



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

PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR  
DO CRAQUEAMENTO DA BORRA DE SOJA  
UTILIZANDO A ZEÓLITA ZSM-5

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ARILSON ONÉSIO FERREIRA FILHO

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dra. Patrícia Moreira Lima

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2012

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

PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR  
DO CRAQUEAMENTO DA BORRA DE SOJA  
UTILIZANDO A ZEÓLITA ZSM-5

*Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília, Área de concentração Físico-Química, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.*

ARILSON ONÉSIO FERREIRA FILHO

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dra. Patrícia Moreira Lima

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2012

# Folha de Aprovação

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus.

Aos meus pais, Arilson e Valdelice, ao Vinícius e a Bárbara que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. A Telma, ao Júnior, a Bruna e a Brenda.

Ao professor Paulo por seu apoio, inspiração, paciência e orientação e a Professora Patrícia pela sua orientação e incentivo que tornaram possíveis a execução deste trabalho.

Ao Fernandinho e a Silvia pela amizade e pela ajuda na realização deste trabalho, e a Betânia pelas diversas análises dos catalisadores.

Aos amigos do LMC, Guilherme, Maria Clara, Aline, Fábio, David, Mateus, Hugo, Ivan, Renato, Osvaldo (Miyagui), Vianney, Henrique, Vinícius, Carla, Bia, Helvia, Sara e aos outros colegas do laboratório que sempre ajudaram.

Não poderia de deixar de agradecer aos amigos de fora do laboratório, Gabriel (Bahia), Ítalo (Garrafinha), Elias (Careca), Ricardo (Alemão), Matheus (Harry), Daniel (Cabeção), Saulo (Sheila), Pedro (Pêpê), Layanne, Rafael (D2), Juliana, Elton, Eleandro, Ruana e Renato.

Aos que me incentivaram a tentar a seleção do mestrado, Fabiola, Joelma, Ângela e Alberto.

Agradeço a Camila da Binatural, aos funcionários do IQ-UnB, ao IB-UnB, a CAPES, ao CNPq, a FINATEC e a FAP-DF.

## Resumo

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um processo de conversão térmico e catalítico para obtenção de hidrocarbonetos leves a partir do craqueamento da borra do óleo de soja. Inicialmente a borra foi convertida por craqueamento térmico em bio-óleo e em seguida foi craqueado cataliticamente. Zeólitas ZSM-5 foram usadas como catalisador e sua atividade foi avaliada nas reações com o bio-óleo, conduzidas às temperaturas de 150, 250 e 350 °C, de forma a verificar o efeito de suas propriedades sobre a distribuição das frações de destilação no produto final. Os catalisadores ZSM-5 de diferentes razões Si/Al foram obtidos tanto comercialmente como foram sintetizados em nosso laboratório. Os catalisadores sintetizados no laboratório foram caracterizados por difração de raios X (DRX), dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>), determinação de área superficial pela equação BET e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A borra do óleo de soja foi caracterizada por análises de umidade e materiais voláteis, teor de ácidos graxos totais, cinzas e pH de acordo com normas da AOCS. O bio-óleo obtido a partir do craqueamento térmico foi estudado por CG-EM e caracterizado de acordo com as normas ASTM recomendadas para combustíveis líquidos pela ANP. Os produtos obtidos no craqueamento catalítico do bio-óleo tiveram sua composição avaliada por CG-EM. As reações realizadas com os catalisadores sintetizados apresentaram um rendimento na formação de hidrocarbonetos mais leves até C<sub>12</sub> bem superior do que os apresentados com os catalisadores comerciais. Isso se deve principalmente a maior área superficial das zeólitas sintetizadas, como foi observado por MET, que aumenta o número de interações entre as moléculas reagentes e os sítios ativos.

**Palavras-chave:** craqueamento, borra de soja, zeólita ZSM-5 nanocristalina.

## Abstract

This study aimed to develop a process of thermal and catalytic conversion of the soapstock obtained from the soybean oil refining process to obtain light hydrocarbons. Initially the soapstock was converted by thermal cracking into a bio-oil and in sequence this product was catalytic cracked. ZSM type zeolites were used as catalyst in the second step and their activity were evaluated in reactions conducted at 150, 250 and 350 ° C in order to verify the effect of their properties on the final product composition. The ZSM-5 catalysts were synthesized in our laboratory and obtained commercially, with different ratio of Si / Al. The catalysts synthesized in the laboratory were characterized by Diffraction of X-Ray (DRX), Temperature Programmed Desorption of ammonia (TPD – NH<sub>3</sub>), surface area determination by BET and Microscopy Electron Transmission (MET). The soapstock from soybean oil were characterized by analysis of moisture and volatiles, total fatty acid content, ash, and pH according to AOCS standards. The bio-oil obtained from the thermal cracking has been studied by GC-MS and characterized according to ASTM recommended for liquid fuels ANP. The products obtained in catalytic cracking of bio-oil composition were measured by GC-MS. The reactions carried out with the catalysts synthesized showed a higher yield of lighter hydrocarbons C12 than those of commercial catalysts. This is due to synthesized crystals of zeolites that were smaller than the commercials, as observed by MET, which facilitates the accessibility of reactant molecules to active sites.

Keywords: cracking, soap stock soybean, ZSM-5 zeolite nanocrystalline

## Índice

|   |      |
|---|------|
| Lista de Abreviaturas e Acrônimos ..... | viii |
| Lista de Tabelas.....                   | ix   |
| Lista de Figuras.....                   | xi   |

### **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

|   |   |
|---|---|
| 1.1 – Introdução.....                     | 2 |
| 1.2 – Objetivos.....                      | 4 |
| 1.2.1- <i>Objetivos Específicos</i> ..... | 4 |

### **CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

|   |    |
|---|----|
| 2.1- Óleos e Gorduras.....  | 7  |
| 2.1.1- <i>Produção de oleaginosas no Brasil</i> .....               | 10 |
| 2.1.2- <i>Refino do óleo de soja</i> .....                          | 11 |
| 2.1.3- <i>Borra do óleo de soja</i> .....                           | 14 |
| 2.2- O petróleo e seus derivados.....                               | 15 |
| 2.2.1- <i>Craqueamento</i> .....                                    | 16 |
| 2.2.2- <i>Craqueamento térmico de óleos e gorduras</i> .....        | 17 |
| 2.2.3- <i>Craqueamento sobre catalisadores sólidos ácidos</i> ..... | 21 |
| 2.3- Zeólitas.....  | 22 |
| 2.3.1- <i>Zeólita ZSM-5</i> .....                                   | 25 |
| 2.3.2- <i>Zeólitas Nanocristalinas</i> .....                        | 27 |
| 2.3.3- <i>Zeólitas aplicadas a reações de craqueamento</i> .....    | 28 |

### **CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS**

|   |    |
|---|----|
| 3.1- Caracterização da Borra do Óleo de Soja..... | 34 |
| 3.2- Craqueamento Térmico da Borra.....           | 35 |
| 3.2.1- <i>Sistema de reação</i> .....             | 35 |
| 3.2.2- <i>Caracterização do bio-óleo</i> .....    | 36 |
| 3.3- Síntese dos Catalisadores.....               | 39 |

|  |    |
|--|----|
| 3.4- Caracterização dos Catalisadores.....       | 41 |
| 3.5- Testes Catalíticos.....                     | 41 |
| 3.6- Caracterização dos Produtos Reacionais..... | 42 |

## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO**

|  |    |
|--|----|
| 4.1- Caracterização da borra do óleo de soja.....                      | 46 |
| 4.2- Craqueamento Térmico da Borra e Caracterização do Bio-óleo.....   | 46 |
| 4.3 - Síntese e Caracterização dos Catalisadores.....                  | 51 |
| 4.3.1- Difração de raios X.....  | 51 |
| 4.3.2- Microscopia Eletrônica de Transmissão.....                      | 53 |
| 4.3.3- Adsorção de Nitrogênio.....                                     | 55 |
| 4.3.4- Dessorção a temperatura programada de NH <sub>3</sub> .....     | 57 |
| 4.4 - Análises dos Produtos dos Testes Catalíticos com o Bio-óleo..... | 59 |

## **5. CONCLUSÃO**

## **6. PERSPECTIVAS**

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## **8. ANEXOS**



## **Lista de Abreviaturas e Acrônimos**

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – *American Society for Testing and Materials Standards.*

AOCS- American Oil Chemists' Society

BET- Brunauer, Emmett e Teller

CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa.

IZA – International Zeolite Association

MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão

MFI - Mordenite Framework Inverted

ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil-5

## Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 2.1-</b> Principais ácidos graxos encontrados usualmente. Adaptado de (Santos, 2007) (Chies, 2009) <sup>8,9</sup> .....   | 7  |
| <b>Tabela 4.1-</b> Resultados das análises da caracterização da borra do óleo de soja.....  | 46 |
| <b>Tabela 4.2</b> - Propriedades físico-químicas do bio-óleo.....   | 47 |
| <b>Tabela 4.3</b> - Produtos identificados no cromatograma obtido da reação de craqueamento.....  | 48 |
| <b>Tabela 4.4</b> - Propriedades texturais das zeólitas sintetizadas.....   | 56 |
| <b>Tabela 4.5</b> - Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações realizadas em triplicata a 150 °C na ausência de catalisador e suas respectivas concentrações relativas.....                                      | 60 |
| <b>Tabela 4.6</b> - Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações realizadas em triplicata a 250 °C na ausência de catalisador e suas respectivas concentrações relativas.....                                      | 61 |
| <b>Tabela 4.7</b> - Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em triplicata a 350 °C na ausência de catalisador e suas respectivas concentrações relativas.....   | 63 |
| <b>Tabela 4.8</b> - Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações realizadas em triplicata a 150 °C na presença do catalisador comercial ZSM-5 de razão Si/Al 11,5 e suas respectivas concentrações relativas.....  | 64 |
| <b>Tabela 4.9</b> - Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações realizadas em triplicata a 250 °C na presença do catalisador comercial ZSM-5 de razão Si/Al 11,5 e suas respectivas concentrações relativas.....  | 66 |
| <b>Tabela 4.10</b> - Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações realizadas em triplicata a 350 °C na presença do catalisador comercial ZSM-5 de razão Si/Al 11,5 e suas respectivas concentrações relativas..... | 67 |
| <b>Tabela 4.11</b> - Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em triplicata a 150 °C na presença do catalisador comercial ZSM-5 de razão Si/Al 25 e suas respectivas concentrações relativas.....              | 69 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 4.12</b> - Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em triplicata a 250 °C na presença do catalisador comercial ZSM-5 de razão Si/Al 25 e suas respectivas concentrações relativas.....  | 71 |
| <b>Tabela 4.13</b> - Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em triplicata a 350 °C na presença do catalisador comercial ZSM-5 de razão Si/Al 25 e suas respectivas concentrações relativas.....  | 72 |
| <b>Tabela 4.14</b> - Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em duplicata a 350 °C na presença do catalisador sintetizado ZSM-5 de razão Si/Al 15 e suas respectivas concentrações relativas..... | 74 |
| <b>Tabela 4.15</b> - Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em duplicata a 350 °C na presença do catalisador sintetizado ZSM-5 de razão Si/Al 30 e suas respectivas concentrações relativas..... | 76 |
| <b>Tabela 4.16</b> - Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em duplicata a 350 °C na presença do catalisador sintetizado ZSM-5 de razão Si/Al 60 e suas respectivas concentrações relativas..... | 78 |
| <b>Tabela 4.17</b> - Distribuição (%) dos produtos de craqueamento utilizando os catalisadores comerciais.....  | 80 |
| <b>Tabela 4.18</b> - Distribuição (%) dos produtos de craqueamento utilizando catalisadores sintetizados.....   | 81 |

