de calor verificado nos gráficos de DSC para cada amostra.

As análises de densidade e viscosidade foram realizadas em equipamento Anton Paar, Modelo SVM 3000, a densidade foi verificada a 15 °C, e a viscosidade cinemática, a 40 °C.

3.6. REAÇÕES DE HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO)

As reações de desoxigenação foram realizadas por outros colaboradores do projeto. Foram realizadas utilizando o mesmo reator descrito na Seção 3.5. O catalisador utilizado foi de Níquel e Molibdênio suportados em Alumina, sulfetado ($\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), em pellets, fornecido pela Petrobrás.

Para a realização dos testes catalíticos, foram utilizadas como substratos ácido dodecanoico (ácido láurico), como composto modelo para análise dos parâmetros reacionais, e óleos de coco e de soja comerciais. Os testes foram realizados em batelada, com 10,0 mL do ácido e 8,0% (m/m) do catalisador.

Antes de cada teste catalítico, o catalisador foi submetido a uma etapa de ressulfetação visando a garantir que os metais fossem integralmente encontrados na forma de sulfeto. Para isso, o catalisador foi colocado no reator e este foi purgado com um fluxo de $\text{N}_2(\text{g})$ (15 minutos). Posteriormente, 0,50 mL de disulfeto de carbono (CS_2) foi adicionado e o reator pressurizado com $\text{H}_2(\text{g})$, a 30 bar, e aquecido a 400 °C por 1 h.

Após a ressulfetação, o reator era resfriado até a temperatura ambiente e depressurizado. Uma nova purga com $\text{N}_2(\text{g})$ era realizada (15 minutos), seguida por uma purga com $\text{H}_2(\text{g})$. Então, os substratos eram adicionados e o reator fechado, repressurizado com $\text{H}_2(\text{g})$ a 30 bar novamente e aquecido até a temperatura de realização dos testes: 280, 340 e 400 °C. Alcançadas essas temperaturas, a pressão interna atingiu aproximadamente 65, 75 e 85 bar, respectivamente.

3.6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE DESOXIGENAÇÃO

Os produtos líquidos das reações foram separados por centrifugação e/ou filtração e analisados por GC-MS, conforme descrito na Seção 3.5, pelos mesmos métodos de análise e identificação. Além disso, os produtos foram também caracterizados por meio da determinação do índice de acidez (método AOCS Cd-3d-63-O) e de análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento Shimadzu IR Prestige-21 usando um detector *DLATGS*.

A caracterização destes produtos não será abordada de forma detalhada por se tratar de trabalho de outros colaboradores do projeto. Apenas os resultados foram considerados para caracterizar os substratos utilizados nas reações de isomerização.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1. ANÁLISE DE ESTRUTURA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise de Difração de Raios X consiste em incidir um feixe colimado e monocromático de raios X sobre a amostra. Os efeitos de interferência causados pela reflexão de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios X) pelos materiais, em particular os catalisadores, podem informar sobre as estruturas do material.⁸¹ Dessa forma, cada material irá gerar um difratograma característico de acordo com a disposição de suas partículas, bem como a organização das mesmas (cristalinidade).

4.1.1.1. SAPO-11

A Figura 43 mostra o difratograma da estrutura de uma zeólita do tipo AEL, classe de materiais zeolíticos à qual pertence o suporte SAPO-11. De um modo geral, espera-se que o difratograma da zeólita SAPO-11 se assemelhe ao da Figura 43, mas com diferenças acentuadas pela troca de átomos de Al por átomos de Si, e pelo procedimento calcinação realizado no tratamento do suporte.

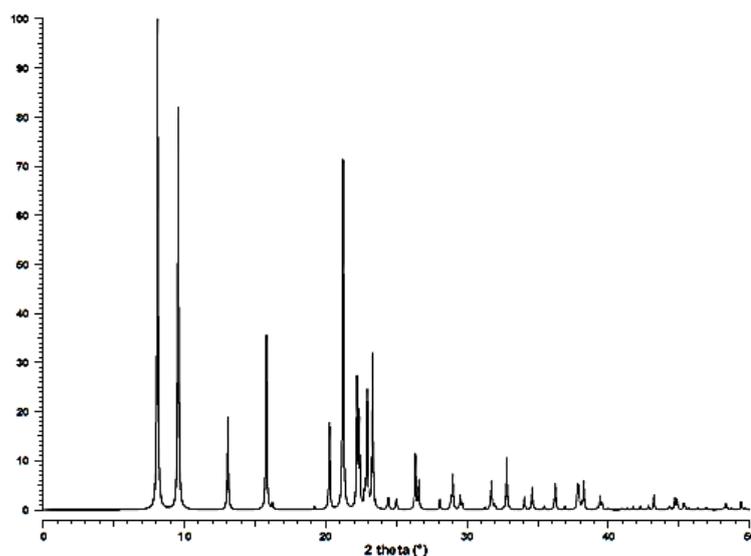


Figura 43 - DRX da zeólita do tipo AEL (ALPO-11) segundo a compilação da Collection of Simulated XRD Power Patterns for Zeolites.⁸²

A Figura 44 mostra a comparação do difratograma obtido da análise do suporte SAPO-11 obtido comercialmente para este trabalho (B) e um difratograma característico da SAPO-11, extraído da literatura (A)⁵¹ ambas as amostras são calcinadas. A semelhança dos espectros comprova que o material obtido comercialmente condiz com a estrutura de zeólitas do tipo SAPO-11.

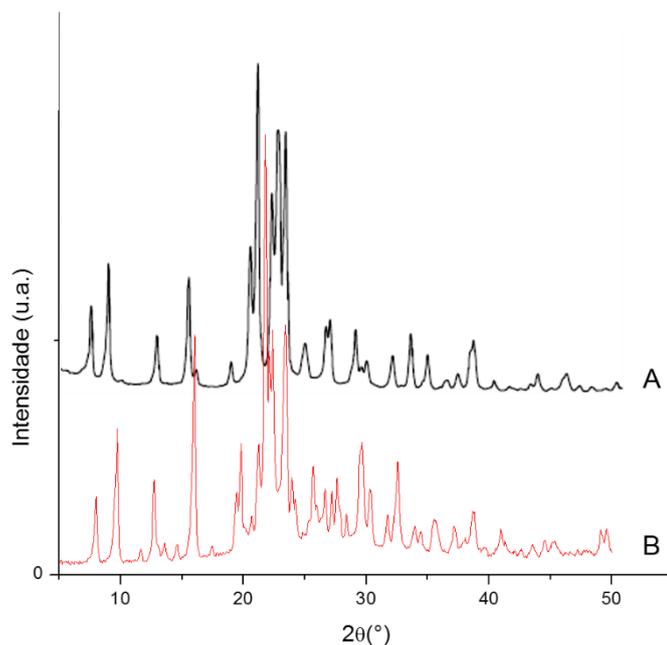


Figura 44 - Comparação de espectros de DRX da zeólita da SAPO-11 extraído da literatura (A)⁵¹ e da SAPO-11 utilizada neste trabalho (B).

O tratamento térmico de materiais cristalinos pode comprometer parte da cristalinidade do material, embora seja necessário em várias etapas do tratamento catalítico para remover: grupos orgânicos, água adsorvida e cristalizada, grupos dos sais de impregnação metálica e ainda para a posterior redução do metal. Dessa forma é importante avaliar a estrutura do catalisador após cada tratamento térmico de forma a verificar o comprometimento da cristalinidade do material. A Figura 45 apresenta os difratogramas do suporte SAPO-11 após a calcinação (600 °C) e dos catalisadores Pd/SAPO-11 e Pt/SAPO-11 preparados por impregnação via úmida, após a segunda calcinação e redução, ambos os procedimentos realizados a 400 °C.

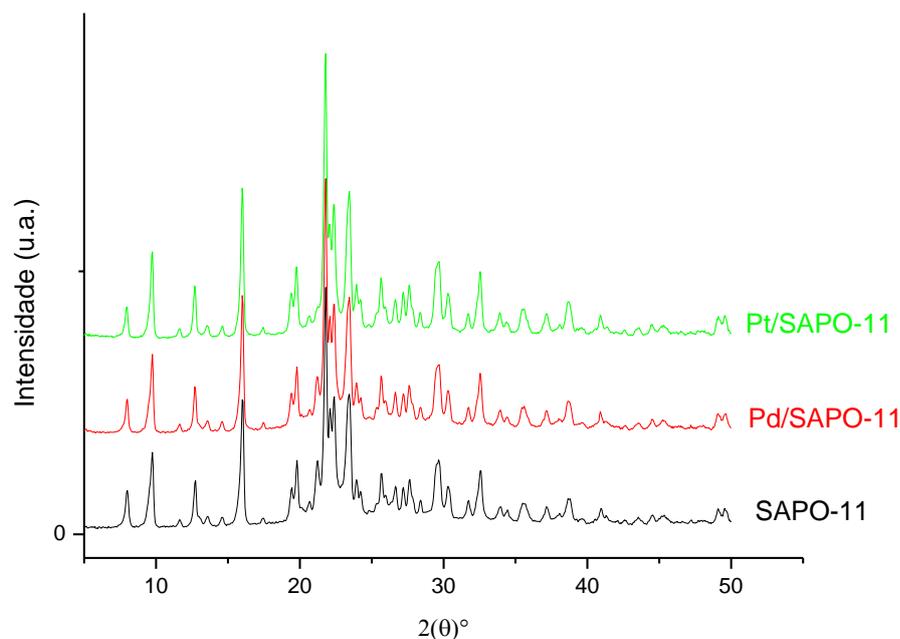


Figura 45 - Difratomogramas referentes ao suporte SAPO-11 calcinado (cor preta), e dos catalisadores Pd/SAPO-11 (cor vermelha) e Pt/SAPO-11 (cor verde) ambos calcinados e reduzidos.

Analisando a Figura 45 pode-se observar que não houveram modificações significativas na estrutura cristalina do suporte, antes, e após os tratamentos térmicos realizados após a impregnação dos metais.

4.1.1.2. SAPO-5

Análises comparativas de Difração de Raios-X também foram realizadas para avaliar a estrutura do suporte SAPO-5. A Figura 46 mostra o difratograma referente à classe de zeólitas AFI, à qual pertence a SAPO-5.

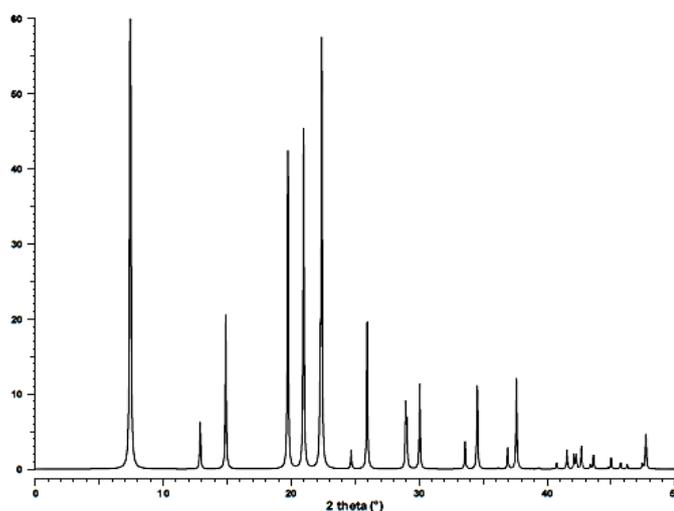


Figura 46 - DRX da zeólita do tipo AFI (ALPO-5) segundo a compilação da Collection of Simulated XRD Power Patterns for Zeolites.⁸²

A Figura 47 mostra a comparação do difratograma obtido da análise do suporte SAPO-5 obtido comercialmente para este trabalho (B) e um difratograma extraído da literatura (A)¹⁰ ambas as amostras são calcinadas. É perceptível que os espectros se assemelham nos picos principais ($2\theta = 20-25$), entretanto, pode-se observar diferenças significativas em algumas regiões dos difratogramas. O espalhamento da região abaixo dos três picos principais representa perda de cristalinidade do material, e as demais diferenças em relação aos picos adjacentes evidenciam presença de impurezas que descaracterizam a estrutura da SAPO-5. Essas impurezas possivelmente provêm da síntese, onde são utilizados sais orgânicos como percussores da estrutura que podem não ter sido efetivamente removidos do procedimento de calcinação. Entretanto somente um estudo mais detalhado poderá confirmar a identificação desses interferentes.

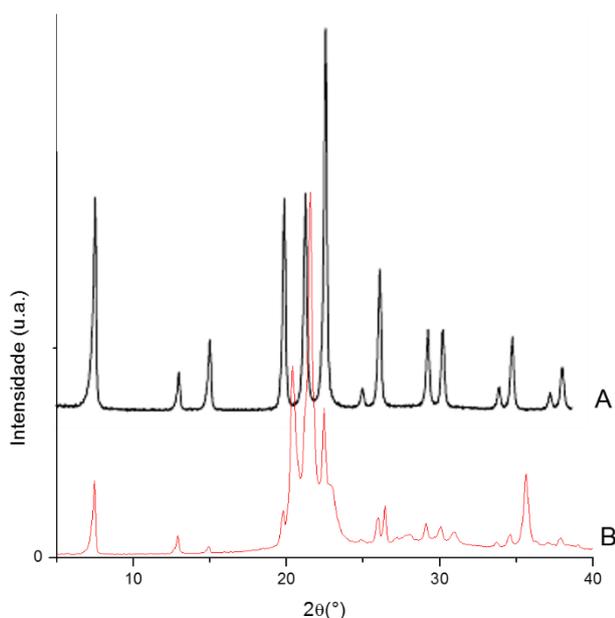


Figura 47 - DRX da zeólita SAPO-5 extraído da literatura (A)¹⁰ e da SAPO-5 utilizada neste trabalho (B).

4.1.2. ANÁLISES DE ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DE POROS POR ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N_2

A Figura 48 apresenta as isotermas de adsorção de N_2 para os suportes SAPO-5 e SAPO-11 após a troca iônica e calcinação. Com relação à SAPO-5, percebe-se que ela apresentou uma capacidade de adsorção muito baixa. Além disso, a adsorção aumenta quase que linearmente à medida que a pressão relativa

aumenta, supostamente devido à adsorção sobre a superfície externa. Assim, os valores de área superficial e volume de poros determinados (Tabela 7) foram extremamente baixos. Essas observações parecem sugerir que a estrutura porosa do suporte esteja bloqueada, possivelmente por matéria remanescente de seu processo de síntese, o que poderia ser também a causa das inconsistências observadas nos difratogramas de raios X (Seção 4.1.1.2).

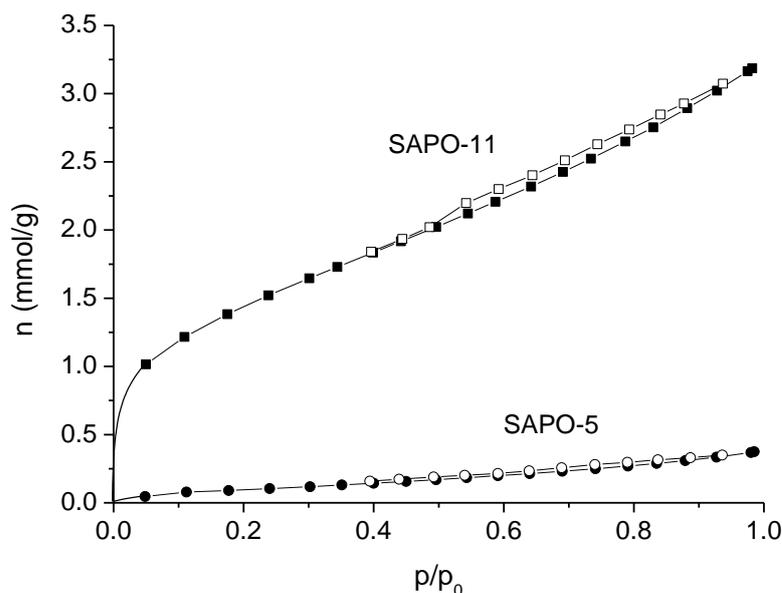


Figura 48 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos suportes SAPO-5 (quadrado) e SAPO-11 (círculo). Os símbolos fechados correspondem à adsorção; os abertos, à dessorção.

Tabela 7 - Propriedades texturais dos suportes utilizados.

Amostra	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)		Volume de Poros / (cm ³ .g ⁻¹)		
	BET ^a	Microporos ^b	V _{0,98} ^c	Microporos ^b	Mesoporos
SAPO-11	116	62	0,110	0,032	0,078
SAPO-5	16	1	0,024	0,001	0,023

^amétodo BET (Brunauer, Emmet e Teller), ^bmétodo *t-plot*, ^cvolume adsorvido em P/P₀ = 0,98

Com relação à isoterma da SAPO-11, percebe-se um rápido incremento da adsorção em pressões relativas baixas. Esse efeito pode ser atribuído ao preenchimento dos microporos presentes na estrutura de poros do material. Além disso, a quantidade adsorvida aumenta continuamente com a pressão relativa, o que demonstra a existência de mesoporos que são preenchidos por capilaridade. A presença de mesoporos é confirmada pela existência de uma histerese. Assim, a

isoterma da amostra SAPO-11 apresenta características de isotermas do Tipo I (característica de sólidos microporosos), mesclada com características de isotermas do tipo IV (característica de sólidos mesoporosos). Os volumes de micro e mesoporos determinados foram 0,032 e 0,078 cm³/g, respectivamente, com áreas superficiais de micro e mesoporos de 116 e 62 m²/g, respectivamente.

4.1.3. ANÁLISE DA ACIDEZ DOS SUPORTES POR MEIO DE TERMODESORÇÃO DE PIRIDINA

A atividade catalítica dos sólidos ácidos está relacionada com a quantidade de sítios ácidos, sua natureza (se do tipo Brønsted-Lowry ou do tipo Lewis) e sua força.⁷⁶ Nesse contexto, a análise de termodessorção de piridina é importante pois possibilita a quantificação dos sítios ácidos fracos e fortes.

4.1.3.1. SAPO-11

O suporte SAPO-11 foi adquirido comercialmente e não foram fornecidas informações acerca dos tratamentos a que haviam sido submetidos. Por esse motivo, a amostra foi submetida a um procedimento de troca-iônica com NH₄NO₃ que, conforme discutido na Seção 3.2.1, tem o objetivo de garantir a disponibilidade dos sítios ácidos de Brønsted-Lowry na estrutura. Apenas para efeito de comparação, parte do suporte foi calcinada sem ser submetida à troca iônica.

Conforme pode-se observar nos gráficos a e b da Figura 49, as amostras que foram submetidas à adsorção de piridina (1) apresentam duas perdas significativas de massa. A primeira, entre aproximadamente 130 e 250 °C, refere-se aos sítios ácidos fracos, em que a piridina se dessorve com maior facilidade. A segunda, entre aproximadamente 250 e 600 °C, refere-se aos sítios ácidos de força mais acentuada, que geralmente consistem em prótons em sítios mais disponíveis, nos quais o potencial de adsorção é maior.

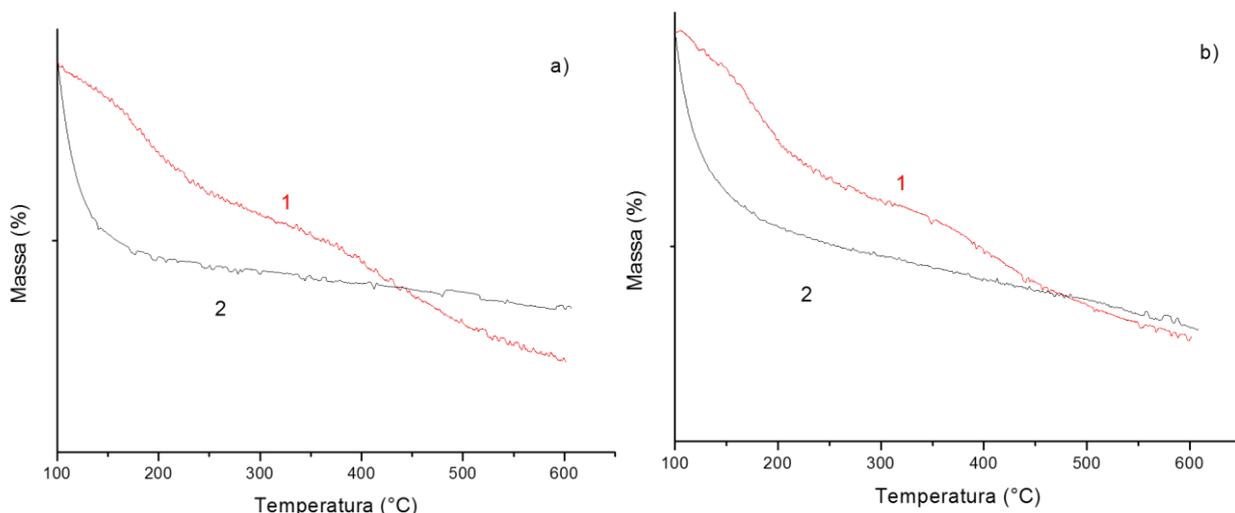


Figura 49 – Curvas TG do suporte SAPO-11 (a) apenas calcinado e (b) submetido previamente ao procedimento de troca iônica. As curvas identificadas com o número 1 são das amostras após a adsorção de piridina e as identificadas com o número 2, das amostras sem adsorção de piridina.