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 2.1</b> – Formação de um triacilglicerídeo a partir de glicerina e dos ácidos graxos Caprónico, Caprílico e Cáprico (adaptado de Rodrigues <i>et al.</i> ) <sup>14</sup> .....   | 9  |
| <b>Figura 2.2</b> - Distribuição geográfica da produção de oleaginosas no Brasil.....  | 11 |
| <b>Figura 2.3</b> – Fluxograma das principais etapas do processo de refino de óleo (adaptado de Chies <i>et al.</i> ) <sup>9</sup> .....   | 13 |
| <b>Figura 2.4</b> – Fotografia da borra do óleo de soja.....   | 14 |
| <b>Figura 2.5</b> – Representação geral desbalanceada do craqueamento de um triacilglicerídeo (1), levando a formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais (adaptado de Suarez <i>et al.</i> ) <sup>28</sup> ..... | 18 |
| <b>Figura 2.6</b> – Mecanismo de transferência do hidrogênio alfa a carbonila, formando alcenos terminais <sup>8,14,34</sup> .....   | 19 |
| <b>Figura 2.7</b> – Mecanismo da beta eliminação (A) triacilglicerídeos, (A') intermediário instável, (B) ácidos carboxílicos, (C) cetenos e (D) acroleína.....  | 20 |
| <b>Figura 2.8</b> – Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) descarboxilação e (B) descarbonilação (adaptado de Rodrigues, 2011) <sup>14</sup> .....  | 20 |
| <b>Figura 2.9</b> – Rede de tetraedros TO <sub>4</sub> , com o cátion Na <sup>+</sup> compensando a carga da estrutura (adaptado de Gianneto, 1990) <sup>48</sup> .....  | 23 |
| <b>Figura 2.10</b> – Sítio ácido de Bronsted em uma estrutura zeolítica (Guisnet <i>et al.</i> ) <sup>47</sup> .....   | 23 |
| <b>Figura 2.11</b> – Tipos de seletividade de forma em peneiras moleculares (adaptado de Luna <i>et al.</i> ) <sup>51</sup> .....  | 25 |
| <b>Figura 2.12</b> – Esquema da estrutura da zeólita ZSM-5 (A) e a estrutura tridimensional de seus poros (B), (adaptado de Gonçalves, 2006) <sup>52</sup> .....   | 26 |
| <b>Figura 2.13</b> – Formação de um intermediário alcóxido na rede a partir de uma molécula de propeno (adaptado de Guisnet <i>et al.</i> ) <sup>47</sup> .....  | 29 |
| <b>Figura 2.14</b> – Formação dos carbocátions a partir da protonação de alcenos (A), do craqueamento de alquil aromáticos (B), e da desidrogenação protolítica de alcanos (C).....  | 29 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 2.15</b> – Ciclo catalítico do craqueamento catalítico de alcanos sobre sítios protônicos. $R_1H$ e $R_3H$ : alcanos; $R_4=$ : alcenos; $R_1^+$ , $R_2^+$ , $R_3^+$ : carbocátions (adaptado de Guisnet <i>et al.</i> ) <sup>47</sup> ..... | 30  |
| <b>Figura 3.1</b> – Esquema do procedimento desenvolvido no trabalho.....   | 33. |
| <b>Figura 3.2</b> – Sistema de vidraria utilizado nas reações de craqueamento.....  | 35  |
| <b>Figura 3.3</b> – Esquema do procedimento de síntese dos catalisadores.....   | 40  |
| <b>Figura 3.4</b> – Reator de aço inox utilizado nas reações com o bio-óleo.....  | 42  |
| <b>Figura 4.1</b> – Rendimento da reação de craqueamento térmico da borra.....  | 47  |
| <b>Figura 4.2</b> – Cromatograma (CG-EM) dos produtos da reação de craqueamento.....  | 48  |
| <b>Figura 4.3</b> – Difração de raios X das amostras sintetizadas.....  | 52  |
| <b>Figura 4.4</b> – Difração de raios X das amostras comerciais.....  | 52  |
| <b>Figura 4.5</b> – Micrografias de MET obtidas para as zeólitas sintetizadas: a) ZSM-5/60 (200 K x) ; b) ZSM-5/30, (200K x); c) ZSM-5/15, (150K x).....  | 54  |
| <b>Figura 4.6</b> – Micrografias de MET obtidas para as zeólitas comerciais: a) ZSM-5/15, (50 k x); b) ZSM-5/25 (100 k x).....  | 55  |
| <b>Figura 4.7</b> – Isotermas de adsorção de $N_2$ das zeólitas sintetizadas.....   | 56  |
| <b>Figura 4.8</b> – Perfis de TPD- $NH_3$ das zeólitas sintetizadas.....  | 57  |
| <b>Figura 4.9</b> – Perfis de TPD- $NH_3$ das zeólitas comerciais.....  | 58  |
| <b>Figura 4.10</b> – Cromatograma (CG-EM) da reação a 150 °C sem catalisador..  | 59  |
| <b>Figura 4.11</b> – Cromatograma (CG-EM) da reação a 250 °C sem catalisador..  | 61  |
| <b>Figura 4.12</b> – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C sem catalisador..  | 62  |
| <b>Figura 4.13</b> – Cromatograma (CG-EM) da reação a 150 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-11,5.....  | 64  |
| <b>Figura 4.14</b> – Cromatograma (CG-EM) da reação a 250 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-11,5 .....   | 65  |
| <b>Figura 4.15</b> – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-11,5 .....   | 67  |
| <b>Figura 4.16</b> – Cromatograma (CG-EM) da reação a 150 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-25.....  | 69  |
| <b>Figura 4.17</b> – Cromatograma (CG-EM) da reação a 250 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-25.....  | 70  |
| <b>Figura 4.18</b> – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-25.....  | 72  |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 4.19</b> – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com o catalisador nanocristalino sintetizado ZSM-5 Si/Al-15.....   | 74 |
| <b>Figura 4.20</b> – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com o catalisador nanocristalino sintetizado ZSM-5 Si/Al-30.....   | 76 |
| <b>Figura 4.21</b> – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com o catalisador nanocristalino sintetizado ZSM-5 Si/Al-60.....   | 77 |
| <b>Figura 4.22</b> – Comparação entre os cromatogramas das reações realizadas a 350 °C, a linha laranja destaca o tempo de retenção de 30 minutos. a) Sem catalisador b) catalisador comercial Si/Al-25 c) catalisador sintetizado nanocristalino Si/Al-30..... | 79 |
| <b>Figura 4.23</b> – Percentagem em massa de produtos gasosos formados na reação de craqueamento a 150, 250 e 350 °C utilizando catalisadores comerciais.....   | 81 |



## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**



## 1.1- Introdução

A crescente poluição ambiental, bem como o potencial declínio das reservas petrolíferas acompanhada pela maior demanda de combustíveis e outros produtos oriundos do petróleo, tem motivado a comunidade científica e as empresas em busca de novas alternativas. A obtenção de combustíveis e outros produtos químicos a partir de fontes renováveis, obtidos pelo processo de craqueamento de óleos vegetais e gordura animal têm se mostrado uma rota muito interessante.

A reação de craqueamento ou pirólise consiste na quebra das moléculas do óleo e da gordura em altas temperaturas (acima de 350 °C). Essa reação produz uma mistura de hidrocarbonetos muito semelhantes a do diesel do petróleo, que pode ser usada diretamente em motores convencionais do ciclo diesel. Hidrocarbonetos de menor peso molecular, na faixa da gasolina (C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>) que são de grande interesse industrial para uso como solventes e produtos gasosos (C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>) também são produzidos <sup>1</sup>.

O interesse tecnológico na obtenção de hidrocarbonetos a partir de óleos ou gorduras advém da possibilidade técnica de substituírem, mesmo que parcialmente, derivados de petróleo. As principais vantagens dessa substituição residem no fato de serem materiais renováveis, de fácil disponibilidade e baixo custo necessário para tornar o produto final mais competitivo<sup>2</sup>.

O aproveitamento de óleos residuais e rejeitos de gorduras animais, que são muitas vezes descartados em diversas indústrias vêm sendo objeto de pesquisa nos últimos anos. Santos *et al.* <sup>2</sup> demonstrou que resíduos de óleo de soja e rejeitos de gorduras animais podem ser transformados em biocombustíveis, com propriedades físico-químicas semelhante ao diesel, através do craqueamento térmico.

Os produtos finais do craqueamento dependem de diversos fatores como: composição química óleo e da gordura, temperatura do processo, tempo de residência e presença de catalisadores <sup>3</sup>. Apesar da simplicidade em utilizar apenas altas temperaturas para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é que os compostos oxigenados produzidos nessa reação

tornam o produto mais ácido, o que afeta seu desempenho como biocombustível. Quando essa reação é realizada na presença de catalisadores, esses compostos tendem a ser eliminados.

O catalisador também influencia diretamente na seletividade da reação de craqueamento, favorecendo a formação de uma maior quantidade de produtos desejáveis. Essa seletividade depende das propriedades do catalisador heterogêneo, como acidez, dimensão e abertura dos poros e outros fatores físico-químicos inerentes aos materiais <sup>4</sup>. Portanto, neste processo de conversão catalítica, o catalisador é escolhido de forma a controlar o tipo de produto a ser obtido.

A desoxigenação dos produtos da decomposição térmica do óleo de soja é favorecida quando diferentes zeólitas (aluminossilicatos) são usadas, sendo também observado que reações de craqueamento da cadeia dos hidrocarbonetos formados, ciclizações e aromatização levam à formação de um produto próximo à faixa da gasolina, de cadeia C<sub>8</sub> a C<sub>10</sub> <sup>5</sup>.

A zeólita ZSM-5 apresentou elevado rendimento de produtos na faixa da gasolina com alto teor de aromáticos no craqueamento do óleo de palma <sup>6</sup>. Contudo a seletividade a produtos gasoso também foi alta, devido sua elevada acidez e a sua estrutura microporosa de poros médios que dificulta a saída das moléculas de hidrocarbonetos formadas, favorecendo assim o craqueamento dessas a produtos gasosos (C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>).

Devido a sua natureza porosa, a maior parte da área superficial da zeólita é referente à área de seus poros e cavidades, sendo assim, a maioria dos sítios ativos também estão no interior dessas aberturas. Portanto, há a necessidade e até a dificuldade de acessibilidade àquele sítio, já que moléculas reagentes com diâmetro cinético elevado são incapazes de chegar a estes sítios ativos ou o fazem muito lentamente. Da mesma forma, produtos formados podem apresentar dificuldades difusionais, permanecendo maior tempo no interior dos poros, sendo convertidos em outros produtos.

O uso das zeólitas nanocristalinas, formadas por cristais com dimensões menores que 100 nm, busca solucionar esse problema. Quanto menor o tamanho do cristal, menor o caminho difusional das moléculas e também maior será sua superfície externa de contato. A área superficial externa de uma zeólita nanocristalina por unidade de massa é muito maior que a de uma zeólita

microcristalina. De modo que, quanto menor for a partícula mais relevante será sua área superficial externa, pois uma maior quantidade de átomos se encontrará na superfície. Dessa forma, quanto menor for o cristal maior é a disponibilidade de sítios ativos na superfície, portanto não há necessidade de deslocamento para o interior do catalisador, reduzindo assim os problemas difusionais.

## **1.2- Objetivos**

O objetivo desse trabalho é desenvolver um processo de conversão térmica e catalítica para obtenção de hidrocarbonetos com características solventes a partir de matéria prima renovável, abundante e de baixo custo. Além disso, busca-se desenvolver um catalisador mais ativo e seletivo para a produção de hidrocarbonetos na faixa gasolina, em relação aos catalisadores disponíveis comercialmente.

### **1.2.1- Objetivos Específicos**

- Sintetizar e caracterizar a zeólita ZSM-5 avaliando a influência do teor de alumínio na dimensão dos cristais e na acidez, de forma a obter um catalisador que apresente maior acessibilidade para as moléculas reagentes.
- Realizar o craqueamento térmico da borra de óleo de soja e caracterizar o produto obtido chamado de bio-óleo.
- Avaliar a atividade dos catalisadores sintetizados na reação com o bio-óleo, verificando a influência da estrutura e da acidez desses materiais no rendimento em hidrocarbonetos leves. Comparar esses catalisadores com os disponíveis comercialmente.

## **CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Atualmente no Brasil são muito investigadas rotas de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos, visando principalmente a produção de combustíveis de segunda geração, sendo um dos processos mais discutidos o craqueamento de óleos e gorduras.

Uma das vantagens de optar pelo processo de craqueamento é que o mesmo permite a utilização de insumos de baixa pureza (resíduos) que em geral são de baixo custo. Neste sentido diversos materiais graxos de origem residual doméstico ou industrial são candidatos a matérias-primas para aplicação neste processo. A borra do óleo de soja, resíduo agroindustrial da indústria de refino do óleo de soja, foi utilizada neste trabalho devido a sua disponibilidade e baixo custo.

Neste capítulo será abordado de forma geral o que são óleos e gorduras mostrando a origem agroindustrial da borra do óleo de soja, pretende-se discutir também a questão da possibilidade de substituir parcialmente derivados do petróleo através da mistura de hidrocarbonetos obtida a partir do craqueamento de óleos e gorduras vegetais, conhecida como bio-óleo. Por fim, serão apresentadas as zeólitas como promissores catalisadores para a obtenção de produtos mais seletivos no bio-óleo.

## 2.1- Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas formadas principalmente por derivados de ácidos graxos e podem ser tanto de origem animal, vegetal ou microbiana. Os ácidos graxos são constituídos por ácidos orgânicos de cadeias lineares que diferem pelo número de carbonos, podendo ainda ser mono ou poli-insaturado <sup>7</sup>. A Tabela 2.1 mostra os principais ácidos graxos encontrados.

**Tabela 2.1-** Principais ácidos graxos encontrados usualmente (adaptado de Santos *et al.* e Chies *et al.*) <sup>8,9</sup>.

| Ácido Graxo   | Nome sistemático     | Fórmula  |
|---------------|----------------------|--|
| Acético       | Etanóico             | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>   |
| Butírico*     | Butanóico            | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   |
| Valérico      | Pentanóico           | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  |
| Capróico*     | Hexanóico            | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>  |
| Enântico      | Heptanóico           | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>  |
| Caprílico*    | Octanóico            | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>  |
| Perlagônico   | Nonanóico            | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>  |
| Cáprico*      | Decanóico            | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> |
| Otusílico*    | cis-4-decenóico      | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> |
| Caproleico*   | cis-9-decenóico      | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> |
| Undecílico    | 10-undecanóico       | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> |
| Laúrico*      | Dodecanóico          | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> |
| Lauroleico*   | cis-5-lauroleico     | C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> |
| Lindérico*    | cis-4-dodecenóico    | C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> |
| Tridecílico   | Tridecanóico         | C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> |
| Mirístico*    | Tetradecanóico       | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> |
| Miristoleico* | cis-9-tetradecenóico | C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> |
| Tsuzeico*     | cis-4-tetradecenóico | C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> |
| Fisetérico    | 5-tetradecanóico     | C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> |

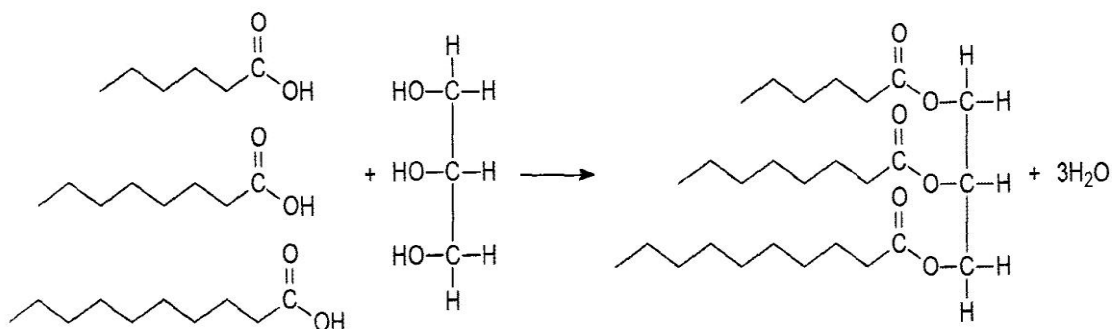
|                         |   |                   |
|-------------------------|---|-------------------|
| Pentadecílico           | Pentadecanóico                              | $C_{15}H_{30}O_2$ |
| Palmítico*              | Hexadecanóico                               | $C_{16}H_{32}O_2$ |
| Palmitoleico*           | 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-eicosenóico                          | $C_{20}H_{38}O_2$ |
| 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.

Observa-se que os principais ácidos graxos encontrados na natureza estão em números par de átomos de carbono, isto pode ser atribuído ao processo de biossíntese de ácidos graxos que envolve a combinação de várias moléculas de acetilcoenzima A em uma sequência repetitiva de reações <sup>10</sup>.

A síntese de triacilglicerídeos é uma forma eficiente de plantas e animais armazenarem energia, as plantas armazenam estas moléculas principalmente nas frutas e nas sementes <sup>10</sup>.

Os óleos vegetais na forma bruta são constituídos principalmente por acilglicerídeos (ésteres), ácidos graxos livres, fosfatídeos, esteróis, proteínas, tocoferol e outras vitaminas <sup>11-13</sup>. Os acilglicerídeos são os principais derivados dos ácidos graxos encontrados na natureza. Estes ésteres são formados pela condensação dos ácidos graxos com glicerol, que de acordo com o número de moléculas de ácidos graxos associados se denominam mono, di ou triglicerídeos. Os triacilglicerídeos, que geralmente estão presentes em quantidades acima de 95 % em relação aos outros acilglicerídeos, têm seu processo de biossíntese várias vias com vários passos catalisados enzimaticamente <sup>7,11</sup>. A figura 2.1 ilustra um processo não biossintético de formação de um triacilglicerídeo.



**Figura 2.1-** Formação de um triacilglicerídeo a partir de glicerina e dos ácidos graxos Capríco, Caprílico e Cáprico (adaptado de Rodrigues *et al.* )<sup>14</sup>.

A maioria dos óleos comestíveis possuem acilglicerídeos formados por ácidos graxos de 16 a 18 carbonos, uma das exceções é a gordura de côco que possui grande quantidade de ácido láurico formado por 12 carbonos <sup>15</sup>.

Óleos e gorduras diferem apenas pelo estado físico que se encontram a temperatura de 25 °C, sendo os óleos líquidos e as gorduras sólidas, o que



está diretamente relacionado ao número de insaturações, quanto maior o número de insaturações menor o ponto de fusão. Isto se deve principalmente ao fato de cadeias lineares saturadas permitirem melhor interação por forças de van der Waals, fenômeno habitualmente conhecido por empacotamento<sup>8,13,16</sup>.

### **2.1.1- Produção de oleaginosas no Brasil**

O Brasil tem uma grande diversidade de culturas de oleaginosas que se explica dentre vários fatores a sua grande extensão territorial, as taxas de luminosidade, as temperaturas médias, regularidade das chuvas e disponibilidade hídrica<sup>17</sup>.

A produção de oleaginosas no Brasil varia muito de acordo com a região seu solo e condições climáticas. A soja corresponde a aproximadamente 90 % dos óleos produzidos no mercado nacional sendo o centro-oeste o maior produtor correspondendo a 49 % de toda produção nacional. A figura 2.2 traz a distribuição geográfica nacional da produção de oleaginosas por região<sup>18,19</sup>.

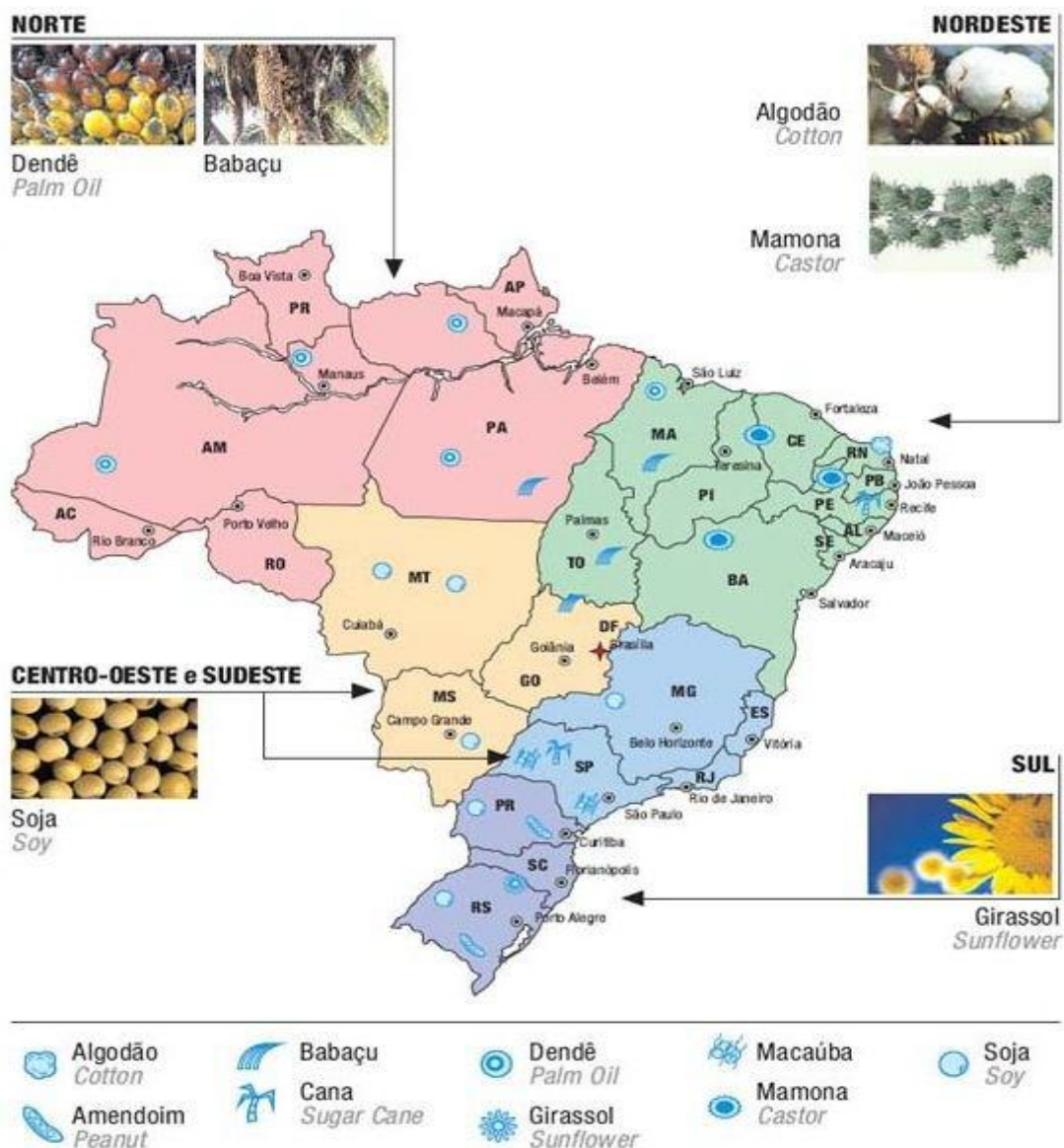


Figura 2.2-. Distribuição geográfica da produção de oleaginosas no Brasil.

### 2.1.2- Refino do óleo de soja

Para a obtenção do óleo bruto de soja, primeiramente o grão passa pelo processo de extração no qual se separa da semente o farelo (torta) e o óleo bruto, a extração pode ser feita por prensagem, por solvente ou por um sistema misto<sup>7, 17</sup>.

Alguns óleos e gorduras, como no caso do óleo de oliva, podem ser consumidos na forma bruta, mas a grande maioria precisa passar por processos de refino, cujo objetivo é melhorar principalmente propriedades

organolépticas e a estabilidade do óleo através da remoção de componentes do óleo bruto para tornar viável o consumo humano <sup>8</sup>.

O processo de refino do óleo de soja possui principalmente as seguintes etapas <sup>7, 9, 17, 18</sup>:

#### **a) Degomagem:**

Tem por finalidade a retirada de fosfatídeos também conhecidos como gomas (lecitina, cefalinas, fosfatidil-inositol), proteínas e substâncias coloidais. Apesar de ser a primeira etapa do refino, esta é comumente realizada logo após a extração, já que as gomas podem rancificar o óleo antes mesmo que o mesmo chegue à unidade de refino. No processo adiciona-se água aquecida a aproximadamente 70 °C em torno de 1 % a 3 % da massa de óleo e agita-se por aproximadamente 30 minutos, formando um precipitado que pode ser separado por centrifugação a 5000-6000 rpm. Neste processo forma-se o óleo degomado e a lecitina bruta (gomas) que pode passar um processo de secagem de forma a obter a lecitina comercial.

#### **b) Neutralização:**

Nesta etapa espera-se eliminar do óleo principalmente os ácidos graxos livres que aumentam a acidez, escurecem o óleo e provocam mau cheiro diminuindo seu valor comercial. Neste processo adiciona-se uma solução alcalina de hidróxido de sódio e se obtêm o óleo neutralizado e a borra, o óleo neutralizado passa por uma lavagem do qual se origina o óleo lavado e mais borra.

#### **c) Clarificação ou branqueamento:**

São removidos nesta etapa impurezas e compostos que conferem cor ao óleo, principalmente devido à exigência do mercado consumidor de uma melhor aparência. Os contaminantes removidos em geral são clorofila, xantofilas, carotenoides, tocoferóis, sabões residuais, peróxidos e outras

impurezas. Neste processo, agentes clarificantes (adsorventes) são adicionados ao óleo e estes adsorvem substâncias polares que estão dissolvidas ou suspensas no óleo.

Os agentes clarificantes mais utilizados na indústria são as terras ativadas: silicatos de alumínio, bentonitas ou montimorilonitas. Estas argilas são aquecidas com ácido clorídrico para remoção de cátions cálcio, magnésio, alumínio e ferro, posteriormente são lavados com água, secas e moidas.

### **c) Desodorização:**

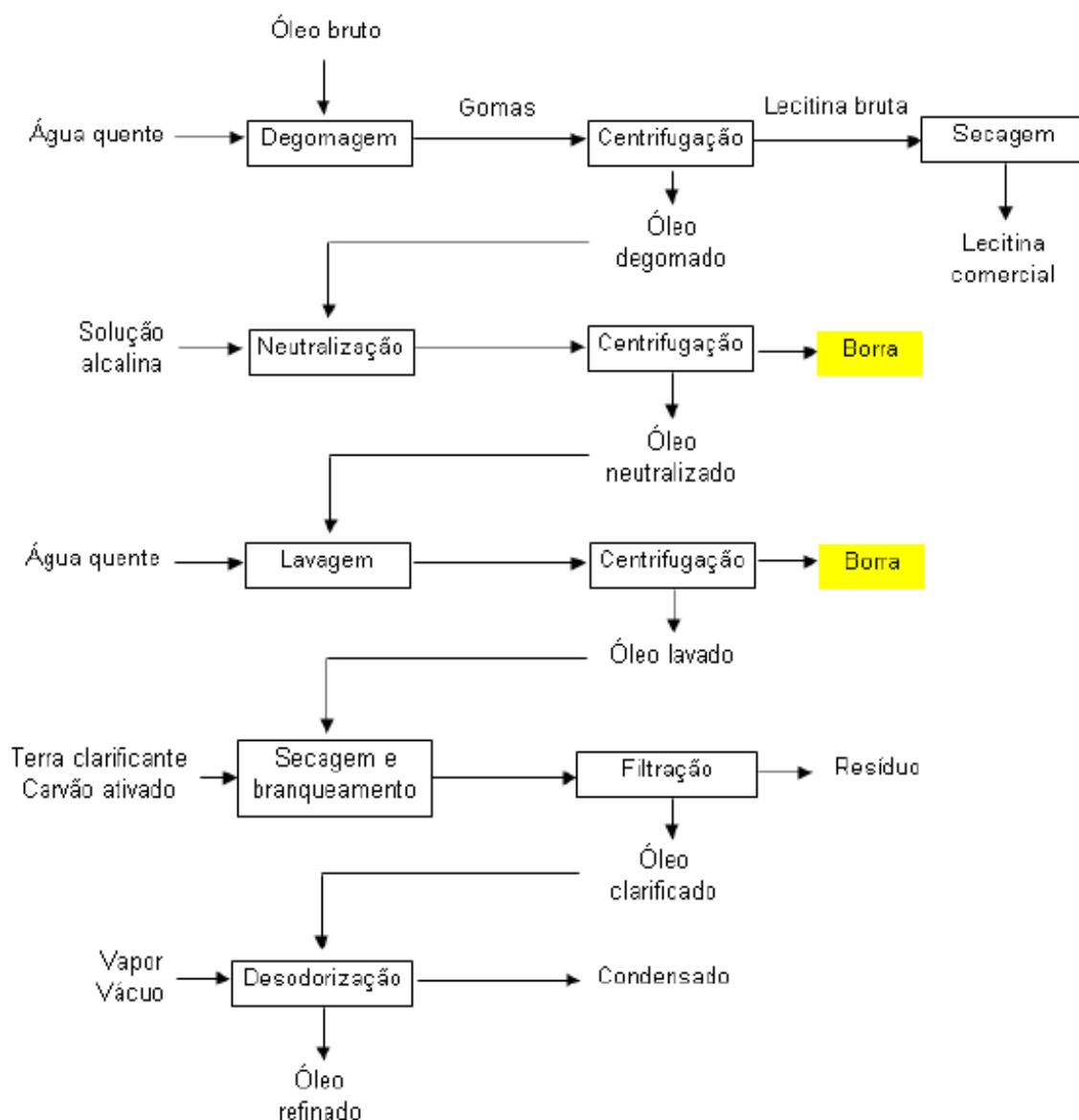
A última etapa do refino, substâncias que provocam odores e sabores desagradáveis são eliminadas. A desodorização é uma destilação por corrente de vapor a baixas pressões no qual substâncias voláteis se separam do óleo. Dentre as diversas substâncias voláteis tem se terpenos, cetonas aldeídos, peróxidos, ácidos graxos livres de baixa massa molecular (capróico, butírico, caprílico), hidrocarbonetos e em baixas concentrações óleo neutro que é levado por arraste.