A Tabela 8 apresenta a quantificação dos sítios ácidos, que demonstra que o procedimento de troca-iônica acentuou a acidez total, que passou de 336 para 357 μmol por grama de amostra. Observa-se ainda que este aumento se deve aos sítios ácidos fortes, que passaram de 205 para 244 μmol por grama de amostra. Tal comportamento era esperado, visto que o tratamento com amônia visa exatamente a propiciar maior disponibilidade de ácidos de Brønsted-Lowry na rede cristalina.

Tabela 8 - Quantificação dos sítios ácidos presentes no suporte SAPO-11 calcinado, submetido ou não ao procedimento prévio de troca-iônica com amônia.

****		Acidez ($\mu\text{mol/g}$ de amostra)	
Sítios ácidos	Faixa de temperatura	SAPO-11 (sem troca iônica)	SAPO-11 (com troca iônica)
Fracos	130°C a 250°C	130,6	112,9
Fortes	250°C a 600°C	205,2	244,2
Total	130°C a 600°C	335,8	357,1

4.1.3.2. SAPO-5

As análises de acidez realizadas com o suporte SAPO-5 não apresentaram resultados coerentes com a literatura. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos da quantificação dos sítios ácidos para este suporte.

Tabela 9 - Quantificação dos sítios ácidos presentes no suporte SAPO-5 após a troca-iônica com amônia.

****		Acidez ($\mu\text{mol/g}$ de amostra)
Tipo de sítios ácidos	Faixa de Temperatura	SAPO-5 (após troca iônica com amônia)
Fracos	130°C a 250°C	12,3
Fortes	250°C a 600°C	3,2
Totais	130°C a 600°C	15,5

Embora tenha passado pelo mesmo tratamento catalítico do suporte SAPO-11, observa-se que o suporte SAPO-5 praticamente não apresenta acidez, especialmente de sítios ácidos fortes. Claramente verifica-se que não houve adsorção representativa da piridina, evidenciando que os sítios ácidos não estavam disponíveis na rede cristalina no momento da análise. Possivelmente este problema também está associado com os resultados obtidos nas análises de propriedades texturais com adsorção/dessorção de N_2 , pois ambas as análises dependem da disponibilidade dos canais e sítios para adsorção de substâncias. Posteriormente será feito um estudo mais aprofundado com este suporte, de modo a verificar possíveis impurezas que possam estar impedindo o acesso aos canais na rede da zeólita.

4.1.4. ANÁLISE DA DISPERSÃO METÁLICA POR QUIMISSORÇÃO DE H_2

A análise de dispersão verifica o quanto de metal está realmente disponível para reação no catalisador por meio da quantificação de H_2 adsorvido na amostra. No gráfico gerado, cada pulso representa o quanto de H_2 chega ao detector, dessa forma, o primeiro pulso será menor, evidenciando a quantidade de gás que ficou adsorvido. As Figuras 50 e 51 apresentam os pulsos referentes às análises de quimissorção de H_2 para os catalisadores de Pd/SAPO-11 e de Pt/SAPO11, respectivamente, ambos preparados por impregnação via úmida. A análise realizada com o catalisador de Pd/SAPO-11 preparado por impregnação via seca não apresentou adsorção de H_2 , logo, a dispersão metálica foi considerada nula.

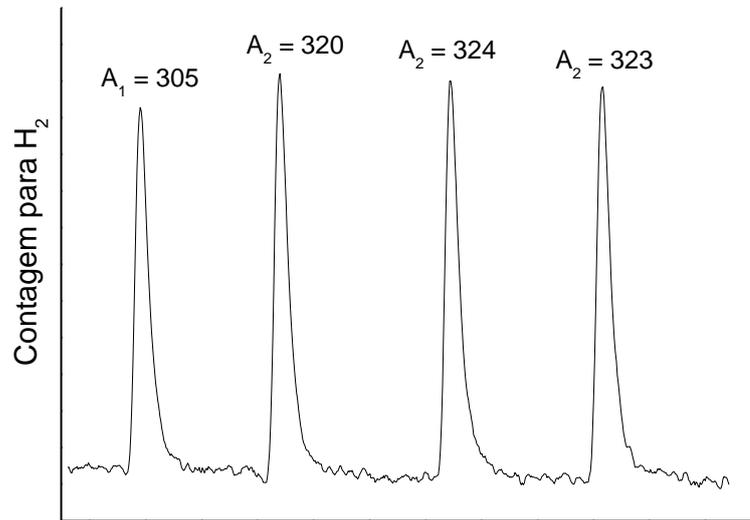


Figura 50 - Pulsos obtidos da análise de quimissorção de H_2 do catalisador Pd/SAPO-11 preparado por impregnação via úmida.

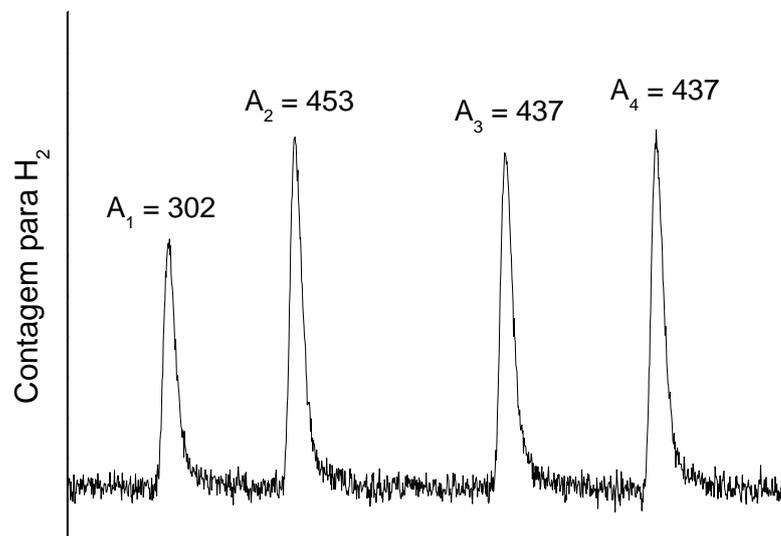


Figura 51 - Pulsos obtidos da análise de quimissorção de H_2 do catalisador Pt/SAPO-11 preparado por impregnação via úmida.

Conforme descrito na Seção 3.3.4, foram realizados os cálculos de dispersão metálica. O catalisador Pd/SAPO-11 (IVU) apresentou apenas 6% de dispersão metálica, em contrapartida, foi verificada a dispersão de 68,6% para o catalisador Pt/SAPO-11. A partir desta análise foi possível inferir que a utilização de sal e solvente orgânicos - $Pd(OAc)_2$ e acetona - na deposição metálica sobre o suporte zeolítico não propicia a dispersão necessária para que o metal fique disponível para reação. Por outro lado, o catalisador preparado com sal inorgânico ($PtCl_4$) em solução aquosa obteve boa dispersão metálica no catalisador bifuncional.

4.2. VARIAÇÃO DA PRESSÃO DURANTE AS REAÇÕES

Todas as reações de isomerização foram realizadas com $p_i = 30$ bar de $H_2(g)$. Entretanto, durante o período de aquecimento do sistema reacional, da temperatura ambiente até a temperatura de reação, houve variação da pressão em função: (i) principalmente do aumento da energia cinética do $H_2(g)$ inicialmente adicionado; (ii) da formação de novos gases a partir da liberação de voláteis (presentes nas amostras ou formados como produtos de decomposição); (iii) consumo de H_2 devido a reações de hidrogenação do substrato empregado.

A pressão atingiu diferentes valores, de 20 a 44 bar, nos procedimentos de redução dos catalisadores bifuncionais (1 h, a 400 °C) e valores de 30 a 70 bar, nos procedimentos reacionais realizados a 350 °C. Como esperado, dependendo do substrato empregado (dodecano, octadecano ou óleo vegetal desoxigenado), houve alguma variação do perfil de pressão devido a variações na quantidade de voláteis, das diferentes susceptibilidades a reações de decomposição e da ocorrência de duplas ligações. Entretanto, de um modo geral, a variação de pressão manteve comportamento similar de acordo com as variações de temperatura. A Figura 52 ilustra o comportamento da pressão em função da temperatura durante o procedimento de redução do catalisador Pd/SAPO-11 e do aquecimento do sistema reacional para a reação com dodecano a 350 °C.

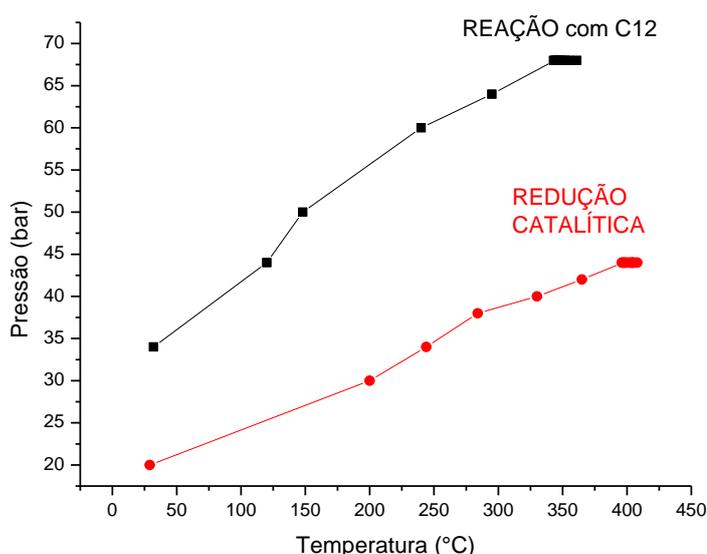


Figura 52 - Perfil da pressão x temperatura nos procedimentos de redução do catalisador (•) e da reação com C12 a 350°C (▪).

4.3. REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO COM COMPOSTOS MODELO

Conforme reportado na Seção 2.2.1.2, os óleos e gorduras vegetais e animais consistem em complexas misturas de moléculas. Assim, com o intuito de facilitar o entendimento das transformações ocorridas durante o processo de isomerização e a caracterização dos produtos obtidos, foram realizados, inicialmente, testes empregando-se como material de partida compostos modelo. Além disso, com o emprego de compostos modelo, evita-se a interferência de impurezas, tornando possível avaliar mais claramente a resposta das moléculas-alvo às condições reacionais.

Foram escolhidos, a princípio, os n-alcenos dodecano e octadecano, que são compostos que possuem cadeias representativas da composição do querosene e do óleo diesel, respectivamente. Posteriormente foram realizados testes utilizando o ácido dodecanoico.

Em primeiro lugar, foi realizada uma reação com o dodecano sem a adição de catalisador e uma com a adição apenas do suporte SAPO-11, conforme será detalhado nas Seções 4.3.1 e 4.3.2, respectivamente. O objetivo foi o de separar, por meio de futuras comparações, os efeitos simplesmente térmicos daqueles decorrentes da presença do metal e/ou do suporte. As reações foram conduzidas a 350 °C por 3 h, sob pressão de H₂.

Na sequência, foram testadas diferentes condições reacionais, na presença de catalisadores bifuncionais, com o intuito de determinar aquelas que propiciassem o perfil de reação desejado, com uma eficiente isomerização em detrimento ao craqueamento das cadeias. Para tanto, foram testados catalisadores preparados com diferentes suportes e metais, e empregando diferentes métodos de impregnação. Além disso, foram variados os parâmetros temperatura e tempo de reação. Estes tópicos serão detalhadamente discutidos nas Seções 4.3.3 a 4.3.9. Finalmente, as melhores condições verificadas para o dodecano foram replicadas para o octadecano e, posteriormente, para as demais reações.

4.3.1. REAÇÃO DO DODECANO SEM ADIÇÃO DE CATALISADOR

A Figura 53 apresenta o cromatograma do produto da reação do dodecano, sem a adição de catalisador, a 350 °C por 3 h. Em primeiro lugar, constata-se que a conversão do dodecano foi pequena, o que resultou na presença de um pico muito intenso relativo ao dodecano, em torno de 19 min, no cromatograma da mistura obtida.

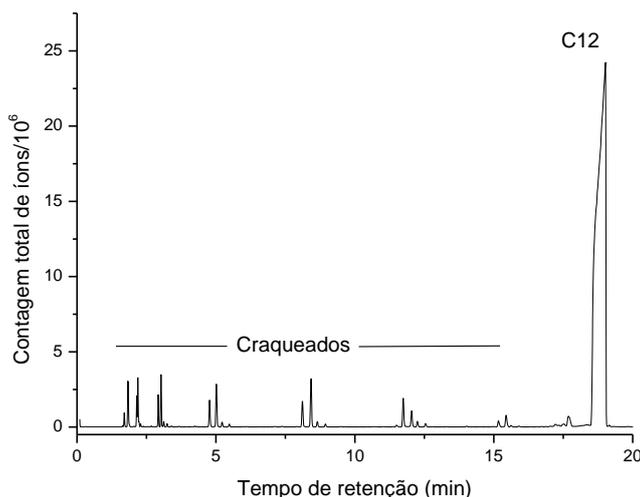
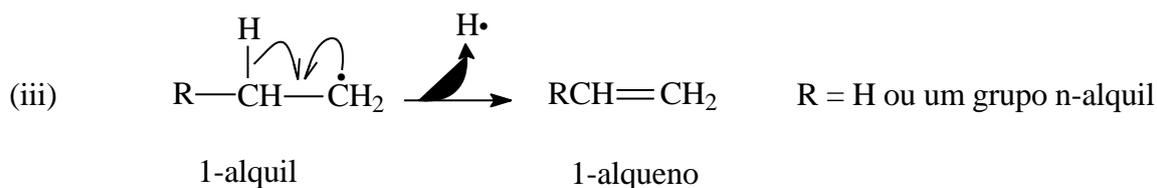


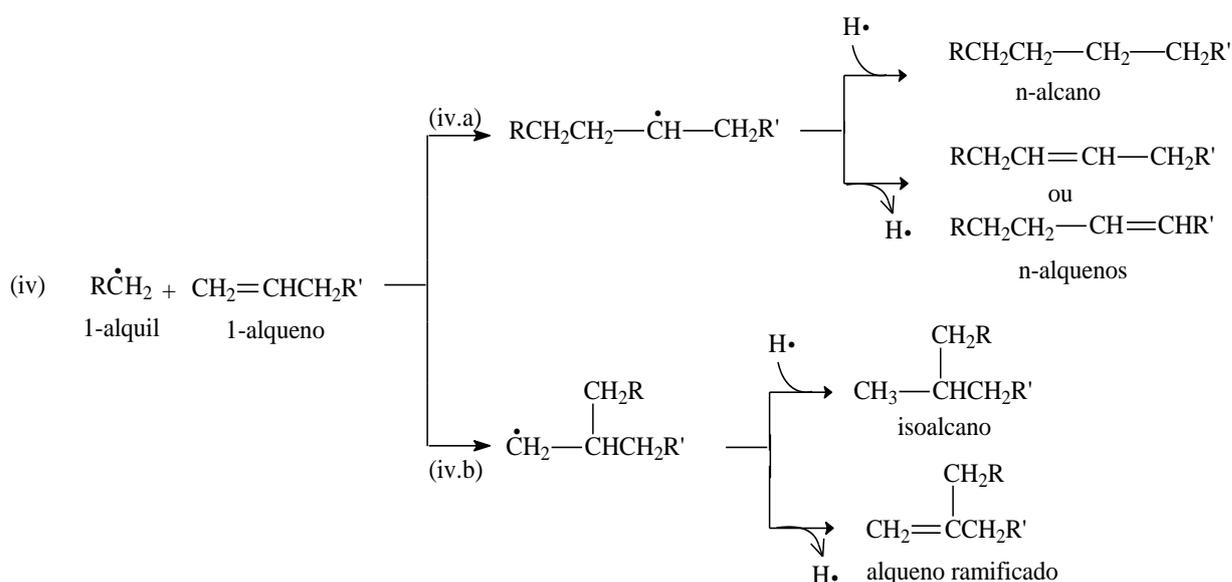
Figura 53 - GC-MS do produto da reação do dodecano em ausência de catalisador (350 °C, 3 h).

Todavia, foram identificados, em pequena proporção, produtos de craqueamento (compostos com número de átomos de carbono abaixo de 12; $<C_{12}$), os quais aparecem em tempos de retenção inferiores ao do dodecano devido ao fato de que, quanto menor a massa molar de um alcano, menos intensas as interações que ele é capaz de estabelecer com a fase estacionária.

Na Figura 54, é apresentada a região do cromatograma correspondente aos alcanos $\leq C_{11}$, o que facilita a observação dos picos de baixa intensidade. Entre os produtos de craqueamento, de maneira geral foram identificados os alcanos lineares (butano, pentano, hexano...) e os alquenos correspondentes, principalmente os alquenos terminais (1-buteno, 1-penteno...) e os isômeros *cis* e *trans* dos 2-alquenos, sendo que as intensidades dos picos relativos aos alquenos apresentam menor intensidade do que o do alcano correspondente.

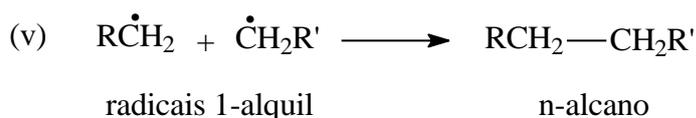


c) Os radicais também podem reagir com um alqueno formado por meio da reação (iii), gerando um alcano ou alqueno, normais ou ramificados, conforme abaixo descrito.



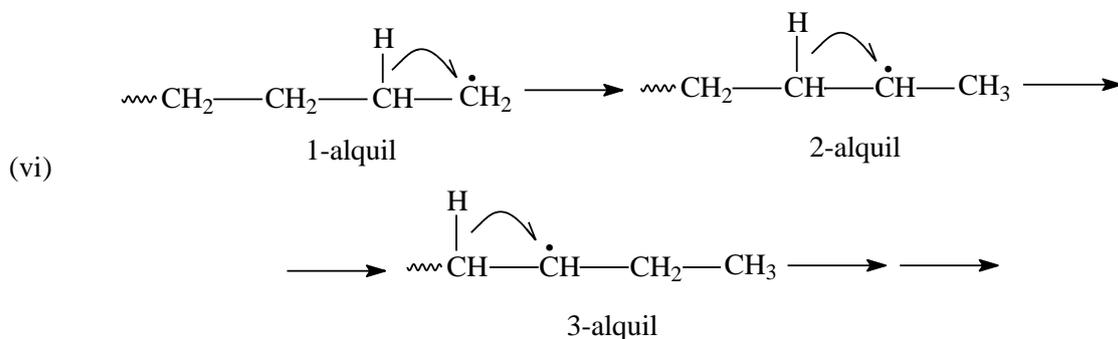
A formação dos compostos normais via reação (iv.a) envolve um radical intermediário mais estável (radical secundário) do que aquele envolvido na formação dos compostos ramificados via reação (iv.b) (radical primário), de forma que a formação dos compostos normais teria preferência sobre a dos ramificados.

d) Finalmente, dois diferentes radicais podem acoplar-se para formar um n-alcano.

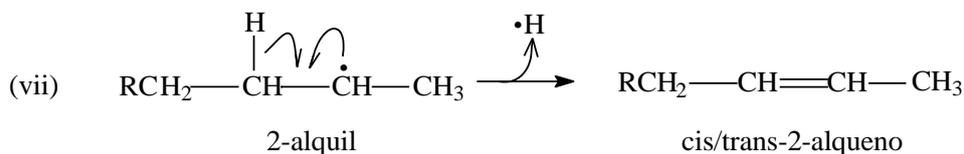


As reações (iv) e (v) são capazes de explicar a ocorrência das espécies >C12 cujos picos são observados no cromatograma.

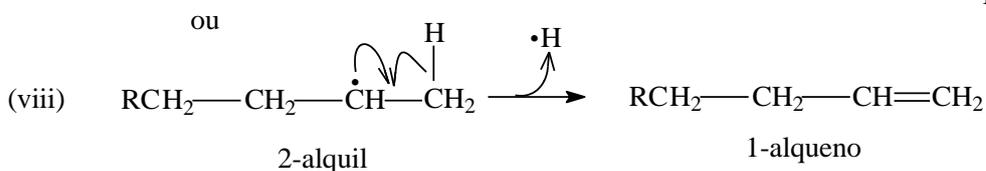
A ocorrência de alquenos internos pode ser atribuída a eventuais rearranjos dos radicais 1-alquil para formar radicais isoalquil:



Embora os rearranjos possam levar o elétron desemparelhado para qualquer átomo de carbono da cadeia, substancial estabilização é verificada apenas quando se tem a migração do carbono terminal para o carbono adjacente, pois o radical deixa de ser primário para ser secundário. Assim, acredita-se que os principais radicais gerados por rearranjo sejam os radicais 2-alquil. Ao estabilizar-se pela perda de um hidrogênio, um radical 2-alquil pode gerar um alqueno terminal ou um 2-alqueno. Assim, seria possível explicar por que, entre as várias possibilidades de alquenos internos, os isômeros *cis* e *trans* dos 2-alquenos predominam.