A Figura 2.3 traz uma fotografia da borra do óleo de soja em um béquer.



**Figura 2.4** – Fotografia da borra do óleo de soja.

A Figura 2.4 mostra as principais etapas do processo de refino de óleos vegetais, sendo importante observar a borra que se forma após a etapa de neutralização.



**Figura 2.4** – Fluxograma das principais etapas do processo de refino de óleo (adaptado de Chies *et al.*)<sup>9</sup>

### 2.1.3- Borra do óleo de soja

A borra do óleo de soja é o principal subproduto da indústria de refino desse óleo. Estima-se que no Brasil sejam produzidas aproximadamente

50.000 toneladas anuais deste resíduo. Este subproduto é oriundo da etapa de neutralização do óleo bruto, no qual uma solução aquosa de hidróxido de sódio é adicionada ao óleo degomado, visando à eliminação dos ácidos graxos livres e outras impurezas que acidificam o óleo. A seguir, separa-se o óleo neutralizado, que continuará a ser processado, e a borra da soja que pode ser utilizada para produzir sabão em pó ou em barra<sup>9,20</sup>.

A composição da borra depende de diversos fatores como o processo e as condições de refino, tipo de equipamento, condições de operação além da própria composição da semente<sup>9,21,22</sup>. A borra é composta por água, sais de sódio de ácidos graxos, triglicerídeos, fosfolipídios, produtos de degradação e outro<sup>9,22</sup>.

Devido a estes fatores a composição da borra é muito variável sendo necessária sua caracterização. Dentre os parâmetros que podem ser avaliados temos: umidade e materiais voláteis, teor de ácidos graxos totais, cinzas e pH.

A borra de soja é uma promissora matéria-prima devido a diversos fatores: (i) insumo de baixo custo, uma vez que é um resíduo comercializado a um preço aproximado de R\$ 70,00 a tonelada; (ii) contém altos teores de sais de ácidos graxos e, em menor quantidade, óleo de soja. Assim, pode-se considerar este insumo como uma fonte promissora de material para a produção de hidrocarbonetos através de reações de craqueamento.

## 2.2- O petróleo e seus derivados

O petróleo já era conhecido e utilizado desde a antiguidade, mas sua exploração se tornou expressiva somente no final do séc. XIX com o início dos processos de refino<sup>23,24</sup>. O querosene foi o primeiro derivado de petróleo a ser produzido em grande escala, substituindo o então óleo de baleia para a iluminação. Ao se produzir o querosene percebeu-se que a fração residual mais pesada poderia substituir o carvão em caldeiras industriais, o que ficou conhecido como óleo combustível<sup>24,25</sup>. O surgimento do automóvel, movido a motores de combustão interna operando segundo o ciclo Otto, impulsionou a produção de gasolina. O óleo diesel somente foi utilizado como combustível

automotor em 1929, com as melhoras feitas ainda em 1919 por Clessie Cummins nos motores do ciclo Diesel.

Em 13 de setembro de 1906 foi realizado, de acordo com a Federação de Aeronáutica Internacional (FAI), o primeiro voo da história por Alberto Santos Dumont a bordo do 14-bis utilizando um motor de combustão interna (Antoinette V-8) movido a gasolina<sup>42</sup>. Somente em 1939, Hans von Ohain desenvolveu na Alemanha a primeira turbina de aviação bem sucedida movida a gasolina que no entanto veio a ser substituída pelas turbinas movidas a querosene inventadas em 1941 pelo inglês Frank Whittle devido a escassez de gasolina durante a Segunda Guerra mundial, hoje o querosene de aviação é um dos derivados mais caros devido as rígidas especificações que devem ser atendidas para manter a segurança dos voos<sup>24</sup>.

Nos primeiros anos do século XX, o refino consistia apenas no processo de destilação a pressão atmosférica, no entanto com o crescimento da indústria automotiva este modelo se tornava a cada dia economicamente menos atrativo. A intenção era melhorar o processo reduzindo a quantidade de óleo combustível, e desta necessidade surgem os processos de fundo de barril sendo o pioneiro o craqueamento, que tem grande importância ainda na atualidade e vêm sendo aplicado também a oleoquímica para a produção de biocombustíveis<sup>24,29</sup>.

### 2.2.1- Craqueamento

De acordo com a IUPAC<sup>41</sup>, craqueamento é a decomposição térmica ou termocatalítica de um composto, tal como um hidrocarboneto em espécies químicas de menor peso molecular.

Não se sabe ao certo as origens das reações de craqueamento térmico, mas acredita-se que em 1861 Stillman teria deixado seu sistema de destilação ligado mais tempo do que deveria levando seu sistema a superaquecer e, ao verificar o produto do coletor, observou que esse possuía densidade menor do que o esperado<sup>21</sup>.

A partir deste momento, iniciam-se os estudos sobre reações de decomposição térmica em processos de destilação até que, finalmente em

1891, o engenheiro russo Vladimir Shukhov deposita a primeira patente referente a reações de craqueamento <sup>26</sup>.

No início do século XX, com o surgimento do automóvel - o qual impulsionou a produção de gasolina - foram que as reações de craqueamento começaram a apontar como um dos processos mais importantes da indústria no refino do petróleo <sup>23,25</sup>. A busca por moléculas menores capazes de fornecer combustível para veículos fez com que a decomposição térmica do petróleo fosse testada pela primeira vez por William Burton em 1909 nas dependências da Standard Oil Company (Indiana), uma das antigas formadoras da atual Esso <sup>25, 27</sup>.

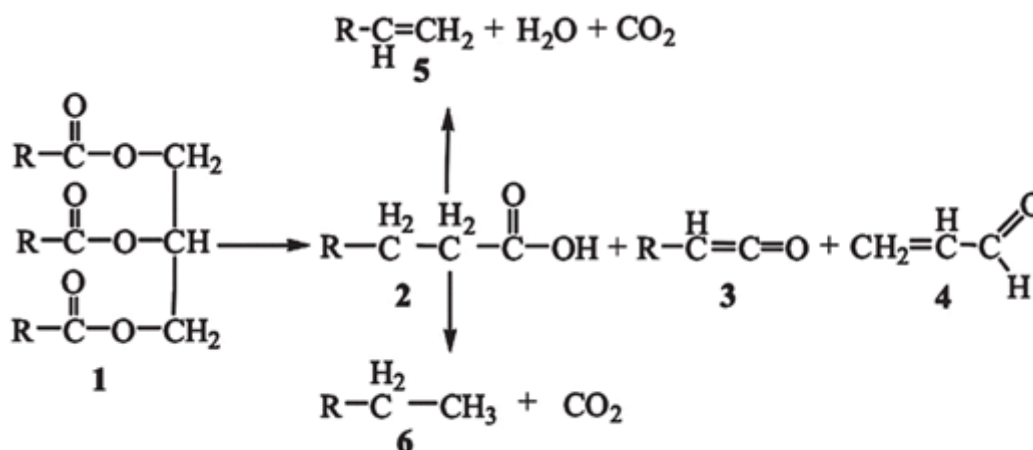
Apesar do temor inicial de tentar decompor gasóleo a temperaturas de 400 °C entre 75 e 90 psi (5-6 atm), estes problemas foram logo contornados quando a demanda por gasolina superou a de querosene e o processo se mostrou eficiente, sendo patenteado em 1912 e lançado para o mercado em 1913. A partir daí o craqueamento se desenvolveu surgindo mais unidades industriais, melhores processos e utilizando catalisadores sólidos ácidos. Este desenvolvimento veio principalmente da necessidade de se criar motores mais potentes com combustíveis de maior octanagem, a princípio para os automóveis e posteriormente na segunda guerra mundial no abastecimento dos aviões aliados <sup>25, 23, 27</sup>.

Também foi durante a segunda guerra mundial que na China o óleo de tungue foi utilizado no craqueamento para a obtenção de combustíveis alternativos, devido a uma falta de petróleo no mercado internacional <sup>27,28</sup>.

### **2.2.2- Craqueamento térmico de óleos e gorduras**

O craqueamento de acilglicerídeos presentes em óleos e gorduras ocorre em temperaturas acima de 350 °C, levando a formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos, monóxido e dióxido de carbono além da água <sup>3,29</sup>. Essa reação está exemplificada na Figura 2.5 abaixo.





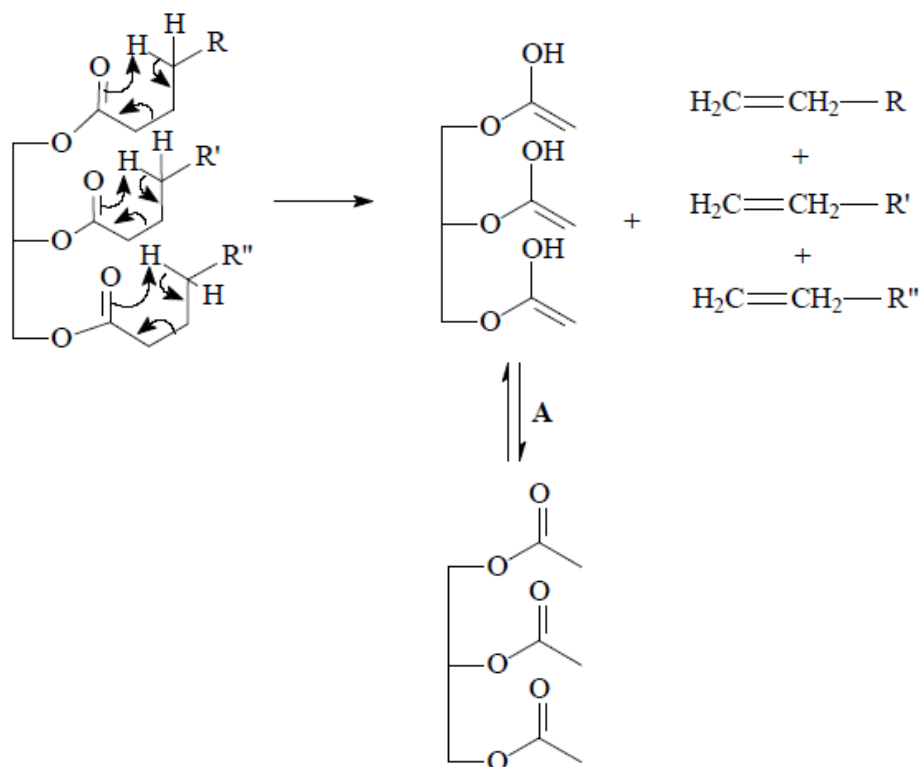
**Figura 2.5** – Representação geral desbalanceada do craqueamento de um triacilglicerídeo (1), levando a formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais (adaptado de Suarez *et al.*)<sup>29</sup>.

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<sup>14</sup>.

É difícil controlar os produtos que serão formados nas reações de craqueamento. Estudos mostram que fatores como temperatura, taxa de aquecimento, tipo de acilglicerídeos e reações consecutivas ao craqueamento podem alterar a composição do produto final<sup>14,30,31</sup>.

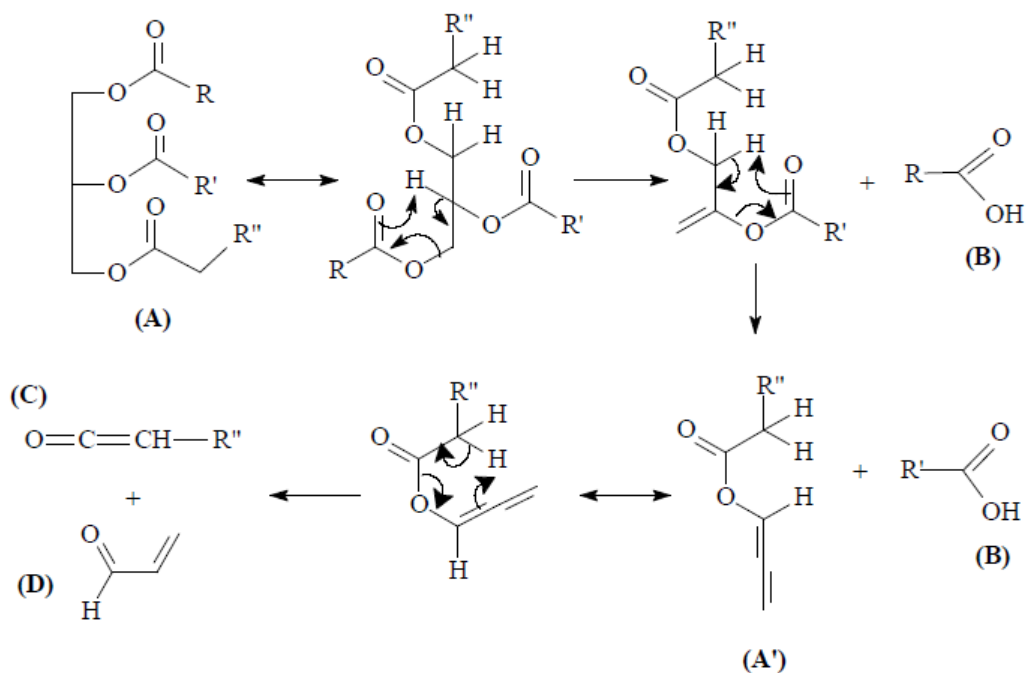
As reações de craqueamento, que são reações endotérmicas, sendo termodinamicamente favorecidas a temperaturas elevadas, ocorrem em duas etapas consecutivas. A primeira é conhecida como craqueamento primário. Nesta etapa ocorre o rompimento da ligação C-O e na segunda etapa ocorre a desoxigenação dos produtos do craqueamento primário<sup>4,14,32,33</sup>.

Estudos indicam que na primeira etapa o rompimento da ligação C-O pode ocorrer tanto pela eliminação do hidrogênio alfa a carbonila, onde um alceno terminal será eliminado para cada cadeia ligada ao acilglicerídeo até ficar somente o triacetin, como pode ser visto na Figura 2.6.



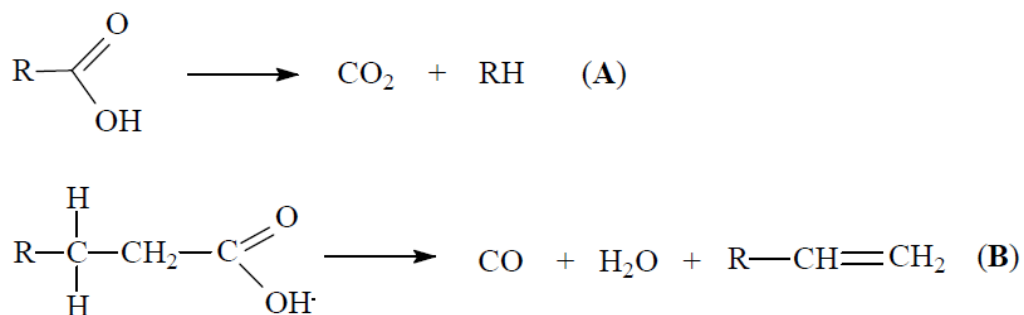
**Figura 2.6** – Mecanismo de transferência do hidrogênio alfa a carbonila, formando alcenos terminais <sup>8,14, 34</sup>.

Também pode ocorrer uma eliminação beta em que o hidrogênio interage com oxigênio da carbonila, formando uma estrutura intermediária com um anel de 6 membros. Em seguida ocorrem sucessivas eliminações beta e por fim, formam-se no caso de um triglicerídeo dois ácidos graxos, uma molécula de ceteno e acroleína <sup>8,14, 27,33,34</sup>, como mostra a Figura 2.7.



**Figura 2.7** – Mecanismo da beta eliminação (A) triacilglicerídeos, (A') intermediário instável, (B) ácidos carboxílicos, (C) cetenos e (D) acroleína.

Na segunda etapa os ácidos carboxílicos formados são desoxigenados via descarboxilação formando alcenos, monóxido de carbono e água ou via descarboxilação formando alcanos e dióxido de carbono <sup>8,14,35</sup>, como pode ser visto na Figura 2.8.



**Figura 2.8** – Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) descarboxilação e (B) descarboxilação (adaptado de Rodrigues, 2011) <sup>14</sup>.

Outras reações paralelas que podem ocorrer no sistema reacional são: desidrogenação, hidrogenação, isomerização, polimerização e Diels-Alder;

decomposição de cetonas, aldeídos e acroleína; formação de aromáticos, craqueamento de parafinas e olefinas em parafinas e olefinas menores, desalquilação de alquilaromáticos <sup>16, 36,37</sup>.

### **2.2.3- Craqueamento sobre catalisadores sólidos ácidos**

Uma forma de reduzir o gasto energético e mudar o perfil de produtos obtidos é a utilização de catalisadores. Catalisadores são basicamente substâncias que atuam na cinética de uma reação química fazendo com que esta ocorra através de uma rota alternativa e menos energética <sup>38,39</sup>.

O craqueamento catalítico é um processo de conversão que consiste na quebra de ligações através do fornecimento de energia térmica e ação do catalisador. Pode ser aplicado a uma variedade de matérias primas que vão desde o gasóleo, óleo pesado, triacilglicerídeos e outros <sup>29,40</sup>.

O craqueamento catalítico apresenta sobre o craqueamento térmico algumas vantagens: redução do tempo de reação, emprego de pressões e temperaturas geralmente mais baixas, mecanismo de reação controlado pelos catalisadores e produto mais seletivo direcionando a formação de uma composição mais desejável <sup>43</sup>.

O craqueamento catalítico começou com o petróleo no princípio do século XX, mais especificamente em 1915 foi realizado o primeiro teste comercial do craqueamento catalítico do petróleo para produzir gasolina pela empresa de refino M. McAfee do Golfo. Nesse processo utilizou-se cloreto de alumínio como catalisador, aumentando o rendimento da produção de gasolina em torno de 20-30 % em relação ao craqueamento térmico. Apesar do melhor rendimento fatores como o alto custo de recuperação dos catalisadores e a elevada corrosão das plantas acabou inviabilizando o processo <sup>25, 23,44</sup>.

Durante a década de 1930 foram desenvolvidos também os processos de reforma térmica, polimerização e adição de tetraetila de chumbo para aumentar a octanagem da gasolina, pois a baixa resistência da gasolina à detonação (octanagem ao redor de 60) ameaçava parar o desenvolvimento de motores de automóveis mais potentes <sup>25,44</sup>.

Foi em 1936 que o processo Holdry de craqueamento catalítico abriu caminho para uma maior octanagem da gasolina. Eugene Holdry realizou o primeiro ensaio que produziu gasolina a partir de gasóleo utilizando catalisadores sólidos ácidos de sílica-alumina amorfa. O desenvolvimento de unidades de craqueamento foi muito acelerado, tanto que em 1940 a produção de gasolina pelo processo Holdry correspondia à metade de toda a gasolina produzida nos EUA <sup>44</sup>.

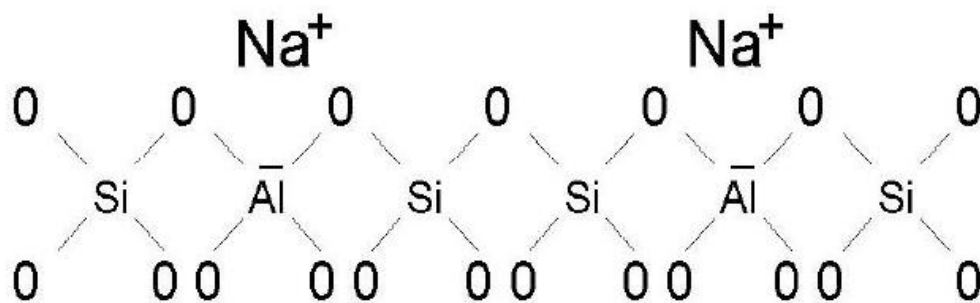
Depois disso até o presente momento, passaram-se 75 anos e os processos de craqueamento catalítico se consolidaram como imprescindíveis para a indústria petroquímica. Os principais fatores que permitiram grandes avanços nos processos de craqueamento catalítico foram principalmente os rápidos progressos na física e na química dos catalisadores e na engenharia de projetos de reatores. Estes desenvolvimentos têm permitido grandes melhorias no processo com maior eficiência e elevado rendimento do produto obtido <sup>45,53</sup>.

### 2.3- Zeólitas

Em 1756 o mineralogista sueco Axel Cronstedt descobriu a existência de uma nova classe de minerais que perdiam água quando aquecidos com a chama de um maçarico- as “pedra que ferviam”. Esses minerais foram nomeados zeólitas do grego *zeo* que significa ebulir e *lithos* pedra <sup>47</sup>.

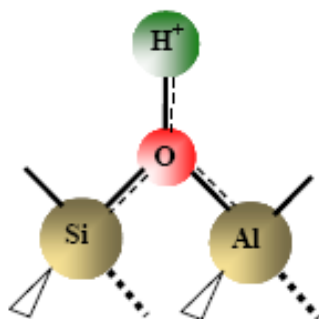
Em 1932 já se sabia que estes minerais pareciam ferver ao desorver a água fisissorvida em seus canais ao se aumentar a temperatura. Neste ano Mc Bain criou o termo peneiras moleculares para definir os sólidos porosos capazes de adsorver moléculas seletivamente pelo tamanho de seus canais <sup>48</sup>.

Hoje mais de 250 anos após a descoberta de Cronstedt e de muitos estudos, sabe-se que zeólitas são aluminossilicatos de estrutura aberta, formado por poros e cavidades com dimensões moleculares. Sua estrutura é baseada em polímeros cristalinos constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$  ligados entre si por átomos de oxigênio formando grandes redes cristalinas (Figura 2.9) <sup>49,50</sup>.



**Figura 2.9** – Rede de tetraedros TO<sub>4</sub>, com o cátion Na<sup>+</sup> compensando a carga da estrutura (adaptado de Gianneto, 1990) <sup>47</sup>.

A carga negativa da estrutura proveniente do desbalanceamento de carga entre os átomos de alumínio e silício deve ser compensada por cátions trocáveis que podem ser introduzidos de forma desejada pelo processo de troca iônica. Quando o cátion é o hidrogênio observamos um sítio ácido de Bronsted <sup>51</sup>, como mostra a Figura 2.10.



**Figura 2.10** – Sítio ácido de Bronsted em uma estrutura zeolítica (Guisnet *et al.*) <sup>49</sup>.

O desbalanço de carga faz com que apareçam sítios ácidos tanto de Bronsted quanto de Lewis neste tipo de estrutura. Para a reação de craqueamento a atividade catalítica está relacionada aos sítios ácidos de Bronsted. A acidez de um determinado sólido zeolítico será dada pelo número e pela força dos sítios ácidos <sup>49</sup>. Não somente a presença dos sítios ácidos influenciará a atividade catalítica como a acessibilidade a estes sítios também é

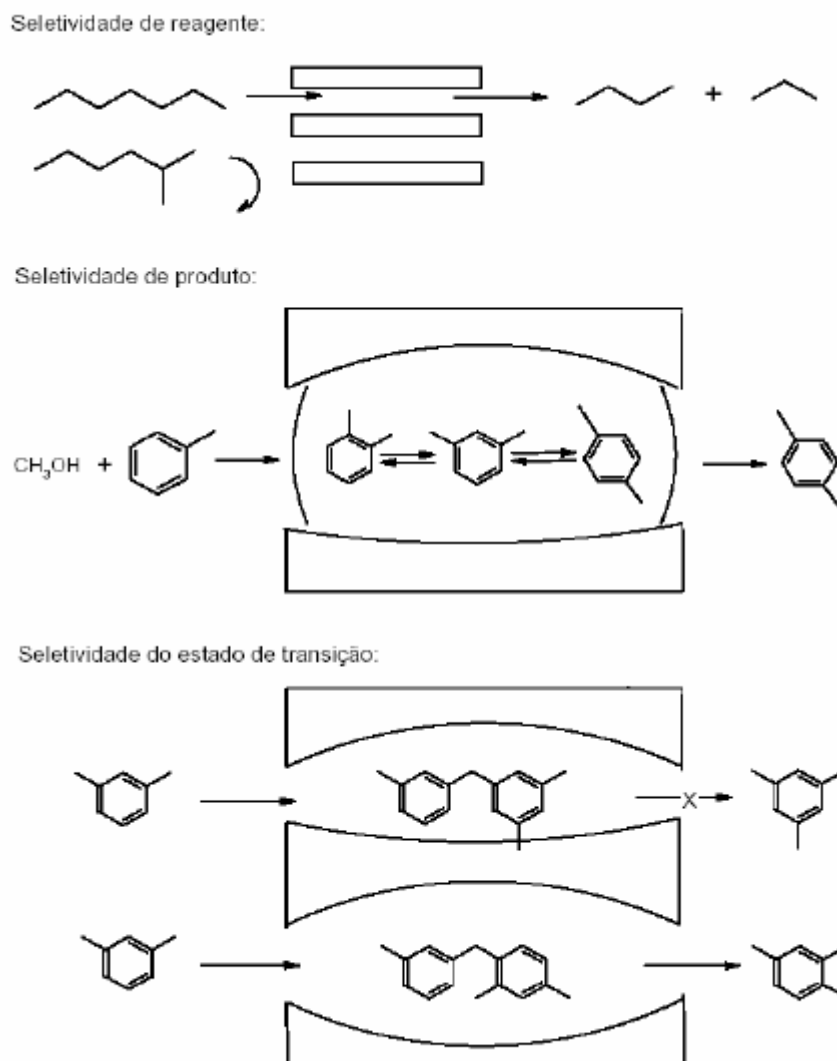
um fator importante. A área superficial, a distribuição dos centros ativos na superfície e a força dos centros ácidos indicam o grau de atividade dos materiais.