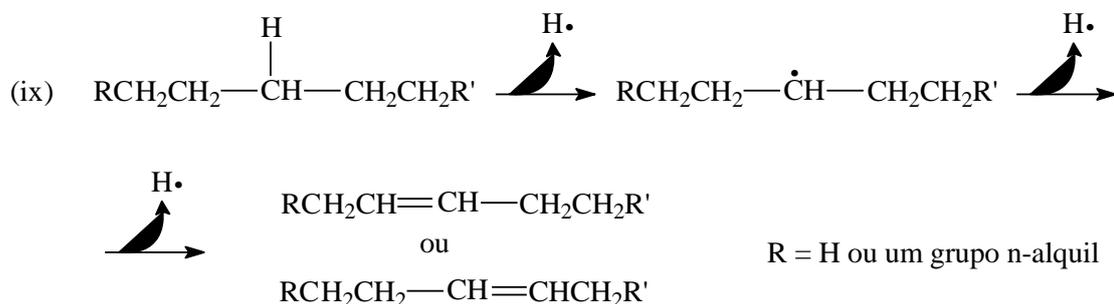


R = H ou um grupo n-alquil



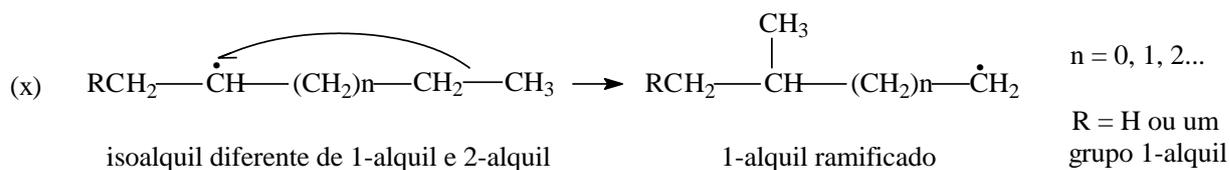
É válido ressaltar que alquenos internos podem ser formados também a partir de radicais isoalquil gerados pelo rompimento de ligações C—H, conforme descrito na reação (ix). Entretanto, nesse caso não haveria motivos para a ocorrência preferencial de 2-alquenos em detrimento aos demais alquenos internos, visto que o rompimento da ligação C—H pode ocorrer com similar probabilidade em qualquer carbono secundário ao longo da cadeia. Assim, acredita-se que os radicais isoalquil envolvidos na formação de alquenos internos sejam aqueles gerados principalmente

a partir do rearranjo dos radicais 1-alkil, e não a partir do rompimento de ligações C—H.



Conforme sugerido nas reações acima, a formação das duplas ligações é uma forma de estabilização dos radicais formados a partir do craqueamento térmico das cadeias, o que explica o fato de que não foi observada considerável presença de alquenos C12.

Finalizando, é válido destacar a presença, ainda, de uma pequena proporção de alcanos ramificados, principalmente metilalcanos. Compostos ramificados podem ser formados a partir da reação (iv.b); entretanto, conforme já discutido, essa reação não é favorecida. Outra possibilidade seria que os compostos ramificados fossem formados a partir da migração de um radical metil, conforme descrito em (x); porém, nesse mecanismo, um radical secundário dá origem a um radical primário, razão pela qual a migração não é favorecida. Assim, resta justificada a baixa ocorrência de alcanos ramificados no produto da reação em questão.



4.3.2. REAÇÃO COM DODECANO NA PRESENÇA DO SUPORTE SAPO-11

A Figura 55 apresenta o cromatograma do produto obtido a partir do tratamento térmico do dodecano na presença do suporte SAPO-11 sem qualquer metal depositado. Observa-se que, mais uma vez, a conversão do dodecano foi baixa; mas, não tão baixa como no caso da reação em ausência do suporte. Destaca-se a existência de picos com considerável intensidade relativos aos

isômeros ramificados dos alcanos, particularmente do dodecano (iso-C12). Na Figura 56 é apresentada, em escala expandida, a região correspondente aos iso-C12, onde podem ser verificados, em maior proporção, os picos referentes isômeros monorramificados e, em menor proporção, os referentes aos isômeros birramificados (ver Seção 4.3.6). Em contrapartida, ao contrário do verificado na reação sem o suporte, não foi detectada a ocorrência considerável de alquenos.

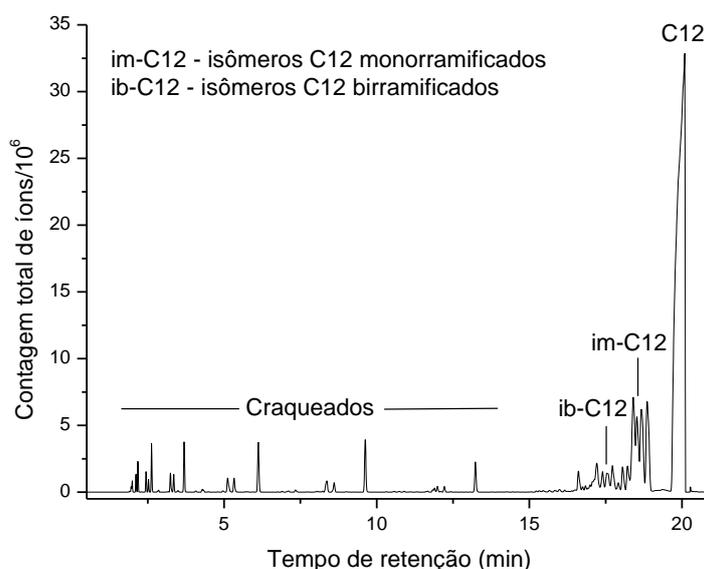


Figura 55 - GC-MS do produto da reação do dodecano na presença do suporte SAPO-11. (350 °C, 3 h)

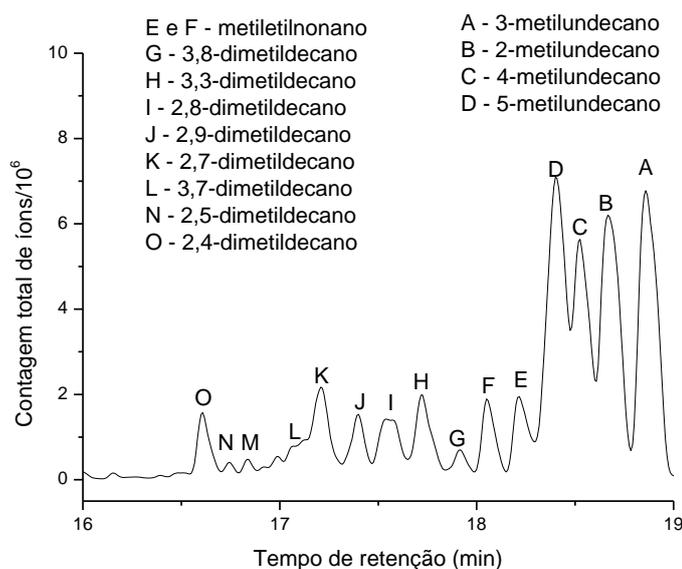
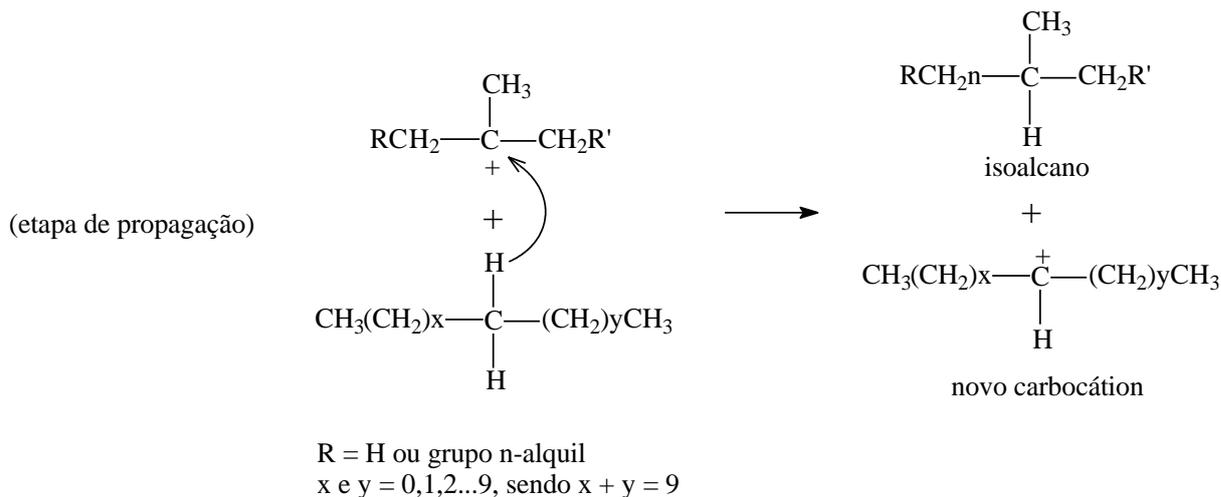


Figura 56 - Região correspondente aos compostos iso-C12 para o cromatograma (GC-MS) do produto da reação do dodecano na presença do suporte SAPO-11 (350 °C, 3 h).

Conforme discutido na Seção 2.3.1, o mecanismo atribuído à reação de isomerização de alcanos efetuada com catalisadores bifuncionais envolvem, inicialmente, a formação de uma ligação dupla por meio de reações de desidrogenação catalisada pelo metal, com posterior abertura da ligação pi e formação de um carbocátion devido ao ataque ácido (etapas 2 e 3 descritas na Seção 2.3.1). Assim, é possível inferir que, na reação do dodecano na presença do catalisador sem o recobrimento metálico, os alquenos formados devido ao processo de craqueamento térmico (ver discussão na Seção anterior) sirvam como substrato para a geração de um carbocátion.

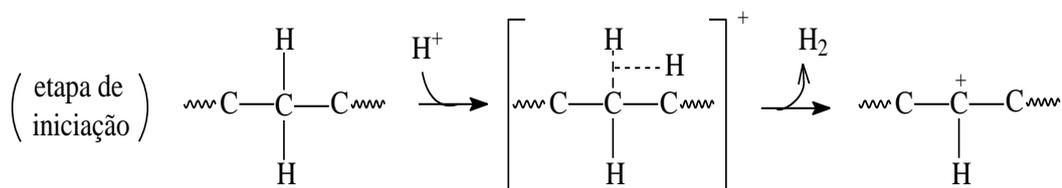
Entretanto, é preciso destacar que a conversão do dodecano a alquenos em ausência do catalisador foi muito pequena e, mesmo assim, praticamente restrita à formação de compostos menores do que C₁₂ (ou seja, aos produtos de craqueamento). Portanto, não há como justificar a significativa ocorrência de isômeros ramificados do dodecano (iso-C₁₂) simplesmente com base nos alquenos gerados pelo craqueamento térmico. Além disso, em ausência do catalisador metálico, a etapa 5 do mecanismo proposto na Seção 2.3.1 não teria como ocorrer, de forma que os produtos finais da reação seriam alquenos ramificados. Entretanto, conforme já reportado, não foram detectados picos significativos de alquenos no cromatograma da mistura obtida.

Dentro desse contexto, para explicar a significativa formação de alcanos ramificados, principalmente os isômeros do dodecano, na presença do suporte sem recobrimento metálico, é proposto aqui um mecanismo em cadeia baseado nos trabalhos de Jacobs e Martens⁸³ acerca da isomerização de alcanos catalisada por zeólitas ácidas. A exemplo do mecanismo proposto para a isomerização em presença de catalisadores bifuncionais, esse mecanismo em cadeia também se baseia no rearranjo de um carbocátion secundário para formar um carbocátion terciário, conforme a etapa 3 da Seção 2.3.1. Entretanto, em vez de sofrer a desprotonação apresentada na etapa 4, o carbocátion terciário captaria um hidreto de uma molécula de dodecano para gerar um novo carbocátion:



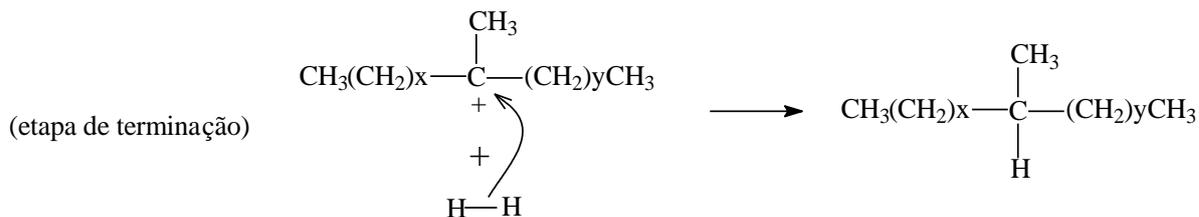
Esse novo carbocátion daria prosseguimento à reação, conforme descrito no parágrafo anterior, gerando o mecanismo em cadeia.

Segundo Jacobs e Martens⁸³, a etapa de iniciação do mecanismo, que consiste na formação de um carbocátion, poderia se dar a partir da protonação de alquenos presentes na carga, de forma semelhante ao que ocorre na etapa 2 da Seção 2.3.1, ou então a partir da desidrogenação protolítica de alcanos via íons carbônio pentacoordenados:



A ocorrência da desidrogenação protolítica é difícil de comprovar; entretanto, a protonação dos alquenos formados a partir do craqueamento térmico dos alcanos é evidenciada pelo não aparecimento de picos relativos a alquenos no cromatograma do produto final da reação.

A etapa de terminação, por sua vez, seria:



Por fim, é válido destacar que o mecanismo em cadeia proposto e as etapas 4 e 5 apresentadas na seção anterior não se excluem e, em presença do suporte recoberto por um metal com função hidrogenante/desidrogenante, provavelmente coexistam.

4.3.3. TESTES REACIONAIS DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS PREPARADOS COM SAL ORGÂNICO DE PALÁDIO UTILIZANDO DODECANO

Os testes desta seção foram realizados utilizando o dodecano como substrato. Inicialmente, a ideia era utilizar como metal, no catalisador bifuncional, o paládio. Para isso, foi adquirido o acetato de paládio. A escolha pelo acetato foi feita com a premissa de que um grupo orgânico seria removido mais facilmente durante o procedimento de calcinação que procede a deposição do metal. Devido à baixa solubilidade do acetato de paládio em água, foi necessário utilizar a acetona como solvente nos procedimentos de deposição.

Durante as reações com o catalisador impregnado com paládio, foram testados dois diferentes métodos de impregnação: via seca (IVS) e via úmida (IVU) - descritos nas Seções 3.2.3.1 e 3.2.3.2, respectivamente. As reações foram realizadas a 350 °C, por 3 h.

A comparação dos cromatogramas das Figuras 57.a, 57.b e 57.c demonstra que a deposição do paládio sobre o suporte SAPO-11 não gerou o esperado aumento no rendimento em isômeros. No caso do catalisador Pd/SAPO-11 preparado pelo método IVS, houve, inclusive, uma considerável queda do rendimento, em relação ao produto obtido da reação realizada somente com o suporte SAPO-11.

Como foi colocado anteriormente, a literatura mostra que o paládio possui bom desempenho em catalisadores bifuncionais com atividade hidrogenante/desidrogenante.⁵¹ Portanto, infere-se deste resultado que a deposição do metal não ocorreu de forma efetiva com a utilização dos sal e solvente orgânicos. De fato, nos procedimentos de deposição de metais, normalmente, são utilizados sais inorgânicos hidrossolúveis.^{51,84} Posteriormente, foi possível comprovar a baixa dispersão do paládio por meio das análises de quimissorção de H₂ (g): conforme já reportado na Seção 4.1.4, as dispersões do metal determinadas para os

catalisadores Pd/SAPO-11 preparados pelos métodos IVS e IVU foram 0 e 6%, respectivamente.

A ineficiência das deposições realizadas com o precursor acetato de paládio sugere que o acesso do metal aos canais da zeólita SAPO-11 esteja sendo bloqueado. Uma possível razão para isso é de que, ao contrário do que ocorre com sais inorgânicos dissolvidos em água, o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ não se encontra completamente ionizado na acetona e, dessa forma, ocorra o impedimento estereoquímico para que o sal se difunda através dos canais.

Por fim, é válido destacar que, no caso do emprego do método IVS, acredita-se que tenha havido o bloqueamento dos canais do suporte pelo metal, impedindo assim o acesso do substrato aos sítios ácidos, gerando uma redução da atividade catalítica quando em comparação com o suporte não recoberto.

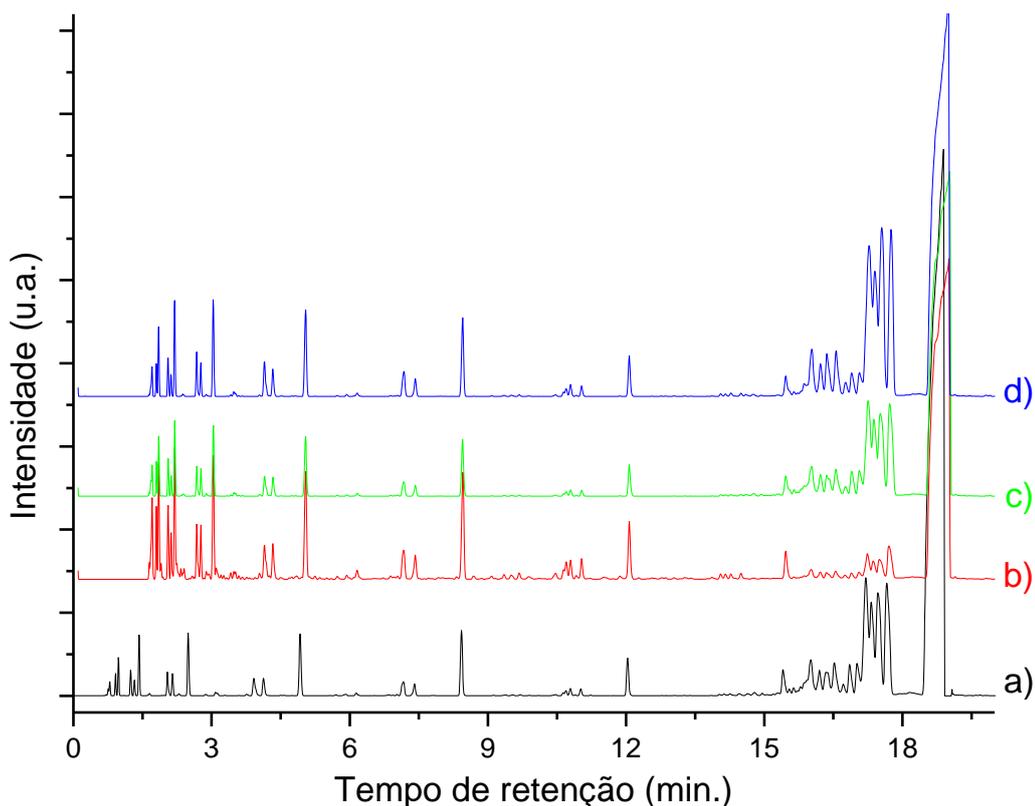


Figura 57 - Cromatogramas GC-MS referentes às reações de isomerização do dodecano, a 350 °C, por 3 h catalisada por (a) SAPO-11, (b) Pd/SAPO-11 IVS, (c) Pd/SAPO-11 IVU e (d) Pt/SAPO-11 IVU.

Uma vez comprovada a ineficiência dos catalisadores preparados a partir do acetato de paládio, foi preparado novo catalizador a partir de um sal inorgânico de

platina (PtCl₄), sendo válido destacar que a literatura mostra que a platina também apresenta elevada atividade hidrogenante/desidrogenante.^{51,68,85} O método de deposição utilizado foi o de impregnação via úmida, com uma solução aquosa.

A fim de comparar a atividade do catalisador Pt/SAPO-11, foi realizado um teste catalítico sob as mesmas condições dos testes realizados com os catalisadores de paládio. A Figura 57.d apresenta o cromatograma do produto da reação. Como se pode observar, a conversão em isômeros praticamente dobrou em relação às reações catalisadas somente com o suporte e com o catalisador de paládio (Pd/SAPO-11 IVU). Mais uma vez, este resultado está em acordo com a dispersão medida para o catalisador, que foi de 68,6% (Seção 4.1.4).