As zeólitas possuem três grandes domínios de aplicação em diferentes áreas: adsorção, troca iônica e catálise. Estas possibilidades de aplicação tornam as zeólitas catalisadores importantes com aplicações diversificadas, desde o refino (craqueamento e hidrocraqueamento de frações pesadas do petróleo) e petroquímica (isomerização e alquilação de aromáticos) até a desintoxicação de microtoxinas na biomedicina e tratamento de efluentes nucleares<sup>52</sup>.

De acordo com a literatura a eficiência das zeólitas em catálise se deve as seguintes características<sup>47,49,51</sup>.

- alta área superficial e alta estabilidade térmica e química com maior possibilidade de regeneração dos catalisadores;
- propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- a diversidade de estruturas zeolíticas (tipo A,X,Y) e a possibilidade de ajustar a morfologia, composição, porosidade e a concentração e localização de sítios ativos;
- tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- substituição de soluções ácidas por sólidos ácidos muitas vezes mais fortes, com conseqüente diminuição dos efluentes poluentes e supressão dos problemas de corrosão;
- uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma.

A seletividade fornecida pelos catalisadores ao processo depende de suas propriedades físico-químicas, tais como acidez, distribuição de canais, diâmetro dos poros e outros fatores físicos e químicos inerentes aos materiais. Sobre a seletividade de forma das zeólitas três tipos conhecidos (Figura 2.11) podem ser distinguidos: peneiração molecular, limitação estereoquímica sobre estados de transição e o efeito concentração das moléculas<sup>49,51,52</sup>.



**Figura 2.11** – Tipos de seletividade de forma em peneiras moleculares (adaptado de Luna *et al.*)<sup>52</sup>.

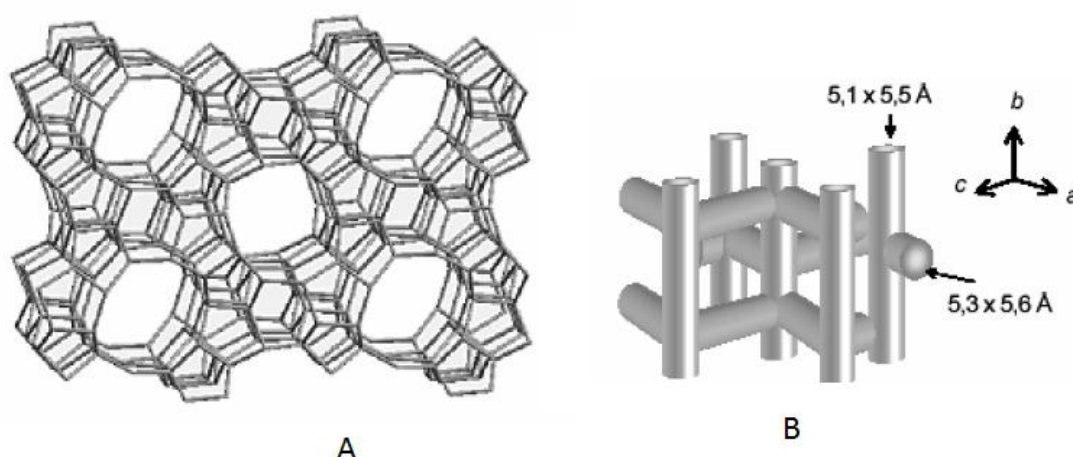
Quanto à largura de seus poros as zeólitas podem ser classificadas em poros pequenos (3 a 4,5 angstroms), intermediários (4,5 a 6,0 angstroms) e largos (acima de 6,0 angstroms), o que define suas possibilidades de utilização como peneiras moleculares<sup>48,49</sup>.

### 2.3.1- Zeólita ZSM-5

Dentre os vários tipos de zeólitas destacam-se neste trabalho a zeólita de poros intermediário ZSM-5 devido a sua elevada resistência térmica e forte



acidez, características desejáveis para a realização de reações de craqueamento. A ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5), onde 5 refere-se ao tamanho dos poros em angstroms, possui unidade estrutural secundária do grupo pentasil o empilhamento destas unidades leva a estrutura cristalina MFI com célula unitária ortorrômbica composta por 96 tetraedros formando dois canais que se cruzam um reto e outro senozoidal <sup>47</sup>, como pode ser visto na Figura 2.12.



**Figura 2.12** – Esquema da estrutura da zeólita ZSM-5 (A) e a estrutura tridimensional de seus poros (B), (adaptado de Gonçalves, 2006) <sup>56</sup>.

Os poros do catalisador vão gerar a seletividade, de modo que seus diâmetros vão selecionar as moléculas que entram, de acordo com o seu diâmetro cinético, tanto quanto as moléculas que saem <sup>57</sup>. Outra característica particular esta relacionada a versatilidade do tamanho dos seus cristais que vão desde pequenos cristais de poucos nanômetros até cristais com tamanho superior a 100  $\mu\text{m}$  <sup>58</sup>.

Nos anos 80 as zeólitas ZSM-5 foram utilizadas em larga escala para intensificar a octanagem da gasolina. Nos anos 90 a zeólita ZSM-5 passa a ser cada vez mais utilizada para produzir olefinas, especialmente propeno <sup>25, 44, 60</sup>.

Em estudos posteriores com óleos vegetais, a zeólita ZSM-5 apresentou elevado rendimento de produtos na faixa da gasolina com alto teor de aromáticos no craqueamento do óleo de palma <sup>6</sup>. Contudo a seletividade a produtos gasosos (Ex. propano, butano e propileno) também foi alta, devido

sua elevada acidez e sua estrutura microporosa de poros médios que dificulta a saída das moléculas de hidrocarbonetos formadas, favorecendo assim o craqueamento dessas a produtos gasosos ( $C_3$  e  $C_4$ ). É desejável produzir mais produtos líquidos e menos produtos gasosos para que o processo seja interessante do ponto de vista econômico.

Devido a sua natureza porosa, a maior parte da área superficial da zeólita é referente à área de seus poros e cavidades, sendo assim, a maioria dos sítios ativos também estão no interior dessas aberturas. Portanto, há a necessidade e até a dificuldade de acessibilidade àquele sítio, já que moléculas reagentes com diâmetro cinético elevados são incapazes de chegar aos sítios ativos. Da mesma forma, produtos formados podem apresentar dificuldade de sair, permanecendo maior tempo no interior dos poros, sendo convertidos em outros produtos.

### **2.3.2- Zeólitas Nanocristalinas**

O uso das zeólitas nanocristalinas, zeólitas formadas por cristais com dimensões menores que 100 nm, busca solucionar esse problema de difusibilidade. Quanto menor o tamanho do cristal, menor o caminho difusional das moléculas e também maior será sua superfície externa de contato. A área superficial externa de uma zeólita nanocristalina por unidade de massa é muito maior que a de uma zeólita microcristalina. De modo que, quanto menor for a partícula mais relevante será sua área superficial, pois uma maior quantidade de átomos se encontrará na superfície. Por exemplo, partículas de 30 nm têm 5% átomos na superfície, partículas de 10 nm têm 20% átomos na superfície e partículas de 3 nm têm 50% átomos na superfície <sup>61</sup>. Dessa forma, quanto menor for o cristal maior é a disponibilidade de sítios ativos na superfície, portanto não há necessidade de deslocamento para o interior do catalisador, reduzindo assim os problemas difusionais.

Em termos de atividade esta vantagem da zeólita nanocristalina é evidenciada e amplamente descrita na literatura. Lima *et al* <sup>62</sup> mostrou que a atividade da zeólita Beta nanocristalina é significativamente maior (aproximadamente oito vezes) em comparação à zeólita USY microcristalina na

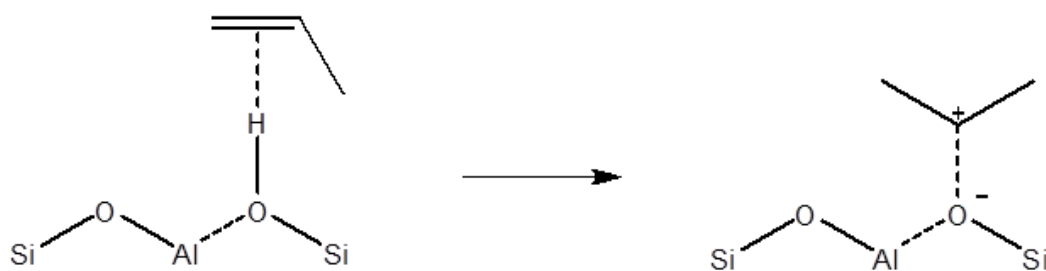
isomerização do n-hexano. Através de estudos de cinética de adsorção de n-parafinas em ambas zeólitas, observou-se que a velocidade de dessorção obtida com a zeólita Beta, que possui cristais de aproximadamente 30 nm, foi bem maior quando comparada com a obtida para zeólita USY, que possui cristais maiores na faixa de 800 nm<sup>63</sup>.

Wang e Wang mostraram que a zeólita ZSM-5 nanocristalina apresentou melhor atividade na desalquilação de 1,3,5-trimetilbenzeno (mesetileno) que sua equivalente microcristalina<sup>60</sup>. Os mesmos autores também mostraram que a conversão total obtida com zeólita ZSM-5 nanocristalina chega a ser duas vezes maior do que com a zeólita microcristalina no craqueamento do 1,2,4-trimetilbenzeno (pseudocumeno).

### **2.3.3- Zeólitas aplicadas a reações de craqueamento**

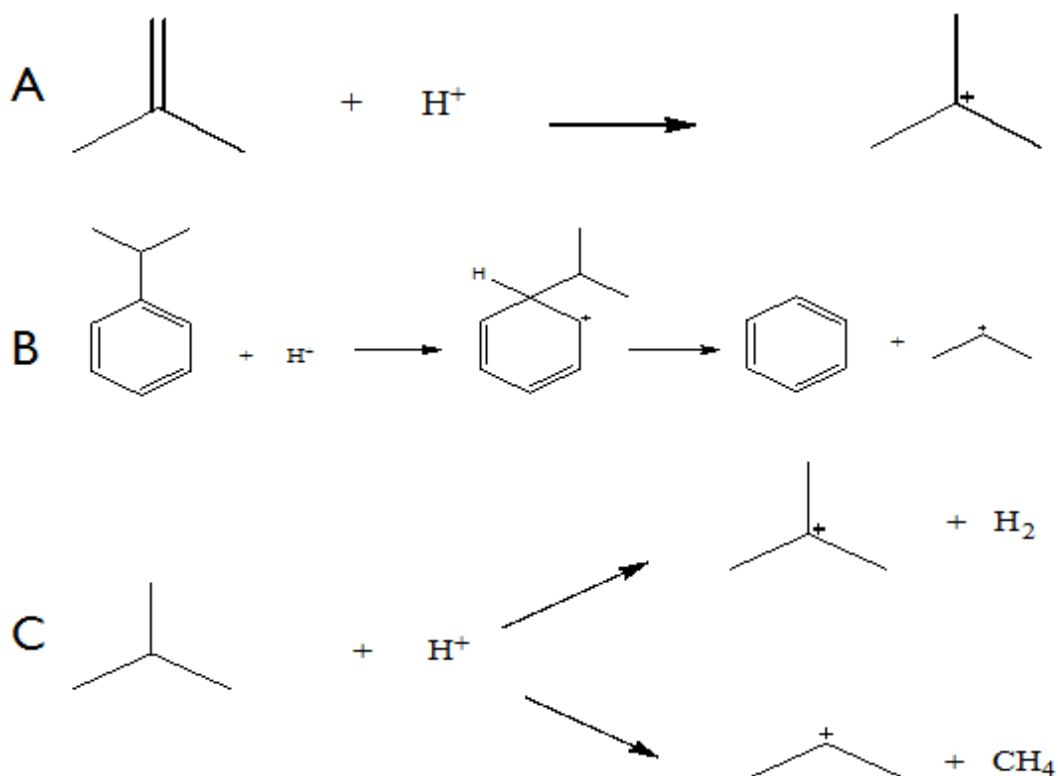
As zeólitas (aluminossilicatos) são materiais bastante empregados em reações de craqueamento devido a elevada acidez e estabilidade térmica. Esses materiais podem possuir sítios ácidos de Lewis e de Bronsted (protônica), no entanto, não há consenso na literatura que os sítios de Lewis apresentem atividade em reações de craqueamento. Alguns estudos apontam que sítios ácidos de Lewis podem ser ativos na segunda etapa do craqueamento, ajudando na desoxigenação dos produtos. Com relação à acidez de Bronsted, já é bem relatado na literatura a relação entre a acidez protônica e a atividade do catalisador, mesmo assim esta correlação não é linear, dependendo de outros fatores, como acessibilidade aos sítios<sup>53,49</sup>.

Acreditava-se que o mecanismo de craqueamento de hidrocarbonetos em centros protônicos se devia à formação de intermediários carbocátions, mas estudos de RMN de <sup>13</sup>C revelaram que a reação ocorre através da formação de íons alcóxido. Os íons alcóxido formados são muito análogos aos carbocátions descritos nos mecanismos aceitos até então, desta forma podemos usar os mecanismos das reações de hidrocarbonetos admitindo que os intermediários são carbocátions sem maiores prejuízos<sup>49</sup>. A Figura 2.13 exemplifica a formação de um alcóxido.