No que diz respeito ao perfil dos compostos formados, percebe-se que ele é idêntico para as reações realizadas na presença do catalisador Pt/SAPO-11 ou apenas do suporte (cromatogramas 57.d e 57.a, respectivamente). Esse resultado pode ser relacionado ao fato de que os mecanismos para a isomerização ácida e a isomerização baseada no catalisador bifuncional serem muito semelhantes, conforme detalhadamente discutido na seção 4.3.2.

4.3.4. EFEITOS DAS VARIAÇÕES DE TEMPO E TEMPERATURA NA ISOMERIZAÇÃO, UTILIZANDO DODECANO E CATALISADOR BIFUNCIONAL DE Pt/SAPO-11.

Uma vez demonstrado que o catalisador Pt/SAPO-11 apresentou boa atividade para a isomerização, novas reações foram realizadas variando-se a temperatura e o tempo de reação. O objetivo destes testes foi de verificar qual conjunto de condições propiciariam uma isomerização satisfatória sem ocasionar pronunciado craqueamento. Este controle se faz necessário no trabalho de obtenção de combustíveis parafínicos, uma vez que cada combustível é característico de uma faixa de cadeias carbônicas, como foi abordado na Seção 2.1.1. Dessa forma, é imprescindível o controle reacional para a obtenção de faixas específicas, de acordo com o combustível visado.

Os cromatogramas GC-FID dos produtos obtidos são apresentados na Figura 58. A partir deles, foram calculados os rendimentos em isômeros C12 (iso-C12) e craqueados (<C12), sendo os dados compilados na Tabela 10 e nos gráficos

comparativos apresentados nas Figuras 59 e 60. Os resultados demonstram que, a 325 °C, a isomerização foi bastante lenta. Mesmo após 8 h de reação, o rendimento em compostos iso-C12 foi de apenas 13,1%. Com o emprego de temperatura mais elevadas, a velocidade das reações de isomerização aumentou substancialmente. Dessa forma, após 8 h de reação, a proporção de compostos iso-C12 atingiu 23,4% e 56,4% para as reações conduzidas a 350 e 375 °C, respectivamente.

No que diz respeito ao craqueamento, os resultados demonstram que, até 350 °C, ele é pouco pronunciado, sendo que os rendimentos em compostos <C12 foram de 1,5 e 2,6% para os testes realizados por 8 h a 325 e 350 °C, respectivamente. Entretanto, para a temperatura de 375 °C, o rendimento em craqueados subiu consideravelmente, atingindo 14,5% após 8 h de reação.

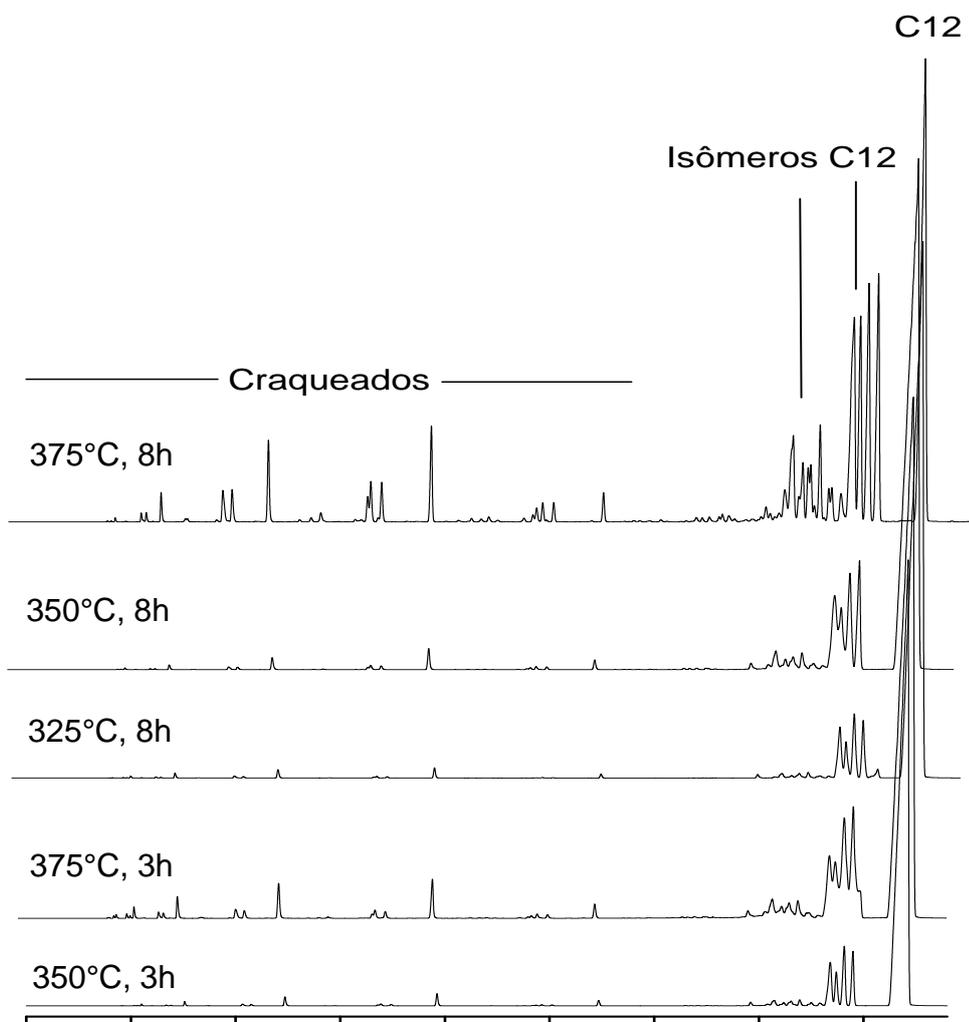


Figura 58 - Cromatogramas GC-FID das reações realizadas com o dodecano catalisadas por Pt/SAPO-11, nas condições: 350 °C, 3 h; 375 °C, 3 h; 325 °C, 8 h; 350 °C, 8 h e 375 °C, 8 h.

Tabela 10 - Valores de conversão total e rendimento em isômeros e craqueados das reações com C12 a 325°C, 350°C e 375°C e variação de tempo reacional de 3h e 8h.

*****	Condições Reacionais					
	325°C		350°C		375°C	
	8 horas	3 horas	8 horas	3 horas	8 horas	
Conversão (%)	14,6	16,8	26,2	30,1	71,2	
Rendimento (%)	Iso-C12	13,1	14,6	23,4	24,6	56,4
	< C12	1,5	2,2	2,6	5,4	14,5

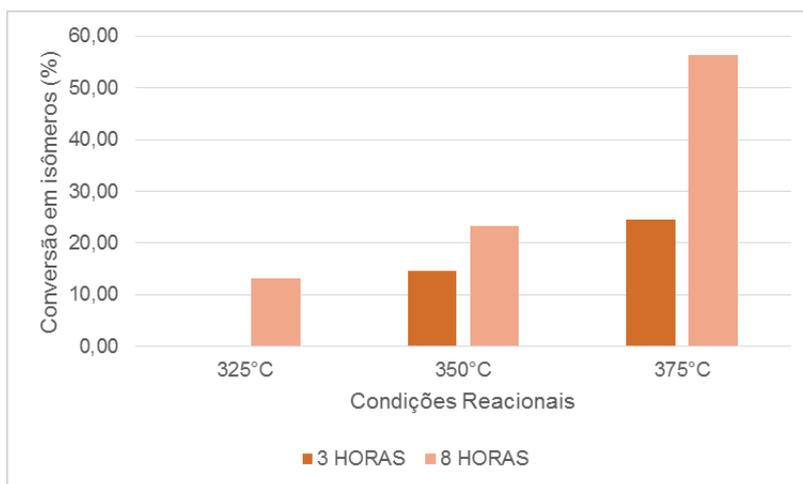


Figura 59 - Comparação da taxa de isômeros formados em função dos parâmetros tempo e temperatura.

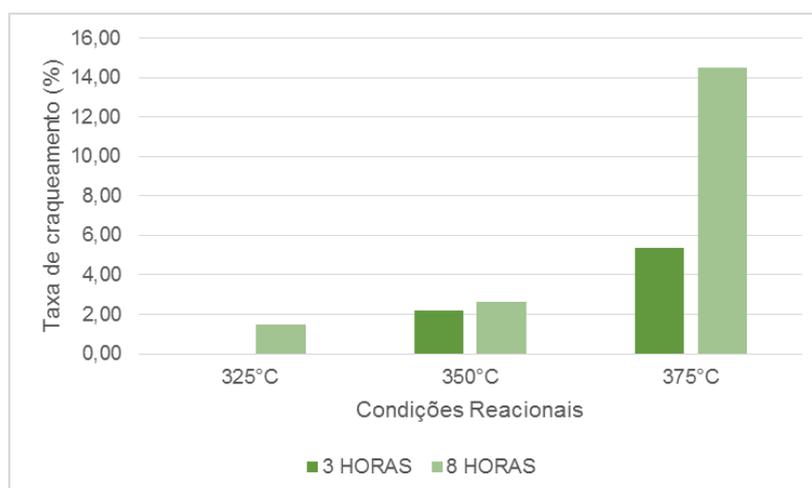


Figura 60 - Comparação da taxa de craqueamento em função dos parâmetros tempo e temperatura.

De maneira geral, os resultados apresentados permitem concluir que, se o objetivo é realizar a isomerização com um controle mais estrito sobre o teor de craqueados, a temperatura de 350 °C é a mais indicada.

4.3.5. REAÇÃO COM OCTADECANO A 350 °C POR 8 h

Como foi mencionado anteriormente, o trabalho em questão visa a isomerização de cadeias carbônicas na faixa do querosene e do diesel, o que inclui os compostos com média de 18 carbonos na cadeia. Por este motivo também foram realizados testes com o composto modelo octadecano. Conforme discutido na seção anterior, a temperatura de 350 °C mostrou-se a mais adequada para a realização das reações de isomerização, de forma que ela foi utilizada para a reação do octadecano. A Figura 61 mostra o cromatograma obtido para o produto da reação por 8 horas utilizando o catalisador Pt/SAPO-11.

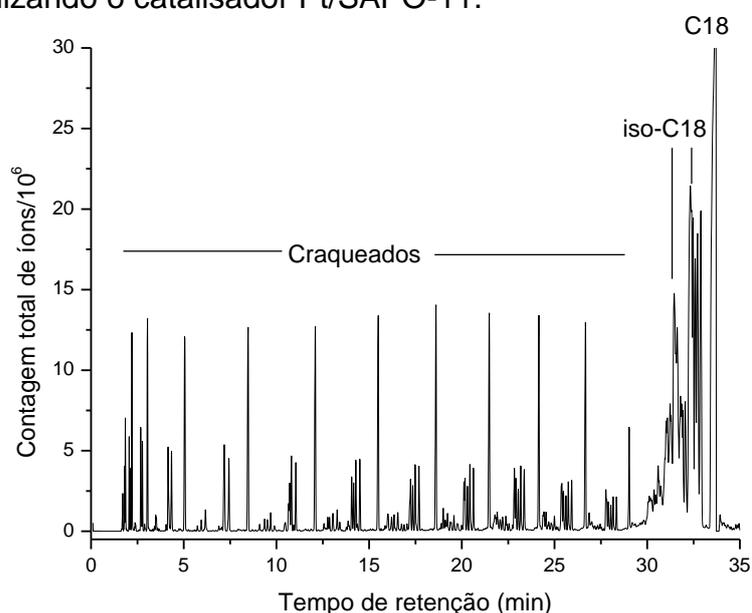


Figura 61 - Cromatograma GC-MS do produto da reação do C18, a 350°C, por 8h, com Pt/SAPO-11.

Tabela 11 - Quantidades relativas dos compostos formados da reação C18, a 350°C, por 8h, com Pt/SAPO-11.

Conversão (%)		42,0
Rendimento (%)	Iso-C18	23,7
	< C18	18,1

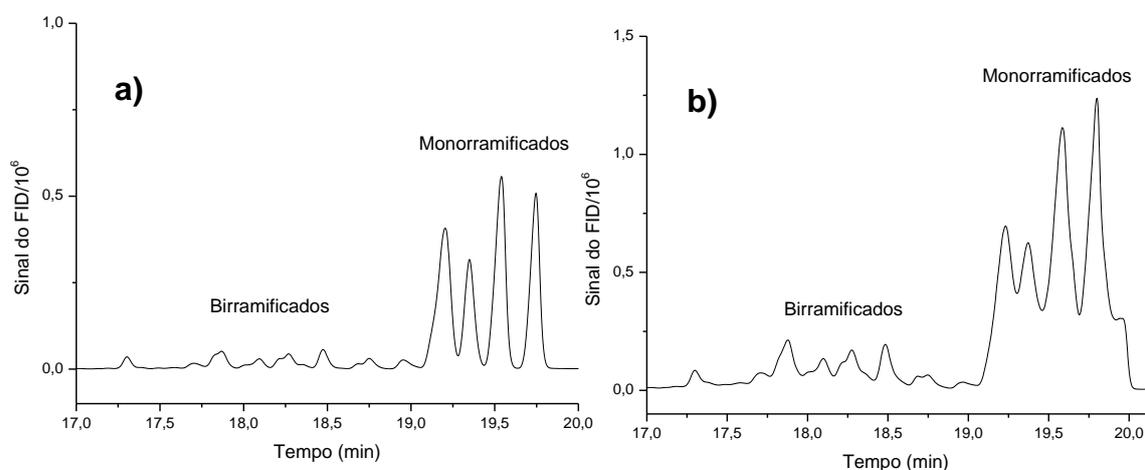
A Tabela 11 mostra que, para o mesmo tempo reacional e temperatura, a conversão verificada para o octadecano (42,0%) foi bastante superior àquela verificada para o dodecano (26,2%). Esse efeito pode ser atribuído à maior polarizabilidade das moléculas de massa molar mais elevada, o que faz com que as espécies intermediárias formadas durante as reações (sejam radicais livres ou carbocátions) sejam estabilizadas por meio da dispersão da carga elétrica. Merece

destaque, também, o fato de que, ao passo em que o rendimento em isômeros permaneceu quase inalterado, o rendimento em craqueados aumentou significativamente, de 2,6% para 18,1%.

Inferese-se deste resultado que, para as reações de isomerização de alcanos visando a produção de biocombustíveis substituintes ao diesel, as atenções sobre o controle do processo de craqueamento devem ser redobradas, por meio da escolha de temperaturas não muito elevadas, de forma a se evitar a mudança da faixa hidrocarbônica e, conseqüentemente, das características do combustível.

4.3.6. EFEITOS DO SUPORTE DO CATALISADOR BIFUNCIONAL NAS REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO

De um modo geral, as reações de isomerização com os catalisadores bifuncionais utilizando a zeólita SAPO-11 como suporte produziram majoritariamente isômeros monorramificados, como pode ser observado na Tabela 12. Os cromatogramas a seguir mostram os picos referentes aos isômeros bi e monorramificados nos produtos das reações com dodecano, descritas na Seção 4.3.4. Os tempos de eluição para os isômeros birramificados foram sempre inferiores aos dos isômeros monorramificados que, por sua vez, foram inferiores aos dos compostos lineares. Isso ocorre porque a presença de ramificações diminui a superfície de interação das moléculas com a fase estacionária.



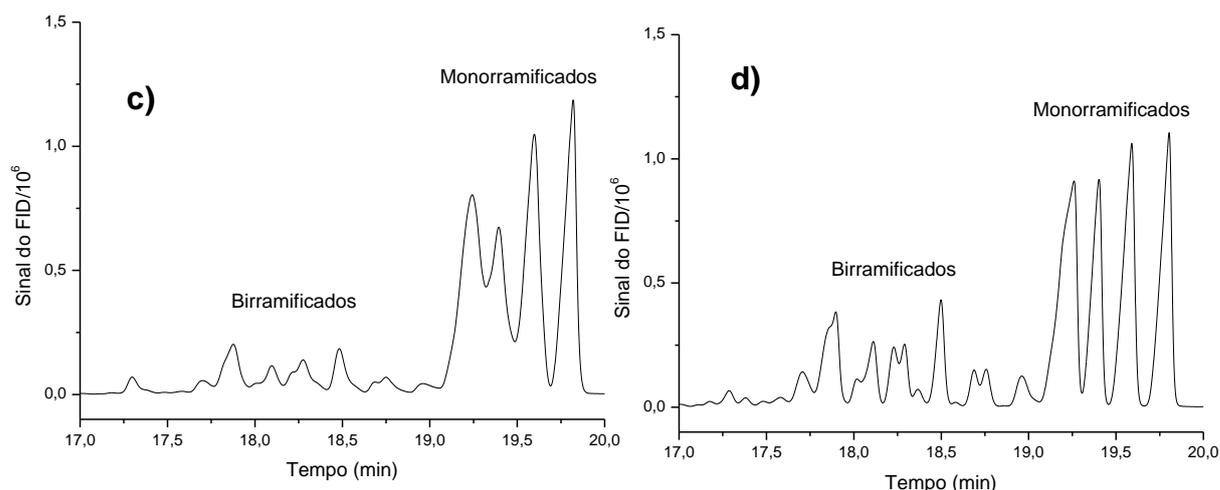


Figura 62 - Regiões dos picos referentes aos isômeros bi e monorramificados dos produtos das reações com dodecano e catalisador Pt/SAPO-11. a) a 350°C, por 3 h; b) a 375°C, por 3 h; c) 350°C por 8 h e d) a 375°C, por 8 h.

Tabela 12 - Quantidades relativas de isômeros mono e birramificados do C12, em função dos parâmetros reacionais adotados.

Parâmetros reacionais	Isômeros do C12 (iso-C12/C12 total, em %)	
	Birramificados	Monorramificados
350°C, 3h	2,25	12,65
375°C, 3h	5,46	20,54
325°C, 8h	1,61	11,67
350°C, 8h	4,94	19,12
375°C, 8h	21,00	44,00

O mesmo comportamento pode ser observado na reação realizada com o octadecano e catalisador Pt/SAPO-11, em relação aos isômeros do C18, como mostra a Figura 63.

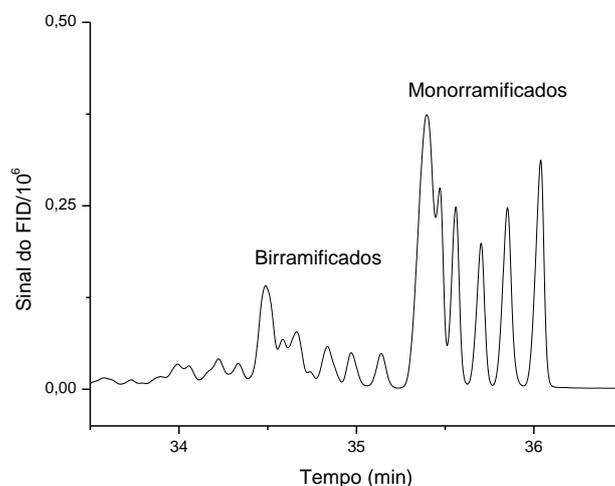


Figura 63 - Regiões dos picos referentes aos isômeros bi e monorramificados do produto da reação com octadecano e catalisador Pt/SAPO-11.

Este comportamento está associado à seletividade de intermediários que a zeólita SAPO-11 possui devido ao diâmetro médio de seus poros, como descrito na Seção 2.4.1.1, o que restringe a formação dos alcanos multirramificados à superfície externa da zeólita, conforme ilustrado na Figura 64.

Nesse contexto, com o objetivo de aumentar a formação de isômeros multirramificados, foram realizados estudos utilizando a zeólita SAPO-5 como suporte do catalisador bifuncional. Conforme discutido na Seção 2.4.1.2, esta classe de materiais possui poros mais largos que a SAPO-11, o que, em teoria, propiciaria um incremento na formação de moléculas de maior raio cinético, como é o caso dos compostos multirramificados.

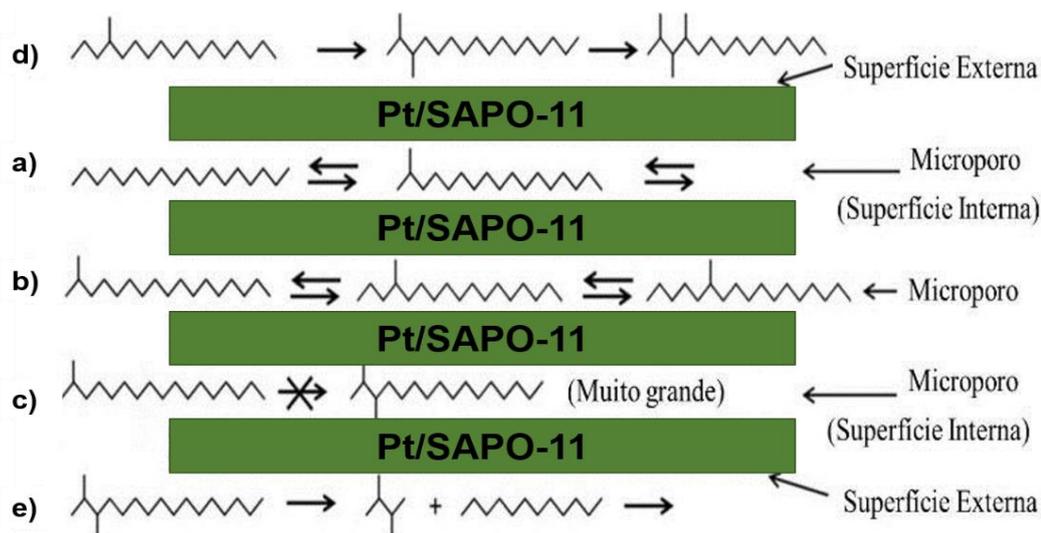


Figura 64 - Seletividade de forma na isomerização do n-C18 sobre o catalisador Pt/SAPO-11. a) produção de isômeros monorramificados a partir do n-alcano; b) reação de deslocamento do grupo metil em isômeros monorramificados; c) supressão da formação de multirramificações; d) formação de isômeros multirramificados na superfície externa do catalisador; e) craqueamento de isoalcanos multirramificados na superfície externa do catalisador. (Adaptado de Gong et al.)⁵¹

Os testes reacionais foram realizados utilizando-se o catalisador Pt/SAPO-5, com os substratos dodecano e octadecano, à temperatura de 350°C, por 8 horas. As Figuras 65 e 66 mostram os cromatogramas obtidos para os produtos das reações realizadas com o C12 e o C18, respectivamente.

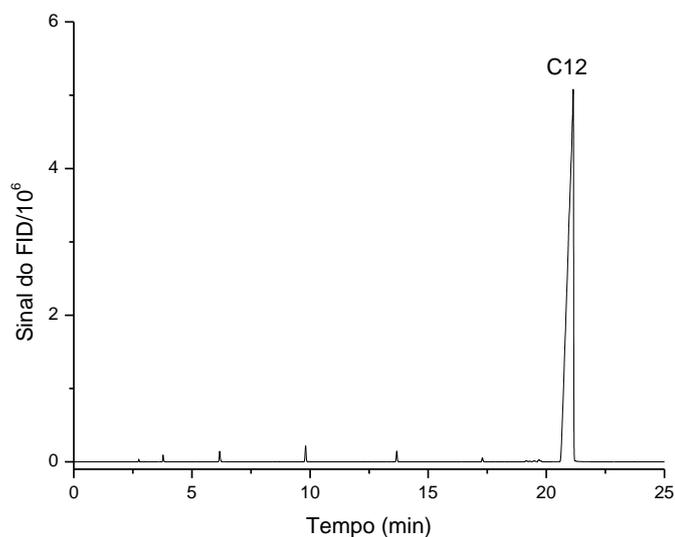


Figura 65 - Cromatograma GC-FID do produto da reação do C12, a 350°C, por 8H, com Pt/SAPO-5.

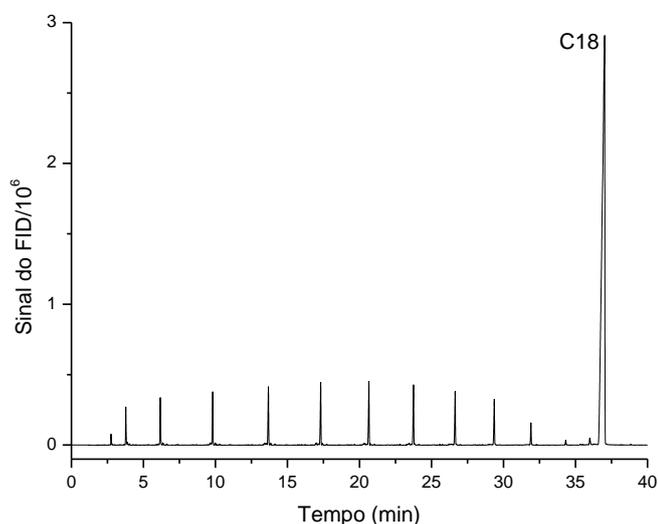


Figura 66 - Cromatograma GC-FID do produto da reação do C18, a 350°C, por 8H, com Pt/SAPO-5.

Tabela 13 - Quantidades relativas dos compostos formados das reações com C12 e com C18, a 350°C, por 8h, com Pt/SAPO-5.

	****	Substrato Utilizado (Cx)	
		C12	C18
Conversão (%)		3,6	27,0
Rendimento (%)	Iso-Cx	0,0	0,0
	<Cx	3,4	27,5

Observando os cromatogramas e dados da Tabela 13, torna-se evidente que as reações não foram bem sucedidas, especialmente a isomerização, que foi nula em ambas as reações. A conversão mais acentuada verificada foi relativa ao craqueamento do C18, o que pode ser atribuído ao efeito simplesmente térmico.

Dessa forma, infere-se que o catalisador mostrou-se inativo, embora tenha sido submetido aos mesmos tratamentos que o catalisador Pt/SAPO-11.

De fato, as análises de caracterização do suporte SAPO-5, assim como do catalisador bifuncional preparado a partir dele, Pt/SAPO-5, evidenciaram problemas estruturais e de acidez, conforme discutido na Seção 4.1. As razões para a inativação do catalisador e possíveis soluções deverão ser estudadas mais a fundo como perspectiva futura do trabalho.

4.3.7. TESTE REACIONAL COM DODECANO ACIDIFICADO COM ÁCIDO DODECANOICO (LÁURICO)

A fim de verificar a interferência que eventuais resquícios de compostos oxigenados possam causar na isomerização dos alcanos, foi realizado um teste utilizando uma amostra de dodecano acidificada com ácido láurico, com um índice de acidez 0,35 mgKOH/g. Este valor de acidez foi escolhido para o teste por ser o valor médio de acidez obtido da análise de produtos de óleos vegetais desoxigenados realizados em etapas anteriores deste trabalho por outros colaboradores do projeto.

A realização deste teste foi importante para verificar se apenas uma etapa de desoxigenação seria suficiente, ou se haveria necessidade de ampliar as etapas de desoxigenação até a eliminação completa de vestígios de ácidos graxos no produto de partida para a isomerização das cadeias.

A reação foi realizada a 350 °C, por 8h, com o catalisador Pt/SAPO-11. Na Figura 67, o cromatograma do produto obtido é comparado ao cromatograma do produto da reação do dodecano puro nas mesmas condições. Analisando os cromatogramas, observa-se que a presença de vestígios de ácidos graxos não interferiu consideravelmente na isomerização do dodecano. Esses resultados mostram que produtos das reações de desoxigenação que apresentem baixo teor de acidez podem ser isomerizados com o sistema reacional empregado. Além disso, a acidez foi verificada, para o produto, após a reação de isomerização, que obteve valores muito próximo de zero, evidenciando que esta última etapa possibilitou a eliminação do pouco ácido presente no substrato.

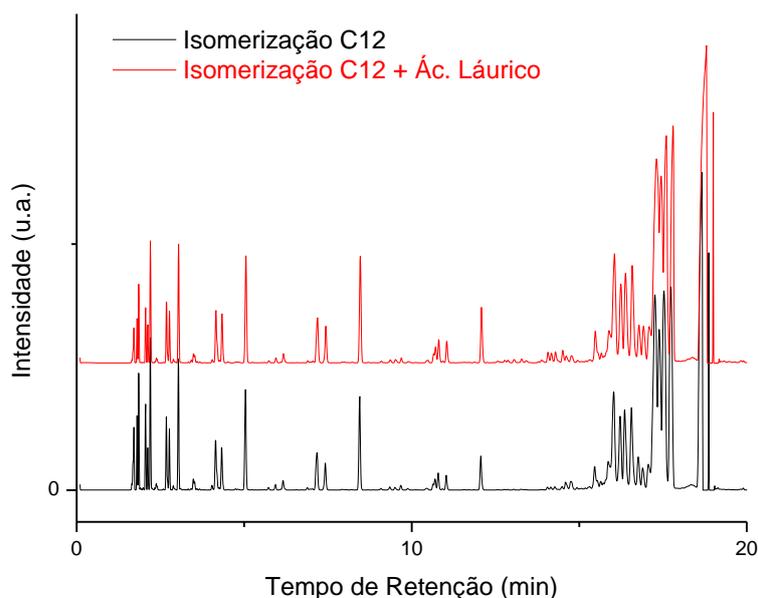


Figura 67 - Cromatograma comparativo de GC-MS do produto da isomerização do C12 (em vermelho) e do C12 acidificado (em preto), ambas as reações a 350°C, por 8H, com Pt/SAPO-11.

4.3.8. TESTE REACIONAL DE HIDRODESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO DODECANOICO (LÁURICO) UTILIZANDO Pt/SAPO-11

A literatura mostra que já houveram algumas tentativas de realizar a desoxigenação de óleos e gorduras e a isomerização das cadeias lineares em uma única etapa, ou seja, utilizando-se o mesmo catalisador.^{84,32} Uma vez que foi verificado (seção anterior) que a presença de compostos oxigenados não desativa o catalisador Pt/SAPO-11, foi realizado teste reacional de desoxigenação do ácido dodecanoico utilizando este catalisador. A reação foi procedida à 350°C, por 3h, parâmetros similares aos utilizados na hidrodessoxigenação de ácidos graxos modelo com o catalisador de NiMoS₂/Al₂O₃ em outros trabalhos deste projeto.

A Figura 68 apresenta os espectros de FTIR do ácido dodecanoico e dos produtos das reações de hidrodessoxigenação do ácido na presença dos catalisadores Pt/SAPO-11 e NiMoS₂/Al₂O₃. No espectro do ácido, entre as absorções características de ácidos carboxílicos, destacam-se aquelas referentes à:

- a) deformação axial da ligação O—H em torno de 3500-2500 cm⁻¹ (banda larga);
- b) deformação axial C=O em 1706 cm⁻¹;
- c) deformação angular no plano de C—O—H entre 1440-1395 cm⁻¹;
- d) deformação axial de C—O 1320-1180 cm⁻¹;
- e) deformação angular fora do plano de O—H 930 cm⁻¹.

A análise do espectro do produto da reação conduzida na presença do catalisador Pt/SAPO-11 evidencia que houve uma acentuada redução das intensidades dos picos característicos do ácido carboxílico. Entretanto, a remoção dos picos não foi completa, o que está de acordo com o índice de acidez medido para o produto, 50,06 mgKOH/g.

Embora trabalhos da literatura sugiram que catalisadores mais ácidos sejam mais eficientes para as reações de desoxigenação^{86,87,37}, os resultados acima indicam que o catalisador Pt/SAPO-11 possui potencial para ser empregado com esta finalidade. Entretanto, na continuidade deste trabalho optou-se por realizar a isomerização apenas de compostos previamente desoxigenados. O desenvolvimento de uma metodologia que possibilite a realização da desoxigenação de óleos vegetais e a isomerização dos alcanos gerados em uma única etapa, serão objeto de futuros trabalhos.

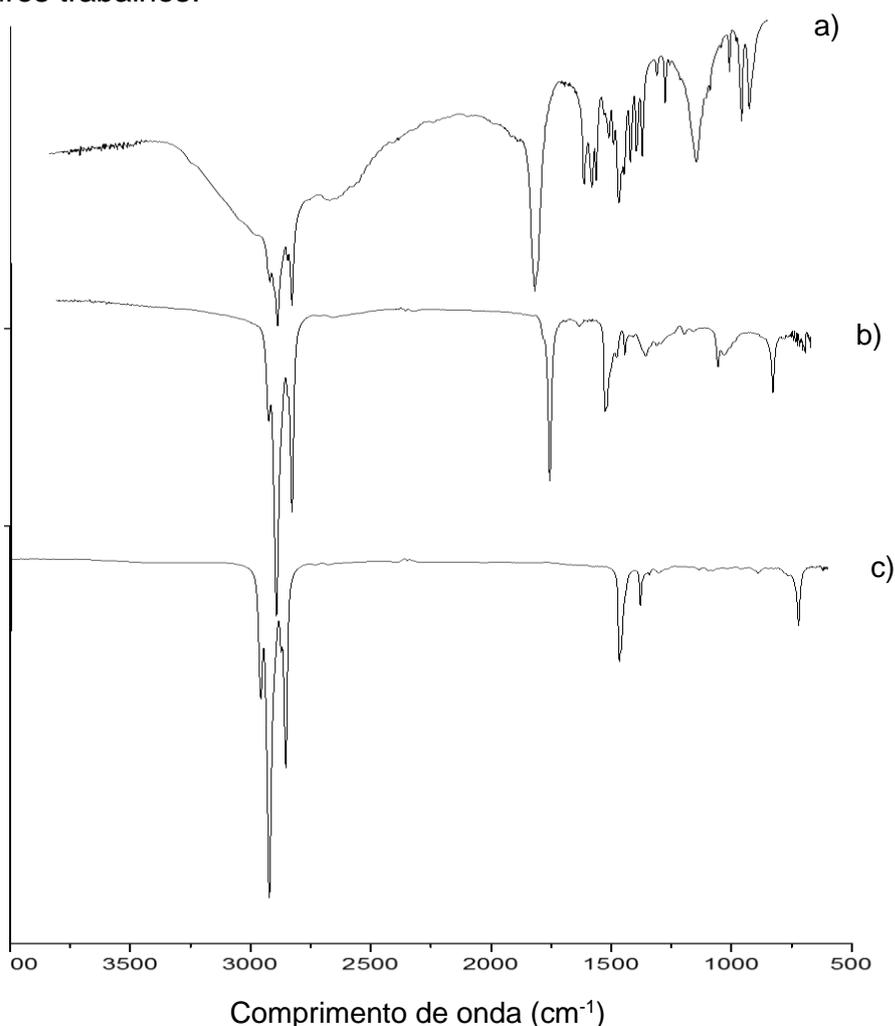


Figura 68 - Espectros FTIR do (a) ácido dodecanoico puro e dos produtos das reações de hidrodesoxigenação catalisadas por (b) Pt/SAPO-11 e por (c) NiMoS₂/Al₂O₃.

4.3.9. TESTE REACIONAL DE ISOMERIZAÇÃO DO PRODUTO DA HDO DO ÁCIDO DODECANOICO (LÁURICO)

Antes de iniciar os estudos de isomerização dos produtos de óleos vegetais desoxigenados, foi realizado um teste com o composto modelo ácido láurico desoxigenado. O objetivo deste teste é de verificar se algum aspecto da desoxigenação, como vestígios do catalisador ou de compostos sulfetados provenientes da ressufetação catalítica (descrita na Seção 3.6), pode interferir na etapa posterior de isomerização. Destaca-se o fato de que o enxofre é um potencial agente envenenador de catalisadores bifuncionais, pois afeta a função metálica do catalisador, causando, portanto, diminuição da atividade hidrogenante/desidrogenante.^{88,89} O ácido láurico foi escolhido devido a sua cadeia de 12 carbonos, de forma que fosse possível comparar os resultados obtidos com os dos testes realizados com o dodecano.

A desoxigenação do ácido láurico foi realizada segundo a metodologia descrita na Seção 3.6, a 400°C, por 3h. O produto desoxigenado foi analisado quanto a acidez, cujo valor obtido foi de 0,35 mgKOH/g, e por análise FTIR (Figura 69). As análises realizadas mostram que a desoxigenação foi bem sucedida, pois a acidez se apresentou baixa e o espectro de FTIR não apresentou absorções relativas a compostos oxigenados.

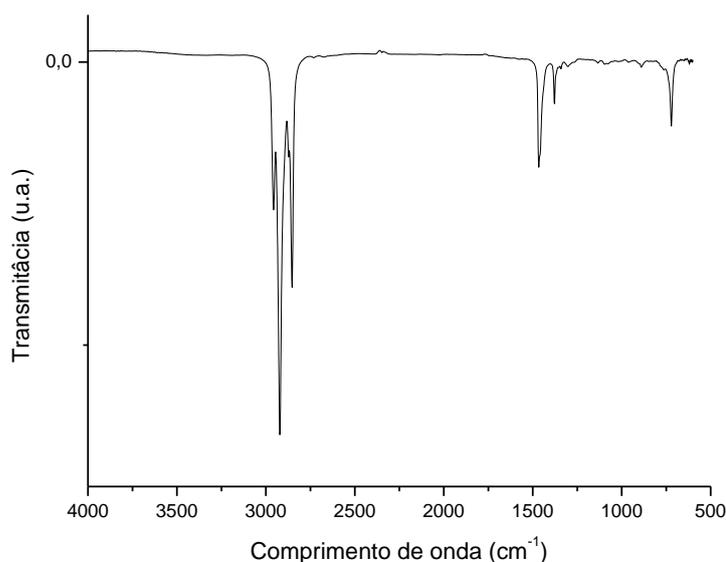


Figura 69 - Espectro FTIR do produto HDO do ácido dodecanoico.

A reação de isomerização do ácido láurico desoxigenado foi realizada a 350°C, por 8h com catalisador de Pt/SAPO-11. Como se pode observar no cromatograma do produto obtido (Figura 70), houve expressiva isomerização dos undecano e do dodecano, produtos das reações de desoxigenação do ácido. Dessa forma, pode-se concluir que, tanto o procedimento de desoxigenação, e também como os catalisadores utilizados, são adequados para substratos da reação de isomerização, não apresentando interferências no procedimento adotado ou envenenamento do catalisador de isomerização.

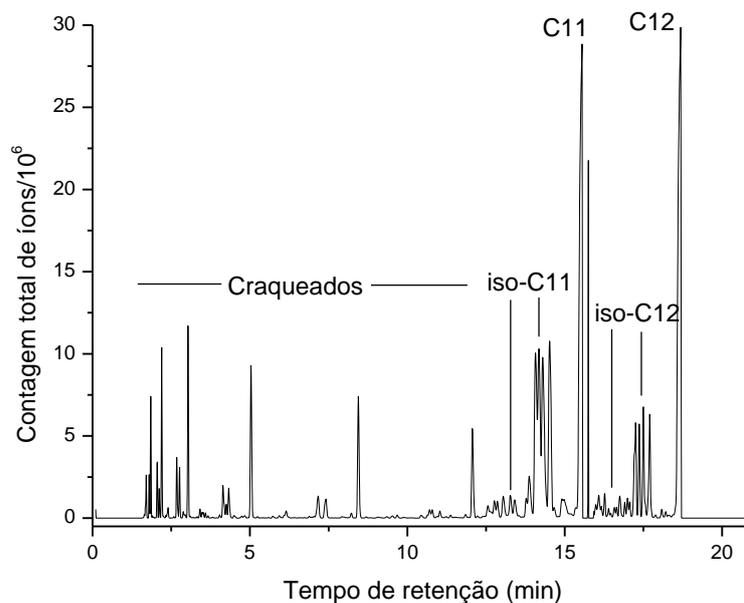


Figura 70 - Cromatograma de GC-MS do produto da reação do ácido láurico desoxigenado, a 350°C, por 8H, com Pt/SAPO-11.

4.4. REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS DESOXIGENADOS

Os óleos vegetais escolhidos para os testes de isomerização após a desoxigenação foram os óleos de soja e de coco. O catalisador empregado foi o Pt/SAPO-11, que apresentou atividade para a isomerização dos compostos modelo.

Conforme listado na Tabela 1 da Seção 2.2.1.2, o óleo de soja é composto predominantemente de ácidos graxos de cadeia C18, sendo eles os ácidos oleico (uma insaturação na cadeia), linoleico (duas insaturações na cadeia) e linolênico (três insaturações na cadeia). O óleo de coco, por sua vez, conforme listado na Tabela 2, possui basicamente ácidos graxos com cadeias na faixa de C10 a C16, com predominância do ácido dodecanoico, que corresponde a cerca de 50% da composição. Dessa forma, as análises dos compostos gerados a partir destes dois

óleos poderão ter como referências comparativas os testes realizados com os compostos modelo dodecano e octadecano.

4.4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA HDO DOS ÓLEOS VEGETAIS

As reações de hidrodessoxigenação (HDO) dos óleos foram realizadas segundo a metodologia descrita na Seção 3.6, a 340 °C, por 6 h. Os produtos resultantes das reações foram analisados quanto aos índices de acidez (método AOCS Cd-3d-63-O); quanto a presença de grupos oxigenados, por meio de análises de FTIR; e quanto à composição, determinada por meio de análises de GC-MS e GC-FID.

A Tabela 14 demonstra que o índice de acidez dos produtos das reações de desoxigenação dos óleos de coco e de soja foi muito próximo de zero. Este resultado está de acordo com os espectros FTIR, apresentados na Figura 71, nos quais percebe-se a inexistência de qualquer absorção característica de compostos oxigenados. Em vez disso, fazem-se presentes apenas bandas de absorção características de alcanos, a saber, aquelas relativas:

- a) ao estiramento simétrico dos grupos CH₃, e CH₂ ocorrendo, respectivamente, próximos a 2872 e 2853 cm⁻¹, e ao estiramento assimétrico desses mesmos grupos a 2962 e 2926 cm⁻¹;
- b) à deformação angular simétrica e assimétrica de CH₂, próximos a 1464 cm⁻¹ e 724 cm⁻¹, respectivamente;
- c) à deformação angular assimétrica e simétrica de CH₃, próximos a 1450 cm⁻¹ e 1379 cm⁻¹, respectivamente.