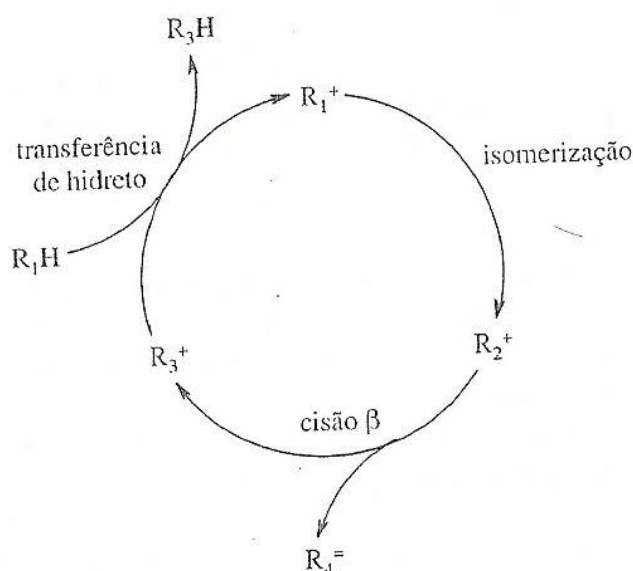
**Figura 2.13** – Formação de um intermediário alcóxido na rede a partir de uma molécula de propeno (adaptado de Guisnet *et al.*)<sup>49</sup>.

Começaremos considerando que a primeira etapa no craqueamento de hidrocarbonetos é a formação dos carbocátions de forma simples em compostos insaturados e de maneira mais complexa pela desidrogenação de compostos saturados através da transferência de hidretos para íons carbênio, como ser visto na Figura 2.14.



**Figura 2.14** – Formação dos carbocátions a partir da protonação de alcenos (A), do craqueamento de alquil aromáticos (B), e da desidrogenação protolítica de alcanos (C).

A formação dos carbocátions pode ser vista como a etapa de iniciação e a partir desse ponto, o carbocátion formado pelo ataque fica ligado na forma de alcóxido no sítio ácido. Uma segunda etapa posterior é a da propagação, referente à transferência de carga positiva do carbocátion formado para outras moléculas. Nessa etapa, ocorrem também rápidos rearranjos para alcançar a forma mais estável da molécula além das reações de isomerização. Por fim, ocorre uma cisão da ligação C-C na posição  $\beta$  relativa à carga positiva e a dessorção do carbocátion no sítio ativo e a regeneração do sítio ácido <sup>49</sup>. Todas estas etapas estão exemplificadas na Figura 2.15.



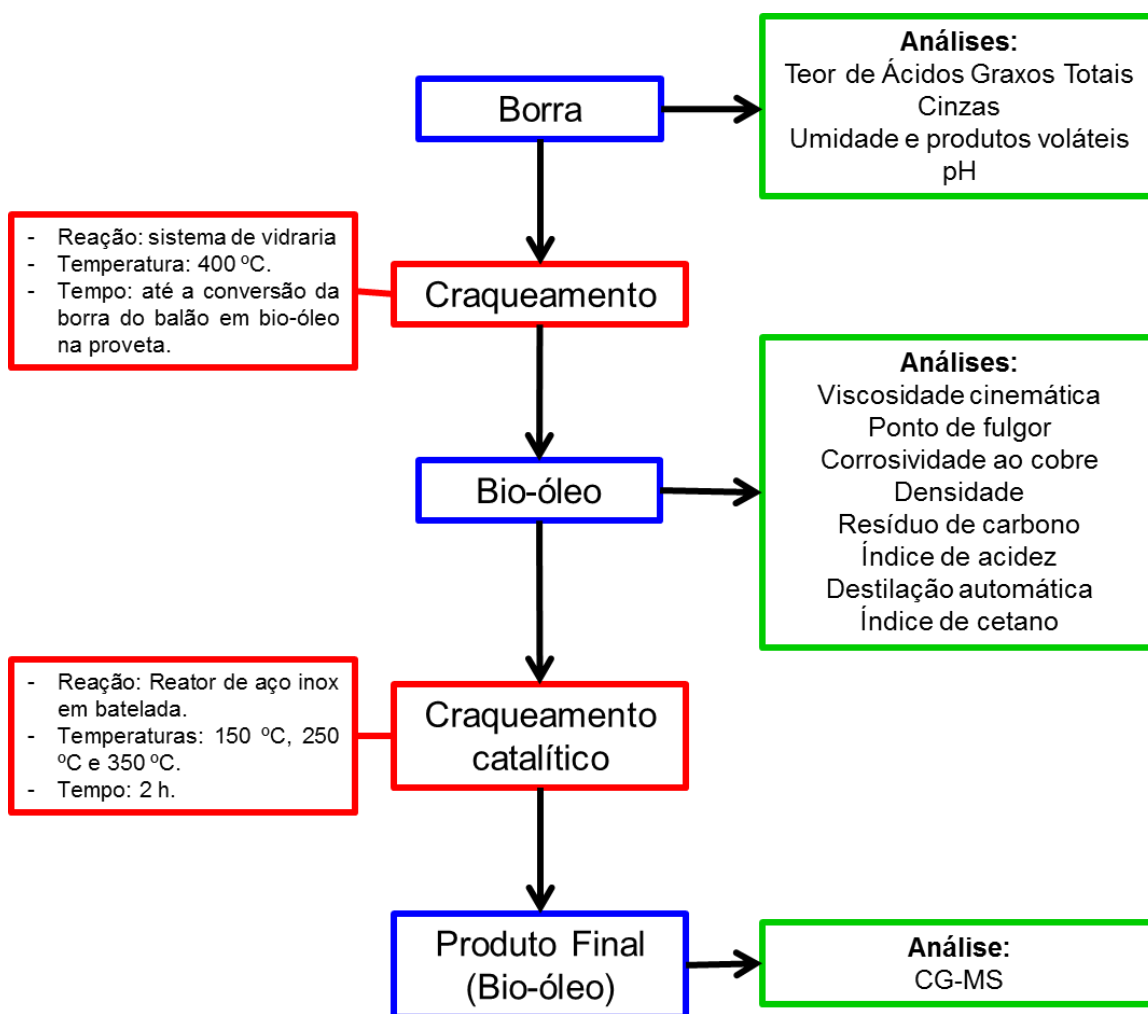
**Figura 2.15** – Ciclo catalítico do craqueamento de alcanos sobre sítios protônicos.  $R_1H$  e  $R_3H$ : alcanos;  $R_4=$ : alcenos;  $R_1^+$ ,  $R_2^+$ ,  $R_3^+$ : carbocátions (adaptado de Guisnet *et al.*)<sup>49</sup>.

Um dos problemas é que, como se pode observar, a transferência do hidrogênio envolve um estado de transição bimolecular o que não ocorrerá se os poros do catalisador não forem suficientemente largos. Os produtos que se formarão majoritariamente dependerão da relação entre a velocidade da

reação de transferência de hidrogênios - tende a formar alcanos - e da beta cisão - formará alcenos <sup>49</sup>.

## **CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS**

Inicialmente a borra do óleo de soja foi caracterizada, sua obtenção foi feita junto à empresa de produção de biodiesel Binatural localizada no município de Formosa-GO. Posteriormente foi realizado o craqueamento térmico deste resíduo para obtenção de bio-óleo, o bio-óleo obtido foi analisado e submetido a reações de craqueamento catalíticas a diferentes temperaturas o produto final obtido foi então analisado por cromatografia. Um esquema do procedimento realizado pode ser verificado na Figura 3.1.



**Figura 3.1** – Esquema do procedimento desenvolvido no trabalho.



### 3.1- Caracterização da borra do óleo de soja

Na caracterização da borra do óleo de soja foram avaliados os seguintes parâmetros: umidade e materiais voláteis; teor de ácidos graxos totais; cinzas e pH. Tais parâmetros podem ser utilizados posteriormente para explicar sobre os produtos obtidos.

#### *a) Teor de ácidos graxos totais*

Este parâmetro avalia a quantidade de ácidos graxos totais presentes na amostra na forma de óleo: neutro, saponificado e insaponificável. Quanto maior a quantidade de ácidos graxos presentes na borra, maior seu valor comercial. A determinação foi feita de acordo com o método AOCS G3-53 da American Oil Chemistry Society (1997) <sup>64</sup>.

#### *b) Cinzas*

A determinação percentual da quantidade de resíduos resultantes da queima da amostra foi realizada usando a metodologia AOCS Ca 11-55 da American Chemistry Society (2003) <sup>65</sup>. A finalidade deste teste é avaliar a quantidade de substâncias inorgânicas presentes na borra de soja.

#### *c) Umidade e produtos voláteis*

A determinação de água e materiais voláteis (tais como, dióxido e monóxido de carbono, entre outros) na borra do óleo de soja foi feita de acordo com procedimento analítico AOCS Ca 2c-25 (1997) <sup>66</sup>.

#### *d) pH*

A determinação do pH na amostra do óleo de borra de soja foi feita de acordo com a metodologia AOCS G 7-56 (1997) <sup>67</sup>.

## 3.2- Craqueamento Térmico da Borra

### 3.2.1- Sistema de reação

Para as reações de craqueamento a borra do óleo de soja foi previamente seca (retirada do excesso de umidade) por 12 h a 130 °C utilizando uma chapa de aquecimento. Depois foi submetida à reação de craqueamento a uma temperatura de 400 °C, a reação prosseguia até que a borra do balão fosse convertida em bio-óleo. Durante a reação, foi possível observar a formação de vapores orgânicos na faixa de 320-350 °C, sendo este um indício da ocorrência do craqueamento. O produto obtido do craqueamento térmico foi denominado de bio-óleo.

O sistema utilizado no craqueamento da borra está representado na Figura 3.2 abaixo.

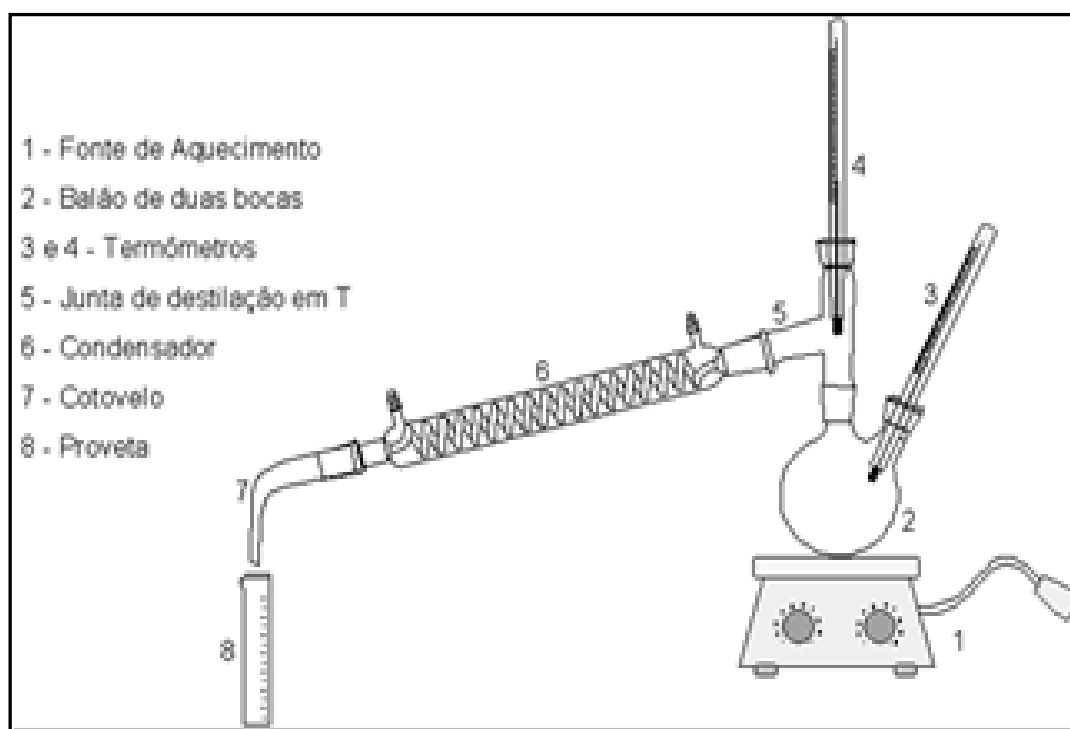


Figura 3.2 – Sistema de vidraria utilizado nas reações de craqueamento.

### 3.2.2- Caracterização do bio-óleo

Foram realizadas consecutivas reações de craqueamento térmico até que se obtivesse um volume suficiente de bio-óleo para a realização dos testes catalíticos. O bio-óleo obtido foi misturado, homogeneizado e analisado de acordo com as análises físico-químicas recomendadas para combustíveis líquidos derivados de petróleo pelas resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Essas análises foram realizadas de acordo com as metodologias da *American Standard Testing Methods* (ASTM)<sup>68</sup>.

#### a) Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática mede a resistência oferecida pela amostra ao escoamento. A viscosidade cinemática da amostra de bio-óleo foi obtida de acordo com a norma ASTM D445<sup>69</sup>, utilizando-se viscosímetro Ubbelohde certificado em banho térmico. O tempo de escoamento da amostra foi obtido e a viscosidade foi determinada pela Equação 1:

$$v = t.C \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

t: tempo de escoamento em segundos.

C: constante inerente às dimensões do viscosímetro utilizado, cujo valor no presente caso é de 0,003226.

#### b) Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual ocorre a ignição dos vapores da amostra. O ponto de fulgor foi determinado pela metodologia ASTM D-93<sup>70</sup>, na determinação se empregou o equipamento Penski-Martens.

#### c) Corrosividade ao cobre

Este teste indica o potencial de corrosividade da amostra, principalmente frente às peças metálicas confeccionadas com ligas de cobre que estão geralmente presentes em motores, equipamentos e instalações de armazenamento. De acordo com a metodologia ASTM D130<sup>71</sup> uma lâmina de

cobre é polida e mergulhada em 30 mL da amostra em um tubo e submetido a banho térmico por 3 h a 50 °C. Após esse procedimento a lâmina é retirada e comparada à placa de referência.