Tabela 14 - Índices de acidez dos produtos desoxigenados dos óleos de coco e de soja.

Produto da desoxigenação de	Índice de acidez (mg KOH/g*)
Óleo de coco	0,35
Óleo de soja	0,40

*miligramas de KOH gastos por grama de amostra titulada.

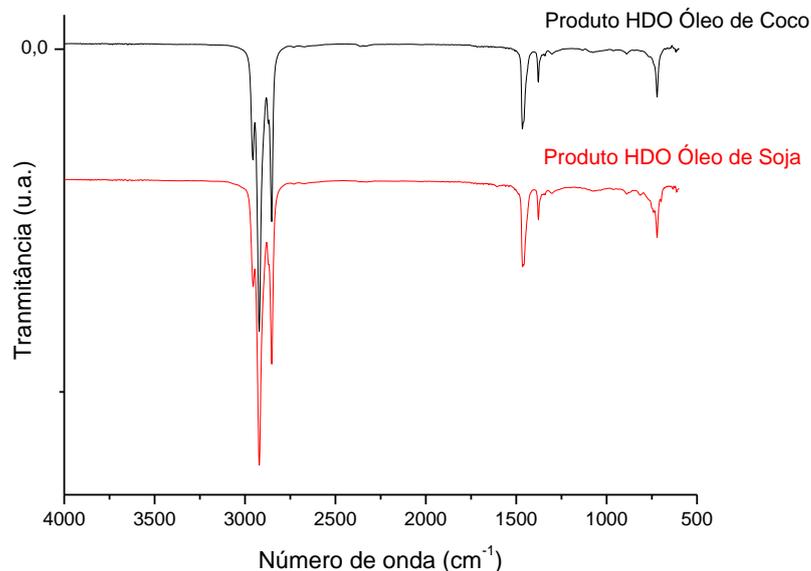


Figura 71 - Espectros FTIR dos produtos HDO dos óleos de coco e de soja.

Observando o cromatograma relativo ao produto HDO do óleo de coco (Figura 72), verifica-se que o produto desoxigenado do óleo de coco possui maior tendência à formação do n-alcano C11. Isso pode ser explicado devido à alta quantidade de ácido dodecanoico no óleo de coco. Este ácido, como discutido na seção anterior, possui cadeia graxa C12, que, ao ser desoxigenado, perde um carbono por descarboxilação ou descarboxilação. Os alcanos maiores (C16-C18) aparecem em quantidades consideravelmente menores, como esperado, devido a composição inicial do óleo e ainda em consequência do craqueamento destas cadeias.

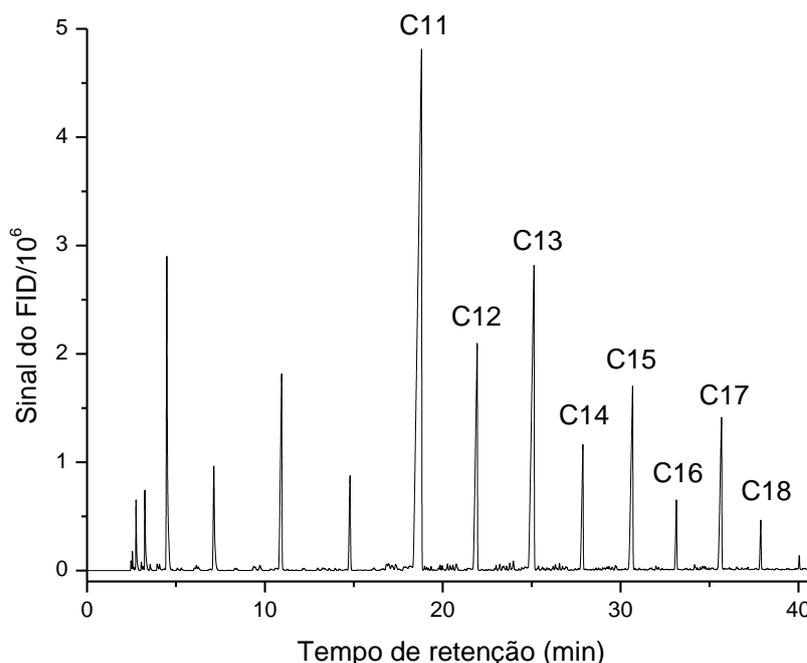


Figura 72 - Cromatograma GC-FID do produto obtido da hidrodessoxigenação do óleo de coco, catalisada por NiMoS₂/Al₂O₃ (340°C, 6h).

O mesmo comportamento pode ser observado no cromatograma relativo ao produto HDO do óleo de soja (Figura 73), onde há predominância do n-alcano C17, provindo da perda de um carbono dos ácidos octadecanóicos, predominantes no óleo de soja.

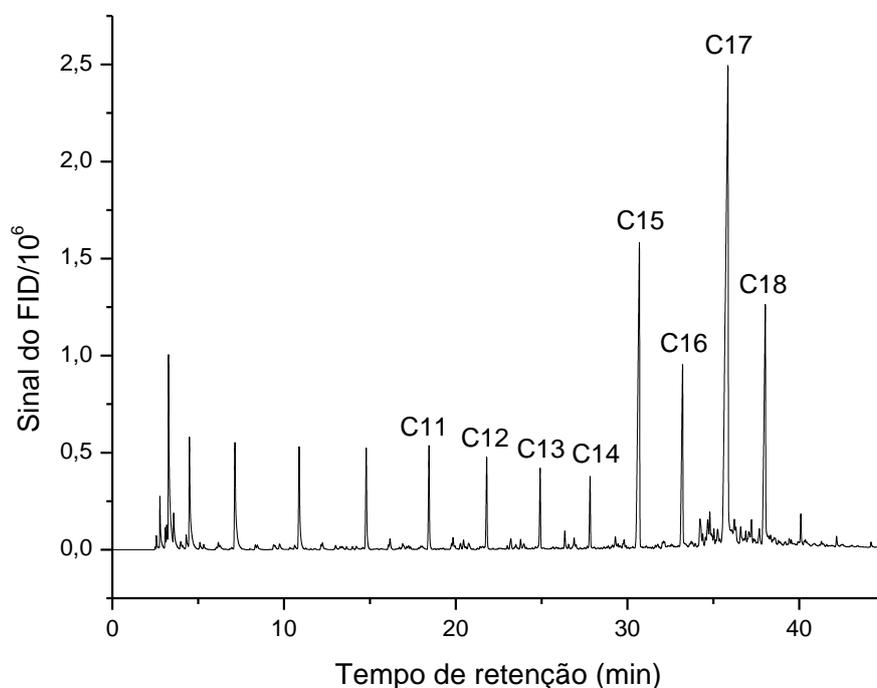


Figura 73 - Cromatograma GC-FID do produto obtido da hidrodeseoxigenação do óleo de soja, catalisado por NiMoS₂/Al₂O₃ (340°C, 6h).

4.4.2. REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO DO ÓLEO DE COCO DESOXIGENADO

Para as reações de isomerização do óleo de coco desoxigenado, primeiramente empregou-se a temperatura de 350 °C, que foi a que propiciou, durante as reações dos compostos modelo, uma boa seletividade para a isomerização, em detrimento ao craqueamento. Posteriormente, a temperatura foi elevada para 400 °C com a finalidade de se averiguar a possibilidade de se obter uma taxa de isomerização mais elevada. A Figura 74.a apresenta o cromatograma GC-FID do produto obtido a 350 °C.

A Tabela 15 apresenta os rendimentos, obtidos a partir do cromatograma da Figura 74.a, para diversos grupos de compostos. De forma geral, observa-se que atingiu-se uma boa proporção de isomerização. Considerando-se os alcanos de C11 a C18, que correspondem à faixa de maior interesse para os objetivos deste trabalho, a proporção de compostos ramificados foi de 51%. Além disso, verifica-se

que, após as reações de hidredesoxigenação e hidroisomerização, a proporção de compostos $\leq C_{10}$ na mistura foi de apenas 16,6%.

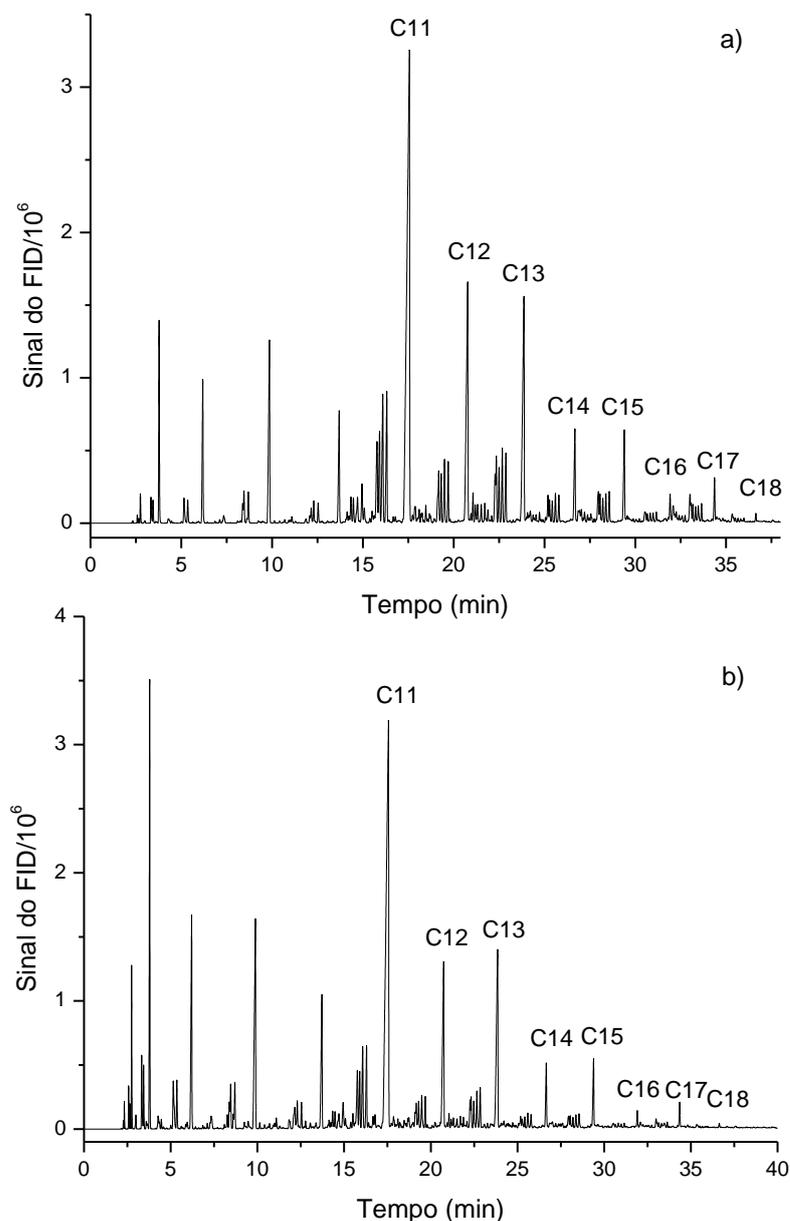


Figura 74 - Cromatogramas GC-FID dos produtos das reações de isomerização do óleo de coco desoxigenado, a 350°C (a) e 400 °C (b) por 8h catalisada por Pt/SAPO-11.

Tabela 15 - Quantidades relativas de n-alcenos (n-Cx) e isoalcenos (iso-Cx) obtidos da isomerização do óleo de coco, a 350°C, por 8h, com catalisador de Pt/SAPO-11.

Alcanos	Rendimento (%)			iso-Cx/Cx total
	iso-Cx	n-Cx	Cx total*	
$\leq C_{10}$	-	-	16,6	-
C11	12,42	22,35	34,77	0,36

C12	6,09	6,91	13,00	0,47
C13	7,93	6,58	14,51	0,55
C14	3,87	1,88	5,75	0,67
C15	4,39	1,84	6,23	0,70
C16	2,86	0,43	3,29	0,87
C17	3,36	0,79	4,15	0,81
C18	1,49	0,17	1,66	0,90
C11-C18	42,4	41,0	83,36	0,51

* Cx total = iso-Cx + n-Cx

A Figura 74.b mostra o cromatograma GC-FID do produto da reação a 400 °C. Comparando-se com o cromatograma do produto da reação a 350 °C, verifica-se que houve considerável elevação dos picos referentes aos compostos menores (ou iguais) ao decano (\leq C10). Essa constatação fica mais clara na quantificação dos compostos listada na Tabela 16, onde observa-se que a proporção dos compostos \leq C10 passou de 16,6 para 32,7%; uma diminuição da proporção de isômeros C11-C18, de 51 para 42%.

Tabela 16 - Quantidades relativas de alcanos (nC_x) e isoalcanos (isoC_x) obtidos da reação do óleo de coco, a 400°C, por 8h, com catalisador de Pt/SAPO-11.

Alcanos	Rendimento (%)			iso-Cx/Cx total
	iso-Cx	n-Cx	Cx total*	
\leq C10	-	-	32,70	-
C11	9,73	21,55	31,28	0,31
C12	5,14	5,22	10,35	0,50
C13	5,08	5,63	10,71	0,47
C14	3,03	1,37	4,40	0,69
C15	3,00	2,44	5,44	0,55
C16	0,84	0,37	1,20	0,70
C17	2,03	0,51	2,54	0,80
C18	1,20	0,13	1,33	0,90
C11-C18	30,04	37,22	67,26	0,45

* Cx total = iso-Cx + n-Cx

4.4.3. REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO DO PRODUTO HDO DO ÓLEO DE SOJA

Assim como procedido para as reações com o produto HDO do óleo de coco, também foram testadas duas temperaturas reacionais para os testes com o produto HDO de óleo de soja. Em um primeiro momento foi realizada isomerização a 350°C

e, posteriormente, a 400 °C, ambas as reações seguindo o mesmo padrão reacional dos testes com óleo de coco.

Como pode-se observar na Figura 75, que apresenta os cromatogramas GC-FID dos produtos obtidos, e também nas Tabelas 17 e 18, nas quais são apresentadas as quantificações dos produtos, verifica-se que, diferentemente dos resultados obtidos com o óleo de coco, para os produtos isomerizados do óleo de soja HDO, a reação procedida a 400 °C foi mais bem sucedida em termos de rendimento a isômeros, que foi de 40 para 49%, enquanto que o craqueamento não foi tão acentuado com a elevação da temperatura, passando de 14 para 19%.

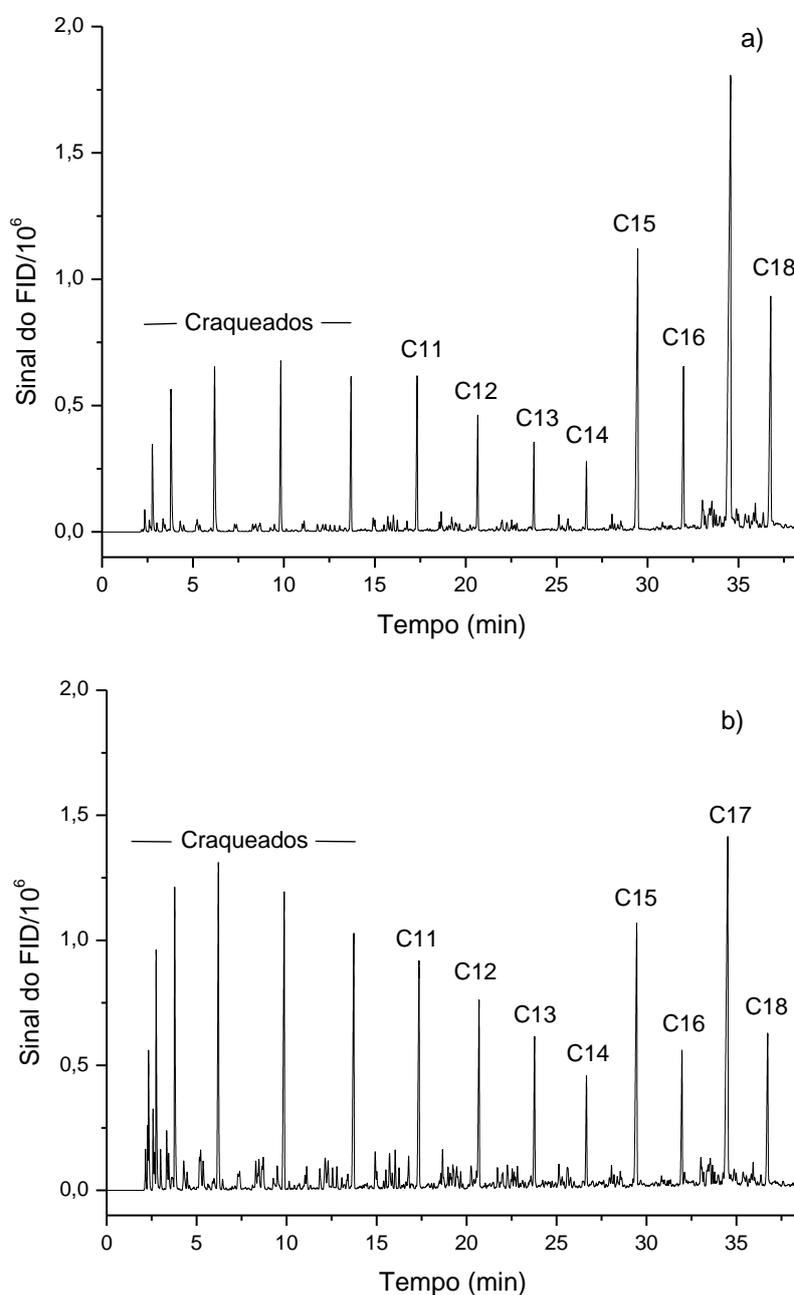


Figura 75 - Cromatogramas GC-FID dos produtos das reações de isomerização do óleo de soja desoxigenado, a 350°C (a) e 400 °C (b) por 8h catalisada por Pt/SAPO-11.

Tabela 17 - Quantidades relativas de n-alcenos (n-Cx) e isoalcenos (iso-Cx) obtidos da reação do óleo de soja, a 350°C, por 8h, com catalisador de Pt/SAPO-11.

Alcanos	Rendimento (%)			iso-Cx/Cx total
	iso-Cx	n-Cx	Cx total	
≤C10	-	-	15,02	-
C11	1,67	2,57	4,2	0,39
C12	1,82	1,91	3,7	0,49
C13	1,80	1,55	3,3	0,54
C14	1,87	1,39	3,3	0,57
C15	2,30	9,92	12,2	0,19
C16	2,37	4,91	7,3	0,33
C17	8,15	29,34	37,5	0,22
C18	4,17	9,23	13,4	0,31
C11-C18	24,2	60,8	85,0	0,40

* Cx total = iso-Cx + n-Cx

É importante ressaltar que, o que foi adotado como craqueados neste trabalho, está relacionado a um produto de interesse e, logo, uma faixa de cadeia carbônica específicos (>C10). Dessa forma, é de se esperar que as reações iniciadas com compostos de cadeias relativamente menores, como o óleo de coco, alcancem com maior facilidade a faixa estipulada de craqueados para este trabalho. O que justifica a conversão mais baixa de craqueamento para o produto HDO do óleo de soja, mesmo à temperatura de 400 °C. Entretanto, se o caso for a utilização do óleo de soja com a pretensão de um possível substituinte ao diesel, por exemplo, a faixa carbônica de interesse deverá ser mais restrita, em torno de C16-C20, de modo a manter as principais características do combustível.

Tabela 18 - Quantidades relativas de n-alcenos (n-Cx) e isoalcenos (iso-Cx) obtidos da reação do óleo de soja, a 400°C, por 8h, com catalisador de Pt/SAPO-11.

Alcanos	Rendimento (%)			iso-Cx/Cx total
	iso-Cx	n-Cx	Cx total	
≤C10	-	-	19,16	-
C11	4,32	3,70	8,0	0,54
C12	4,89	3,21	8,1	0,60
C13	4,34	2,63	7,0	0,62
C14	4,09	2,11	6,2	0,66

C15	4,33	7,30	11,6	0,37
C16	3,86	3,24	7,1	0,54
C17	7,99	14,05	22,0	0,36
C18	6,04	4,75	10,8	0,56
C11-C18	39,9	41,0	80,8	0,49

* Cx total = iso-Cx + n-Cx

4.5. ANÁLISES DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS MODIFICADAS PELA ISOMERIZAÇÃO

O objetivo principal da isomerização das cadeias lineares é o aprimoramento de certas propriedades físico-químicas dos compostos, de forma que estes possam ser empregados como biocombustíveis, mantendo o máximo possível de propriedades dos combustíveis fósseis dos quais serão substituintes. Para esta avaliação da modificação de propriedades foram tomados como base os produtos das reações mais bem sucedidas em termos de conversão a isômeros para cada composto.

Neste trabalho apenas os parâmetros massa específica (densidade), viscosidade cinemática e ponto de congelamento serão verificados devido à dimensão das reações que, por hora, é de obtenção de pequenas quantidades de produtos. Como perspectiva do trabalho pretende-se realizar o escalonamento das reações de modo a obter quantidades mais significativas dos produtos e realizar as demais análises de avaliação de parâmetros dos combustíveis.

4.5.1. PONTO DE CONGELAMENTO

Os pontos de congelamento (PC) foram estimados pelas temperaturas de fusão verificadas nas análises de DSC. As figuras a seguir apresentam os gráficos das análises de DSC comparativos dos produtos antes e após a sua isomerização. É válido ressaltar que o objetivo, para este parâmetro, é a obtenção dos menores valores de ponto de congelamento quanto possível, pois os combustíveis em geral devem suportar condições de baixas temperaturas sem que ocorra sua cristalização.

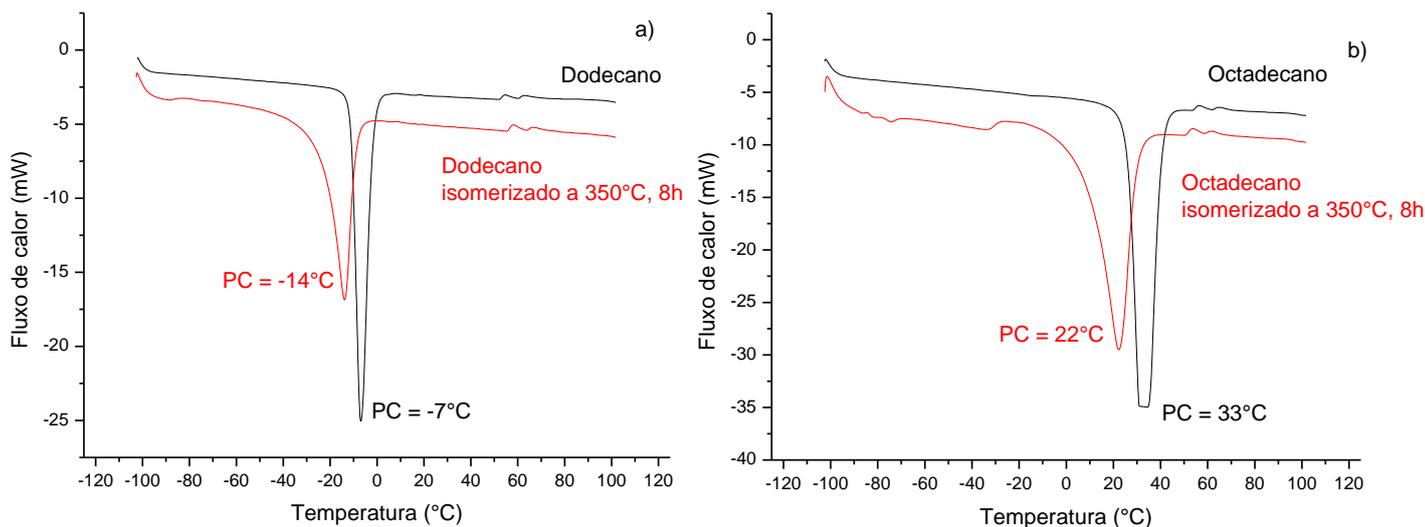


Figura 76 - Curvas de DSC referentes aos produtos antes e após a isomerização, do dodecano (a) e do octadecano (b).

Observando a Figura 76, verifica-se que, para os compostos modelo, a isomerização, a 350 °C, propiciou um decréscimo de 7 °C para o ponto de congelamento do dodecano e de 11 °C para o octadecano.

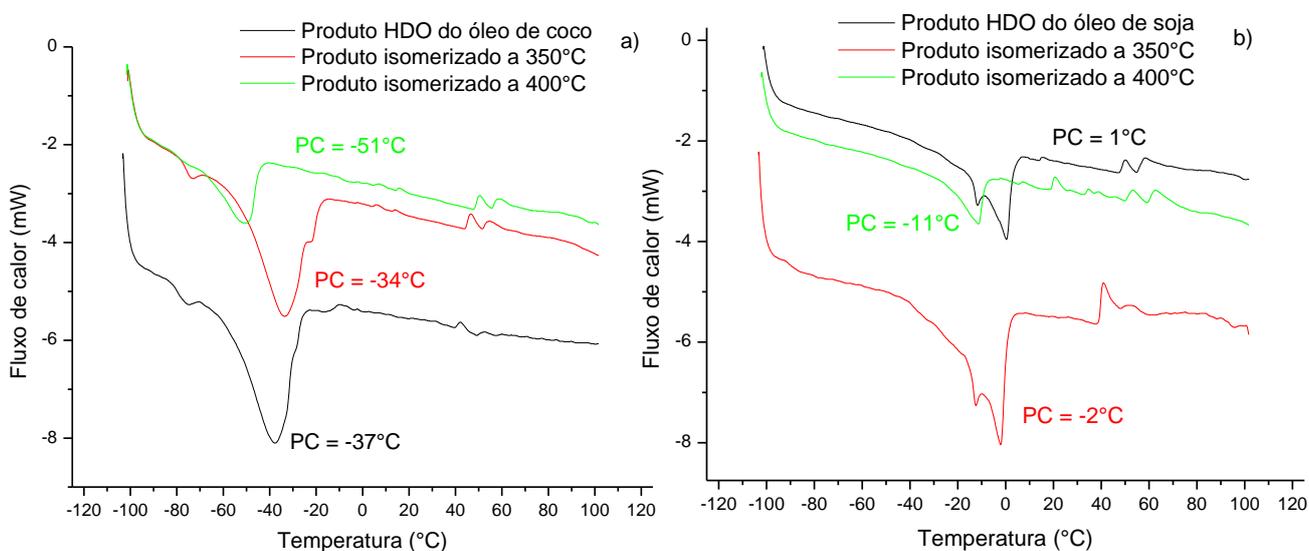


Figura 77 - Curvas DSC referentes aos produtos antes e após a isomerização, do produto HDO do óleo de coco (a) e do produto HDO do óleo de soja (b).

Observando a Figura 77, verifica-se que, para as reações procedidas com os óleos vegetais HDO, os produtos obtidos da isomerização a 350°C pouco foram alterados em relação aos seus pontos de congelamento, que variou em apenas 3°C para ambos os casos. Já os produtos obtidos da isomerização a 400°C tiveram maiores alterações, variando em 12 °C e 14 °C para os produtos HDO's do óleo de coco e de soja, respectivamente.

É importante ressaltar que, tanto a formação de compostos ramificados, quanto ao craqueamento das cadeias tendem a diminuir o ponto de congelamento de um composto. Os compostos ramificados diminuem a interação entre as cadeias, evitando o chamado empacotamento e, conseqüentemente, a cristalização. Já o craqueamento das cadeias propicia a diminuição do ponto de congelamento devido à formação dos compostos de menores cadeias que, de um modo geral, possuem menores pontos de fusão.

4.5.2. MASSA ESPECÍFICA (DENSIDADE) E VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Estas duas propriedades físicas são de grande importância na avaliação de combustíveis. A massa específica, como reportado na Seção 2.1.1.2, interfere na dosagem do volume de combustível injetados para ignição. Dessa forma, esta propriedade deve ser ajustada de modo à obtenção de uma mistura ar/combustível adequada de modo a garantir a eficiência do motor e regular o consumo adequado de combustível. Esta propriedade está associada ao grau de agregação molecular, ou seja, quanto maior a capacidade das moléculas permanecerem próximas umas das outras, maior a densidade. De um modo geral, uma densidade mais elevada está associada a maior polaridade molecular. Como os hidrocarbonetos são moléculas intrinsecamente apolares, o principal fator que modificará esta propriedade será o grau de empacotamento dos alcanos, dessa forma, a medida que a quantidade de compostos ramificados aumenta, a densidade tende diminuir.

Por outro lado, a viscosidade cinemática deve ser monitorada pois relaciona-se com o escoamento do combustível no motor, dessa forma, não deve ser demasiadamente elevada, pois pode causar baixo rendimento do combustível ou entupimentos nas conexões dos motores. Em relação a esta propriedade, quanto maior o tamanho das moléculas, maior será o valor de viscosidade, pois o líquido terá maior dificuldade de escoamento. E, ao contrário da densidade, a viscosidade aumenta com um maior espaçamento entre as moléculas.

Como pode ser observado na Tabela 19, que apresenta os valores de densidade e viscosidade cinemática para os produtos HDO dos óleos vegetais antes e após as reações de isomerização a 350 e a 400 °C, de um modo geral os compostos produzidos a partir do óleo de coco apresentam densidade e viscosidade

mais baixas que os compostos obtidos a partir do óleo de soja. Uma vez que o óleo de coco é composto por hidrocarbonetos de cadeias menores, suas moléculas têm maior facilidade de agrupamento e também melhor capacidade de escoamento.

Tabela 19 - Valores verificados de densidade e viscosidade cinemática dos produtos HDO dos óleos vegetais antes e após isomerizações a 350 °C e 400 °C.

****	Densidade a 15 °C (Kg/m ³)	Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)
Óleo de coco HDO	751,6	1,1992
Isomerizado a 350°C	740,3	1,3544
Isomerizado a 400°C	756,6	0,7510
Óleo de soja HDO	809,5	3,5612
Isomerizado a 350°C	810,8	3,5569
Isomerizado a 400°C	814,5	1,0563

Analisando os valores de densidade obtidos para os produtos formados a partir do óleo de coco, observa-se que o composto que obteve melhor rendimento em alcanos ramificados (isomerizado a 350 °C), apresenta maior densidade. O mesmo acontece com os produtos obtidos a partir do óleo de soja, que teve no composto isomerizado a 400 °C melhor conversão em alcanos ramificados.

Quanto aos valores de viscosidade observados, é nítido que os compostos formados das reações a 400 °C diminuíram consideravelmente a viscosidade. Este comportamento está associado à maior taxa de compostos craqueados formados em ambos os casos.

4.5.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS OBTIDOS E O QUEROSENE DE AVIAÇÃO COMERCIAL

Como o principal objetivo do projeto no qual se insere este trabalho encontra-se na obtenção de biocombustíveis hidrocarbônicos de longas cadeias, foi traçada uma breve comparação das propriedades físico-químicas verificadas para os produtos obtidos e as de uma amostra de querosene de aviação comercial. Existe já no Brasil uma regulamentação para a avaliação do querosene alternativo, trata-se da Resolução ANP nº 63, de 5.12.2014 - DOU 8.12.2014⁹⁰, nela estão incluídos o querosene parafínico sintetizado por ácidos graxos e ésteres hidroprocessados

(SPK-HEFA) e iso-parafinas sintetizadas (SIP). Alguns dos principais parâmetros definidos na regulamentação são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros extraídos da Resolução nº63 da ANP de regulamentação da qualidade para querosenes alternativos.⁹⁰

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Acidez total, máx.	mg KOH/g	0,015
Ponto Inicial de Ebulição	°C	Anotar
Ponto Final de Ebulição, máx.	°C	300
Resíduo, máx.	% volume	1,5
Ponto de fulgor, mín.	°C	38
Massa específica a 15°C	Kg/m ³	730 a 770
Ponto de congelamento, máx.	°C	-40

A Figura 78 apresenta as curvas de análise de DSC da amostra de querosene comercial e dos produtos HDO do óleo de coco isomerizados a 350 °C e 400 °C. Como pode ser observado, o produto HDO do óleo de coco isomerizado a 400 °C obteve ponto de congelamento (-51 °C) muito próximo a do combustível comercial analisado (-48 °C). Embora haja uma margem de erro pelo fato deste método de verificação do ponto de congelamento não ser o mesmo recomendado na Resolução da ANP, o produto HDO de óleo de coco isomerizado a 400 °C estaria dentro da especificação, para este parâmetro, do querosene de aviação alternativo, que é de, no máximo -40 °C.

É um resultado positivo, entretanto é importante ressaltar que este baixo valor do produto obtido está mais relacionado ao craqueamento do que à ramificação dos compostos em si, uma vez que o composto obtido da reação a 350°C obteve melhor conversão em compostos isomerizados e, entretanto, possui maior valor de congelamento.

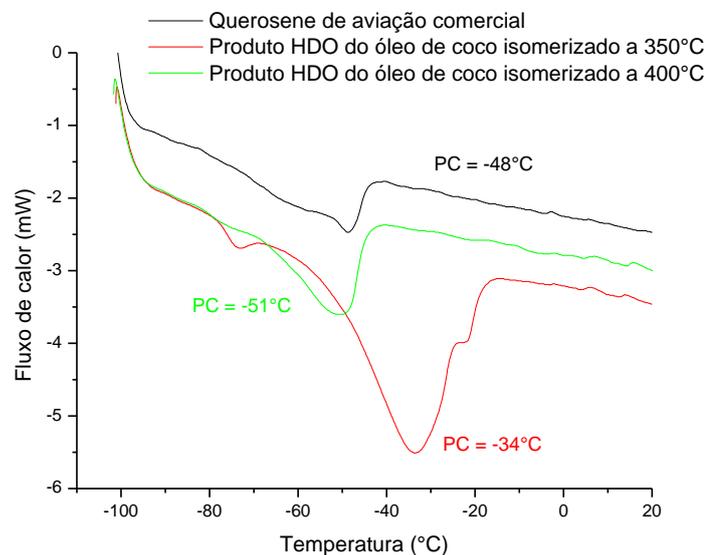


Figura 78 - Curvas DSC referentes a amostra de querosene comercial e aos produtos antes e após a isomerização, do produto HDO do óleo de coco isomerizado a 350 e a 400°C.

A amostra de querosene de aviação comercial foi analisada também quanto aos parâmetros de massa específica (a 15 °C) e de viscosidade cinemática (a 40°C) pelo mesmo método das análises dos produtos isomerizados. A massa específica verificada para a amostra comercial foi de 806,8 Kg/m³. Embora nenhum dos produtos obtidos a partir do óleo de coco tenha atingido valor de massa específica muito próxima da obtida da amostra comercial (756,6 e 740,3 Kg/m³), os dois produtos especificados atenderiam as normas da Resolução da ANP para querosene alternativo, para este parâmetro, que é de 730 a 770 Kg/m³.

A viscosidade cinemática (a 40 °C) verificada para a amostra de querosene de aviação comercial foi de 1,2167 mm²/s, o valor obtido do produto do óleo de coco HDO isomerizado a 350°C, 1,3544 mm²/s, se aproxima da viscosidade da amostra comercial. Entretanto, o produto do óleo de coco HDO isomerizado a 400 °C obteve valor de viscosidade consideravelmente mais baixo, 0,7510 mm²/s, devido à elevada conversão a compostos craqueados, como visto anteriormente.

4.5.4. COMPARAÇÃO DAS FAIXAS DE CADEIAS CARBÔNICAS ENTRE OS PRODUTOS OBTIDOS E COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS COMERCIAIS

A Figura 79 apresenta os cromatogramas das amostras do produto de óleo de coco desoxigenado e isomerizado e de querosene de aviação comercial. A comparação dos cromatogramas demonstra que, em termos do tamanho de cadeia, a composição da amostra referente ao produto obtido a partir do óleo de coco se encontra muito próxima da composição do querosene comercial.

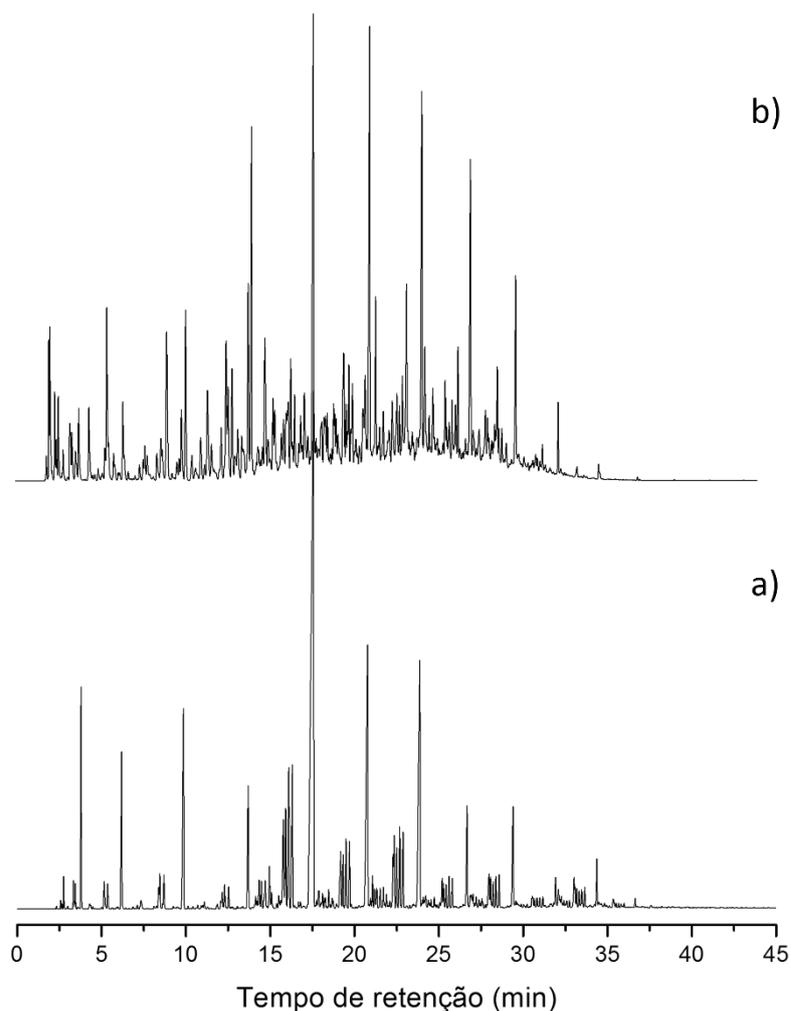


Figura 79 - Cromatogramas GC-FID da (a) produto HDO do óleo de coco, isomerizado (350 °C, 8h) e (b) amostra de querosene de aviação comercial.

As diferenças, fundamentalmente, se encontram na proporção de compostos ramificados, que ainda é mais acentuada na amostra de querosene comercial, especialmente para os isômeros multirramificados. Esse resultado demonstra que o óleo de coco possui grande potencial para ser utilizado como precursor de bioquerosene para aviação.

Entretanto, ainda é necessário o desenvolvimento de processos que possibilite a conversão mais acentuada de isômeros multirramificados para propiciar propriedades a frio e octanagem adequadas ao querosene de aviação.

A Figura 80, por sua vez, apresenta os cromatogramas das amostras do produto de óleo de soja desoxigenado e isomerizado e de diesel comercial. A amostra referente ao produto obtido a partir do óleo de soja apresenta um perfil cromatográfico deslocado para maiores tempos de retenção, ou seja, sua

composição apresenta-se centrada em torno de compostos com maior tamanho de cadeia, assim como o diesel comercial, como pode ser observado na Figura 80.b. Esse resultado sugere que o produto do óleo de soja desoxigenado e isomerizado apresente maior potencial para ser empregado como biodiesel parafínico, embora exista a possibilidade de que, por meio de um tratamento adequado, sua composição possa ser ajustada à faixa de tamanhos de cadeias requeridas para a bioquerosene de aviação.

Também para o produto derivado do óleo de soja, verifica-se ainda a necessidade de maior incremento na presença de compostos isomerizados, em relação ao combustível comercial.

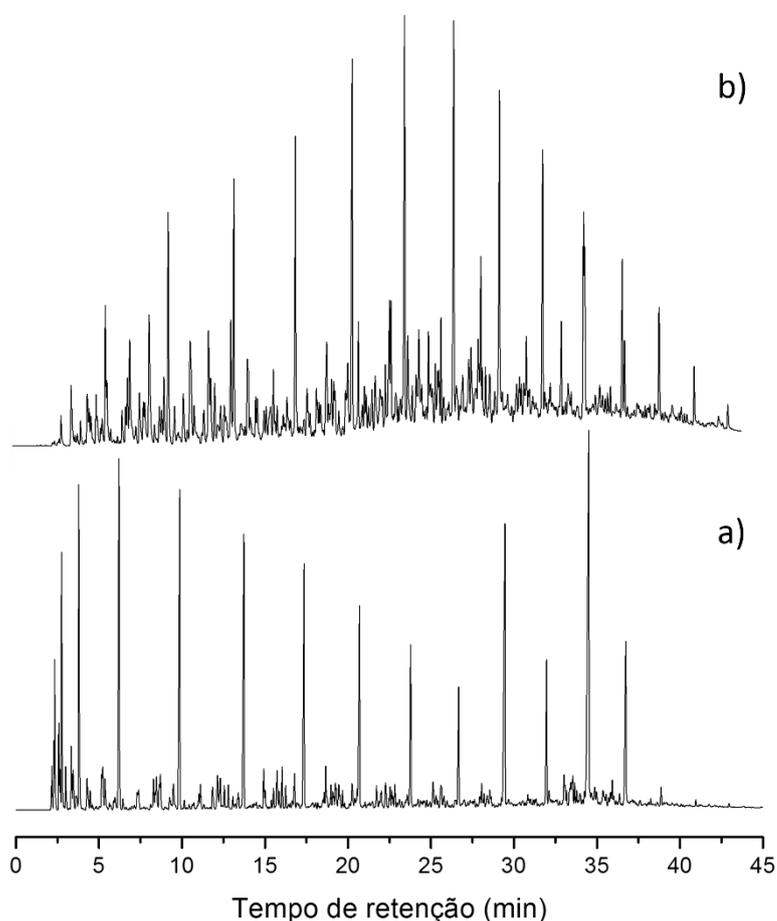


Figura 80 - Cromatogramas GC-FID da (a) produto HDO do óleo de soja, isomerizado (400 °C, 8h) e (b) amostra de diesel comercial.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1. CONCLUSÕES

Uma vez realizado este estudo acerca da hidroisomerização de n-parafinas de cadeias longas, avaliando-se a influência dos substratos, dos catalisadores e das condições reacionais utilizados, conclui-se que:

- A deposição metálica sobre os suportes, na preparação dos catalisadores bifuncionais, não é efetiva quando da utilização de sais orgânicos, como percussores do metal de interesse, dissolvidos em solventes também orgânicos. Acredita-se que o acesso do metal aos canais do suporte e, dessa forma, sua fixação sobre a superfície do suporte, seja impedida por questões de estereoquímica, possivelmente relacionadas a uma não eficiente dissociação do sal.

- As características do suporte quanto a tamanho e formato de seus canais acarreta influencia na seletividade das reações. No caso da zeólita SAPO-11, as pequenas dimensões dos canais restringem o raio hidrodinâmico dos intermediários formados, ocasionando uma seletividade para a formação de isômeros monorramificados.

- O suporte SAPO-5 utilizado neste trabalho apresentou problemas estruturais e de composição, acarretando em sua inatividade nos testes catalíticos. Dessa forma, ressalta-se a importância de realizar a caracterização do material catalítico a ser utilizado, mesmo quando adquirido comercialmente, de forma a identificar eventuais problemas em sua estrutura. Faz-se necessário aqui a investigação das possíveis causas dos problemas apresentados.

- O catalisador Pt/SAPO-11 mostrou boa atividade para a hidroisomerização de alcanos normais de cadeias longas.

- As reações de isomerização são favorecidas por temperaturas mais elevadas; mas, em contrapartida, as reações de craqueamento, que são competitivas às de isomerização, também o são. Os testes realizados com os compostos modelo demonstram que 350 °C é uma temperatura que permite conciliar

uma isomerização relativamente eficiente com pequena ocorrência de craqueamento.

- Quanto mais longas as cadeias carbônicas dos compostos, maior a propensão ao craqueamento e, portanto, maiores os cuidados que devem ser tomados com a temperatura no sentido de controlar esse craqueamento.

- A quantidade de compostos craqueados interfere diretamente nas propriedades físico-químicas dos produtos. De um modo geral, a elevação da quantidade de compostos de baixa massa molar propicia, para o combustível, maior massa específica, menor viscosidade cinemática e menor ponto de congelamento. Entretanto, é sempre válido destacar que outras propriedades, como a volatilidade e o ponto de fulgor, são afetados pela presença acentuada de compostos de baixa massa molar e, por isso, a mesma deve ser controlada.

- Estudos preliminares apontam para a possibilidade de se desenvolver um processo que integre as reações de desoxigenação e isomerização em uma única etapa, catalisada por Pt/SAPO-11.

- Embora ajustes do processo e uma caracterização mais apurada dos produtos obtidos se façam ainda necessárias, as reações de hidrodessoxigenação catalisada por NiMoS₂/Al₂O₃ seguida por hidroisomerização catalisada por Pt/SAPO-11 permitiram a obtenção de combustíveis parafínicos com propriedades similares aos derivados de petróleo. De maneira geral, observa-se que o produto de interesse é o que deve indicar os parâmetros reacionais e o substrato mais adequados. Para um possível biocombustível substituinte ao querosene de aviação, o óleo de coco apresenta-se como um substrato promissor, uma vez otimizadas as etapas de desoxigenação e isomerização. O óleo de soja, por sua vez pode ser utilizado como precursor para um biocombustível parafínico substituinte ao diesel, caso a faixa carbônica característica do combustível seja mantida.

5.2. PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Como perspectivas para continuação dos estudos aqui reportados podem ser destacados:

- O escalonamento do processo, para obtenção de quantidades mais representativas de produtos, de forma a possibilitar uma avaliação mais completa das propriedades físico-químicas dos combustíveis obtidos, em acordo com as normas de regulamentação, além de um estudo acerca da viabilidade do processo em termos de custo/benefício. Muito provavelmente o citado escalonamento passe por uma mudança do regime do sistema, de batelada para um processo contínuo, utilizando-se um reator de leito fixo.

- Realização de testes reacionais utilizando-se catalisador preparado com sal inorgânico de paládio, como o PdCl_2 , em solução aquosa, por impregnação via úmida. Uma vez que o paládio possui custo relativamente mais baixo que a platina, seria mais interessante sua utilização quando do escalonamento do processo.

- Investigação dos problemas apresentados pelo suporte SAPO-5 e desenvolvimento de uma metodologia que permita realizar a ativação catalítica do suporte. Assim, será possível preparar os catalisadores contendo a zeólita SAPO-5 como suporte e utilizá-los visando à obtenção de parafinas multirramificadas.

- Desenvolvimento de um sistema reacional que permita realizar a desoxigenação e a isomerização de óleos e gorduras vegetais e animais em uma única etapa.

- Realização de testes envolvendo outros óleos e gorduras, de modo a identificar os percussores mais adequados para a produção de cada tipo de biocombustível parafínico, se substituinte ao diesel ou ao querosene.

- Estudo de condições reacionais ou novos catalisadores que permitam, eventualmente, ajustar a composição dos biocombustíveis obtidos a partir do óleo de soja, principal oleaginosa produzida no Brasil, á do querosene de aviação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Borsato, D., Galão, O. F. & Moreira, I. *Combustíveis Fósseis - Carvão e Petróleo*. (EDUEL, 2009).
2. Guia de Energia Global. Acesso em Junho/2015 <http://www.bbc.co.uk/portuguese/especial/1931_energia/page2.shtml>
3. Farah, M. A. *Petróleo e seus Derivados*. (LTC, 2012).
4. Mohammad, A. F., Taher, A. A.-S. & Amal, S. E. *Introdução ao Refino de Petróleo*. (ELSEVIER, 2012).
5. Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. (2015). Acesso em Junho/2015 <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=142&id=33&option=com_content&task=view>
6. Poparad, A., Ellis, B., Glover, B. & Metro, S. Reforming Solutions for Improved Profits in an Up-Down World. *UOP LLC, a Honeywell Company* **11**, 1–29 (2011).
7. Guintar, L. & Guimarães, M. Metodologias Analíticas Aplicadas à Qualidade de Combustíveis. (Universidade Federal do Maranhão, 2009).
8. Moreira, P. R. Ésteres Combustíveis em Motores do Ciclo Diesel Sob Condições de Pré-Aquecimento E Variação No Avanço de Injeção. (Universidade Federal de Santa Maria, 2008).
9. ANP. *PROGRAMA DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DOS COMBUSTÍVEIS - PMQC*. (2011). Acesso em Fevereiro/2015 <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/fevereiro/ranp%208%20-%202011.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/fevereiro/ranp%208%20-%202011.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>
10. Santos, T. D. & Urbina, M. M. Avaliação da Atividade Catalítica dos Silicoaluminofosfatos nas Reações de Hidroisomerização de Frações do Petróleo. (2009).
11. Ghosh, P., Hickey, K. J. & Jaffe, S. B. Development of a Detailed Gasoline Composition-Based Octane Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 337–345 (2006).
12. Heck, S. M., Pritchard, H. O. & Griffiths, J. F. Cetane number vs. structure in paraffin hydrocarbons. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 1725 – 1727 (1998).
13. Smolenskii, E. A. *et al.* Cetane numbers of hydrocarbons: calculations using optimal topological indices. *Russian Chemical Bulletin*, **57**, 461—467 (2008).

14. Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Acesso em Fevereiro/ 2015 <<http://www.anp.gov.br/?id=582#b>>
15. Ministério do Meio Ambiente. Acesso em Fevereiro/2015 <<http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/biomassa>>
16. Suarez, P. A. Z. & Meneghetti, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Quím Nova* **30**, (2007).
17. Martins, G. B. C., Mello, V. M. & Suarez, P. A. Z. Processos Térmicos em Óleos e Gorduras. *Rev. Virtual Quím.* **5**, 16–25 (2013).
18. Bridgwater, A. V. Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass. *Chemical Engineering Journal* **91**, 87–102 (2003).
19. Goldenberg, J. Biomassa e Energia. *Quím Nova* **32**, (2009).
20. Ferreira, V. F., Rocha, D. R. & Silva, F. C. Potencialidades e Oportunidades na Química da Sacarose e Outros Açúcares. **32**, (2009).
21. Ogeda, T. L. & Petri, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. *Quím Nova* **33**, 1549–1558 (2010).
22. Santos, F. A. *et al.* Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol. *Quím Nova* **35**, (2012).
23. Carvalho, W., Canilha, L., Ferraz, A. & Milagres, A. M. F. Uma Visão Sobre a Estrutura, Composição e Biodegradação da Madeira. *Quím Nova* **32**, 2191 – 2195 (2009).
24. Neto, P. R. C. & Rossi, L. F. S. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação do Óleo de Soja usado em Frituras. *Quím Nova* **24**, 531–537 (2000).
25. Graboski, M. S. & McCormick, R. L. Prog. Energy Combust. *Sci.* **24**, 124–164 (1998).
26. Ramalho, H. F. & Suarez, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e Seus Processos de Extração e Refino. *Rev. Virtual Quím.* **5**, 2–15 (2013).
27. Almeida, M. B. B. Bio-Óleo a Partir de Pirólise Rápida, Térmica ou Catalítica, da Palha de Cana-de-Açúcar e seu Coprocessamento com Gasóleo em Craqueamento Catalítico. (Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006).
28. Lima, E. E., Silva, F. L. H., Oliveira, L. S. C., Silva, A. S. & Neto, J. M. S. Produção de Etanol de Segunda Geração Proveniente do Bagaço de Pendúculos do Caju. *Revista Caatinga* **28**, 26–35 (2015).

29. Ramon, L. P., Silva, F. R., Mangrich, A. S. & Cordeiro, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **5**, 385–405 (2011).
30. Produção Brasileira de Biodiesel em m3 - ABIOVE (Associação Brasileira de Óleos Vegetais). (2015). at <<http://www.anp.gov.br>>
31. Mikulec, J., Cvengrořs, J., Joriřkovař, L., Banicř, M. & Kleinovař, A. Second Generation Diesel Fuel from Renewable Sources. *Journal of Cleaner Production* **18**, 217–226 (2010).
32. Liu, Q., Zuo, H., Wang, T., Ma, L. & Zhang, Q. One-Step Hydrodeoxygenation of Palm Oil to Isomerized Hydrocarbon Fuels Over Ni Supported on Nano-Sized SAPO-11 Catalysts. *Applied Catalysis A* **468**, 68–74 (2013).
33. Huber, G. W., Iborra, S. & Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews* **106**, (2006).
34. Fontes, L. A. O. Desenvolvimento de uma Unidade Pirolítica com Reator de Cilindro Rotativo: Obtenção de Bio-Óleo. (Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011).
35. Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q. & Jiang, T. Hidrotreatment of Bio-Oil Over Ni-Based Catalyst. *Bioresource Technology* **127**, 306–311 (2013).
36. Jacobson, K., Maheria, K. C. & Dalai, A. K. Bio-oil Valorization: A Review. *Energy Reviews* **23**, 91–106 (2013).
37. Veriansyah, B. *et al.* Production of Renewable Diesel by Hydroprocessing of Soybean Oil: Effect of Catalysts. *Fuel* **94**, 578–585 (2012).
38. Mohammad, M., Hari, T. K., Yaakob, Z., Sharma, Y. C. & Sopian, K. Overview on the Production of Paraffin Based-Biofuels via Catalytic Hydrodeoxygenation. *Bioresource Technology* **22**, 121–132 (2013).
39. Gong, S., Shinozaki, A. & Quian, E. W. Role of Support in Hydrotreatment of Jatropha Oil Over Sulfided NiMo Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res* **51**, 13953–13960 (2012).
40. Gomes, J. R. (2005).
41. PETROBRÁS: Tecnologia: processo H-BIO. (2010). at <<http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/hbio.asp>>
42. Senol, O. I., Ryymin, E. M., Viljava, T. R. & Krause, A. O. I. Reactions of Methyl Heptanoate Hydrodeoxygenation on Sulphided Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A* **268**, 1–8 (2007).

43. Furimsky, E. Catalytic Hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A* **199**, 147–190 (2000).
44. Chorkendorff, I. & Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. (WILEY, 2003).
45. Haber, J., Block, H. & Damon, B. Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization. *Pure & Appl. Chem* **67**, 1257–1306 (1995).
46. Matsushashi, H., Shibata, H., Nakamura, H. & Arata, K. Skeletal Isomerization Mechanism of Alkanes over Solid Superacid of Sulfated Zirconia. *Appl. Catal. A* **187**, 99–106 (1999).
47. Mota, C. J. A. Íons Carbônio - Revisão. *Quím Nova* **23**, 338–345 (2000).
48. Solomons, T. W. G. & Fryhle, C. B. *Química Orgânica*. **1**, (LTC).
49. Pedrosa, A. M. G. P. & Melo, D. M. A. Hidroconversão de n-Parafinas sobre Catalisadores de Cobalto e Níquel Suportados em Zeólitas HY e HZSM-12 Visando o Aumento da Octanagem da Gasolina. (2003).
50. Souza, B. V., Yoshioka, C. M. N & Cardoso, D. Influência do Suporte sobre o Desempenho dos Catalisadores Bifuncionais na Isomerização do n-Hexano para a Melhoria da Qualidade da Gasolina. (2005).
51. Gong, S., Chen, N., Nakayama, S. & Qian, E. W. Isomerization of n-Alkanes Derived from Jatropha Oil over Bifunctional Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **370**, 14–21 (2013).
52. Mota, F. M. *et al.* IZM-2: A Promising New Zeolite for the Selective Hydroisomerization of Long-Chain n-Alkanes. *Journal of Catalysis* **301**, 20–29
53. Ferreira, A. F. P. *et al.* Sieving di-Branched from mono-Branched and Linear Alkanes using ZIF-8: Experimental proof and Theoretical Explanation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8795–8804 (2013).
54. Bittencourt, R. P. C. Efeito da Acidez na Estrutura da Zeólita na Hidroisomerização do n-Heptano e do n-Decano. (2004).
55. Bauer, F. *et al.* Hydroisomerization of Long-Chain Paraffins Over Nano-Sized Bimetallic Pt–Pd/H-Beta Catalysts. *Catalysis Science & Technology* **4**, 4045–4054 (2014).
56. Guisnet, M. & Ribeiro, F. R. *Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*. (Fundação Calouste Gulbenkian, 2004).

57. Moussavi, G., Talebi, S., Farrokhi, M. & Sabouti, R. M. The Investigation of Mechanism, Kinetic and Isotherm of Ammonia and Humic Acid Co-Adsorption onto Natural Zeolite. *Chemical Engineering Journal* **171**, 1159–1169 (2011).
58. Luna, F. J. & Schuchardt, U. Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. *Quím Nova* **24**, 885–892 (2001).
59. International Zeolite Association (IZA). at <<http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>>
60. Auerbach, S. M., Carrado, K. A. & Dutta, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. (Marcel Dekker, 2003).
61. Smart, L. & Moore, E. *Solid State Chemistry, in Introduction*. (Chapman & Hall, 1992).
62. Jordão, M. H. Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para Isomerização do n-Hexano: Ni-Pt Suportados na Zeólita HUSY. (Universidade Federal de São Carlos, 2011).
63. Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, C. A., Cannan, R. T. & Flanigem, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1146 (1992).
64. Lok, B. M. *et al.* Crystalline Silicoaluminophosphates.
65. Zhang, S. *et al.* Synthesis, Characterization and Hydroisomerization Catalytic Performance of Nanosize SAPO-11 Molecular Sieves. *Catalysis Letters* **118**, (2007).
66. Wang, X., Zhang, W., Guo, S., Zhao, L. & Xiang, H. Optimization of the Synthesis of SAPO-11 for the Methylation of Naphtalene with Methanol by Varying Templates and Templat Content. *J. Braz. Chem. Soc.* **24**, 1180–1187 (2013).
67. Check, M. *et al.* Interplay of Entropic and Memory Effects in Diffusion of Methane in Silicalite Zeolites. *J. Catal* **214**, (2003).
68. Campelo, J. M., Lafont, F. & Marinas, J. M. Hydroconversion of n-Dodecane over Pt/SAPO-11 Catalyst. *Applied Catalysis A* **170**, 139–144 (1998).
69. Campelo, J. M., Lafont, F. & Marinas, J. M. Hydroisomerization and hydrocracking of n-hexane on Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 catalysts. *Elsevier Science Inc.* **15**, 97–103 (1995).
70. Cabral, R. P. B., Azevedo, A. F., Carvalho, M. W. N. C. C., Santos, A. C. B. & Silva, M. A. Síntese dos Suportes Zeólita Beta e SAPO-5 Destinados a Reação de HCC. (2005).
71. Cracking. (2015). at <<http://goldbook.iupac.org/C01387.html>>

72. Garrev, R. G. Visbreaking: Theory and Practice. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* **41**, 329–336 (2005).
73. Shmal, M. *Catálise Heterogênea*. **1**, (Synergia, 2011).
74. Bolton, A. P. *Experimental Methods in Catalysis Research*. **2**, (Academic Press, 1976).
75. Lohse, H. W. *Catalytic chemistry*. (Chemical Publishing, 1945).
76. Barrichello, N. J. & Faro, A. da C. J. *Caracterização de catalisadores*. (Instituto Brasileiro de Petróleo, 1995).
77. Macedo, J. L. *Preparação e Caracterização de Materiais com base Zeolítica para Aplicação em Catálise*. (Universidade de Brasília, 2007).
78. Bonato, P. S. & Braga, G. L. *Fundamentos de Cromatografia*. (Unicamp, 2006).
79. Boneva, S. & Dimov, N. *Chromatographia*. **21**, (1986).
80. Lubeck, A. J. & Sutton, D. L. J. *High Resol. Chromat. & Chromat.* **6**, (1983).
81. Silva, J. B., Rodrigues, J. A. J. & Nono, M. do C. de A. *Caracterização de Materiais Catalíticos*. (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2008).
82. Treacy, M. M. J. & Higgins, J. B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. (ELSEVIER, 2001).
83. Jacobs, P. A. & Martens, J. A. Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions. **58**, (1991).
84. Wang, C. *et al.* Influence of reaction conditions on one-step hydrotreatment of lipids in the production of iso-alkanes over Pt/SAPO-11. *Chinese Journal of Catalysis* **34**, 1128–1138 (2013).
85. Ferreira, J. F. M., Baumgartner, T. R. S. & Arroyo, P. A. Hidroisomerização de n-Hexadecano sobre Pt/Al-SBA-15. (2009).
86. Wang, Y., Fang, Y., He, T., Hu, H. & Wu, J. Hydrodeoxygenation of Dibenzofuran over Noble Metal Supported on Mesoporous Zeolite. *Bioresource Technology*. *Bioresource Technology* **12**, 1201–1205 (2011).
87. Romero, Y., Richard, F. & Brunet, S. Hydrodeoxygenation of 2- Ethylphenol as a Model Compound of Bio-Crude Over Sulfided Mo-Based Catalysts: Promoting Effect and Reaction Mechanism. *Applied Catalysis B* **98**, 213–223 (2010).
88. Tzimpilis, E., Moschoudis, N., Stoukides, M. & Bekiaroglou, P. Ageing and SO₂ Resistance of Pd Containing Perovskite-type oxides. *Applied Catalysis* **9–17** (2009).

89. Reyes, P., Pecchi, P., Morales, M. & Fierro, J. L. G. *Applied Catalysis* **163**, 145 (1995).

90. ANP. *Especificações dos Querosenes de Aviação Alternativos e do Querosene de Aviação B-X (QAV B-X)*. (2014). at [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/dezembro/ranp%2063%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/dezembro/ranp%2063%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)