#### *d) Densidade*

A densidade da amostra foi determinada nas temperaturas de 15 °C e 20 °C em banho térmico conforme a norma ASTM D4052 <sup>72</sup>, utilizando-se o densímetro eletrônico Anton Paar modelo DMA 35N para determinar as densidades em cada temperatura.

#### *e) Resíduo de carbono*

O método ASTM D189 <sup>73</sup> consiste na determinação da porcentagem de resíduo de carbono na amostra em relação à massa inicial da amostra. Os resíduos geralmente são constituídos de resíduos inorgânicos não combustíveis, principalmente cinzas, sais e óxidos metálicos.

#### *f) Índice de acidez*

Conforme o método AOCS Cd3d63O <sup>74</sup> determina-se o índice de acidez por titulação ácido-base. O procedimento foi realizado em triplicata. No final de cada experimento o volume gasto de titulante foi anotado e aplicado na Equação 2, que determina o índice de acidez.

$$IA = V.C.56,1/m$$

Equação (2)

Onde:

V= volume de titulante gasto,

C= concentração do titulante e

m= massa de óleo utilizada.

#### *g) Destilação automática*

Foram destilados 100 mL da amostra em destilador automático Herzog modelo HDA 627, segundo a norma ASTM D86 <sup>75</sup>. O processo forneceu as temperaturas de destilação em tempo real e registrou em um microcomputador os resultados obtidos para cada ponto estabelecido pela norma.

#### *h) Índice de cetano*

O índice de cetano está ligado à qualidade de ignição da amostra em um motor a diesel. Seu cálculo é efetuado tendo à disposição as temperaturas da destilação em 10 %, 50 % e 90 % de volume de líquido destilado e dispondo também, da densidade da amostra na temperatura especificada pela norma ASTM D613 <sup>76</sup>.

O índice de cetano é dado pela Equação 3:

$$CCI = 45,2 + (0,0892)(T_{10N}) + [0,131 + (0,901)(B)][T_{50N}] + [0,0523 - (0,420)(B)][T_{90N}] + [0,00049][(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107)(B) + (60)(B)^2$$

Equação (3)

Onde:

CCI = Índice de cetano calculado por equação variável;

$D$  = Densidade a 15 °C, determinada pelo método certificado ASTM D 1298;

$DN = D - 0,85$ ;

$B = [\exp(-3,5)(DN)] - 1$ ;

$T_{10}$  = Temperatura a 10 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D 86 e corrigido para pressão barométrica padrão;

$T_{10N} = T_{10} - 215$ ;

$T_{50}$  = Temperatura a 50 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D 86 e corrigido para pressão barométrica padrão;

$T_{50N} = T_{50} - 260$ ;

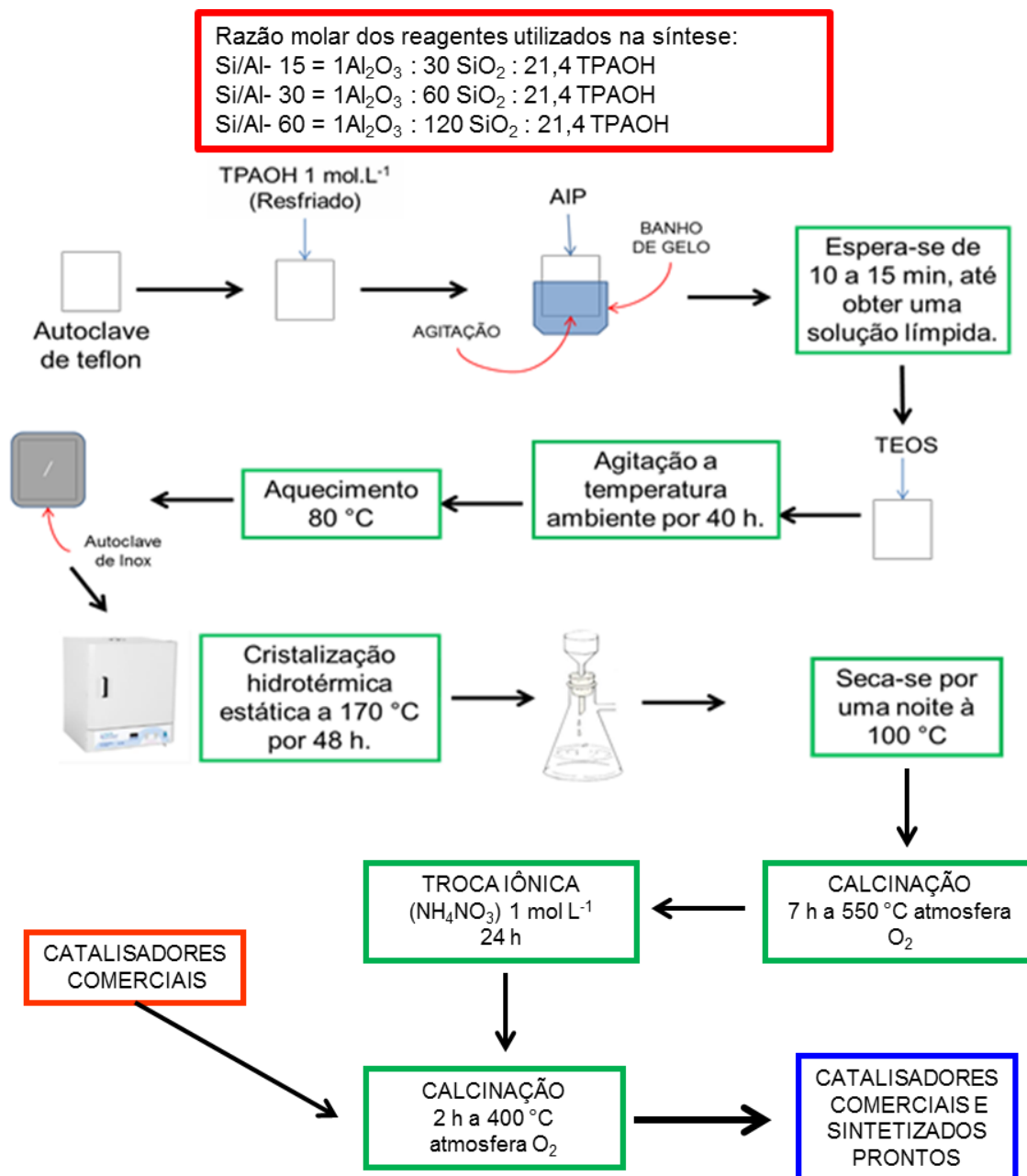
$T_{90}$  = Temperatura a 90 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D 86 e corrigido para pressão barométrica padrão;

$T_{90N} = T_{90} - 310$ .

### 3.3- Síntese dos Catalisadores

Catalisadores zeolíticos ZSM-5 nanocristalinos foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na literatura por Van Grieken *et al*<sup>77</sup>. Os reagentes utilizados na síntese foram: Hidróxido de Tetrapropilamônio 1 mol L<sup>-1</sup> (TPAOH), Tetraetilortosilicato (TEOS) e Isopropóxido de Alumínio (AIP), todos obtidos pela Sigma-Aldrich.

Nesse procedimento adiciona-se a quantidade estequiométrica de TPAOH resfriado (direcionador) a autoclave de teflon e, sob agitação e em banho de gelo, adiciona-se o AIP (fonte de alumínio), de modo a obter uma solução límpida. Então, adiciona-se o TEOS (fonte de silício) e deixa-se a solução sob agitação à temperatura ambiente para a hidrólise por 40 h. Após este período, aquece-se a solução a 80 °C para concentração do gel e retirada de alcoóis evitando, assim, a interferência destes orgânicos. Por último, o gel é submetido à cristalização hidrotérmica estática a 170 °C por 48 h em uma estufa. Após esse período, a amostra é lavada com água deionizada sob filtração a vácuo, e em seguida seca em estufa por uma noite a 100 °C. Por fim, a amostra sintetizada é calcinada durante 7 h a 550 °C sob atmosfera oxidante para remoção do direcionador de estrutura. Um esquema do procedimento de síntese dos catalisadores está representado pela Figura 3.2.



**Figura 3.3** – Esquema do procedimento de síntese dos catalisadores.

A composição molar dos géis de síntese foi 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: X SiO<sub>2</sub> : 21,4 TPAOH: 1000 H<sub>2</sub>O, onde variou-se X = 30, 60 e 120. As amostras foram nomeadas respectivamente de ZSM-5/15, ZSM-5/30 e ZSM-5/60, onde 15, 30 e 60 representam a razão Si/Al. Com a variação das razões Si/Al espera-se observar difere

As formas protônicas (ZSM-5/15, ZSM-5/30 e ZSM-5/60) foram obtidas através da troca iônica das amostras recém-calcinadas com nitrato de amônio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 1 mol L<sup>-1</sup> durante 24 h seguido de calcinação, onde a amostra foi

aquecida em atmosfera de O<sub>2</sub> até 400 °C com uma rampa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nesta temperatura por duas horas.

Para comparação com os catalisadores sintetizados, outros dois catalisadores zeolíticos foram obtidos comercialmente da Zeolyst nas razões Si/Al global iguais a 11,5 e 25 e na forma amoniaca, a qual contém o cátion amônio compensando a carga da rede (NH<sub>4</sub>-ZSM-5). Antes de utilizar estes catalisadores foi realizada a calcinação, nas mesmas condições descritas anteriormente, para a obtenção dos catalisadores na sua forma ácida.

### 3.4- Caracterização dos Catalisadores

A análise da estrutura cristalina do catalisador sintetizado foi determinada pela difração de raios-X pelo método do pó, feito em um Difrátômetro *X-ray Diffraction Bruker D8 Focus*. Essa análise foi realizada utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), em uma velocidade de varredura 0,5 °/min variando o ângulo 2 $\theta$  de 5° até 50°. A morfologia e o tamanho dos cristais foram analisados pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) no Microscópio *JEOL JEM-1011*. As isotermas de adsorção das zeólitas ZSM-5 foram obtidas a temperatura de nitrogênio líquido (77 K) no modo estático em um equipamento *Quantachrome Instruments NOVA 2200e*. A área superficial das amostras foi determinada pelo método BET e o volume de poros pelo método t-plot, determinados pelo próprio equipamento. A acidez após a calcinação foi determinada pelo método de dessorção a temperatura programada tanto para amostras sintetizadas como para as amostras comerciais utilizando-se o equipamento *Quantachrome Instruments CHEMBET-3000*.

### 3.5- Testes Catalíticos

O bio-óleo obtido no craqueamento térmico da borra do óleo de soja foi submetido a reações com os catalisadores zeolíticos sobre o sistema de batelada em um reator de aço inox (Figura 3.3) com uma quantidade de 10 mL de bio-óleo e 100 mg de catalisador. As reações foram realizadas em um período de 2 h nas temperaturas de 150°C, 250 °C e 350 °C, em triplicata.





**Figura 3.4** – Reator de aço inox utilizado nas reações com o bio-óleo.

Antes da reação o catalisador foi aquecido por 1 h a uma temperatura de 150 °C sob vácuo para que qualquer hidratação sofrida fosse eliminada. Nas reações utilizou-se catalisadores zeolíticos ZSM-5 obtidos comercialmente da Zeolyst nas razões Si/Al global iguais a 11,5 e 25 e os catalisadores zeolíticos ZSM-5 sintetizados nas razões Si/Al global iguais a 15, 30 e 60 .

### **3.6- Caracterização dos Produtos Reacionais**

O bio-óleo obtido no craqueamento da borra de soja e os produtos das reações com o bio-óleo tiveram seus compostos caracterizados por cromatografia gasosa (CG/MS). No caso da caracterização do bio-óleo tentou-se caracterizar o máximo de picos possíveis apresentados no cromatograma. Já nos produtos das reações com bio-óleo, somente os principais 20 picos por ordem de concentração relativa foram identificados.

Os cromatogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu GC-17A acoplado a um detector de massa e coluna polidimetilsiloxano (CBPI

PONA-M50-042), com 50 m de comprimento, 0,15 mm de diâmetro e 0,42  $\mu\text{m}$  de espessura. A corrida cromatográfica se deu de 80 °C a 180 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ .

Os espectros de massa foram analisados através da biblioteca de massas do software (Wiley Library CLASS-5000, 6ª edição)<sup>78</sup>. Aproximadamente 250 espectros foram verificados para uma similaridade acima de pelo menos 90 %. Os picos que ainda assim não puderam ser identificados estão descritos como “Não identificado” nas Tabelas e nestes casos não houve boa correspondência entre os espectros de massa do produto e dos *templates* oferecidos pela biblioteca. Há também picos identificados como “Mistura complexa”, nestes casos o pico se encontra em regiões do cromatograma em que há a sobreposição de picos impossibilitando sua correta identificação.

## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo serão discutidos os resultados referentes a caracterização dos catalisadores sintetizados e obtidos comercialmente. Também será avaliado o rendimento e a caracterização do produto das reações de craqueamento térmico da borra do óleo de soja. Para as reações de craqueamento termo-catalítico a análise do bio-óleo obtido se consistirá em avaliar os cromatogramas, com a análise de massa dos principais picos presentes em cada cromatograma e verificar de que forma os catalisadores influenciam na distribuição dos produtos em frações mais leves ou mais pesadas.

#### 4.1- Caracterização da borra do óleo de soja

A Tabela 4.1 os resultados das análises descritas na caracterização da borra do óleo de soja:

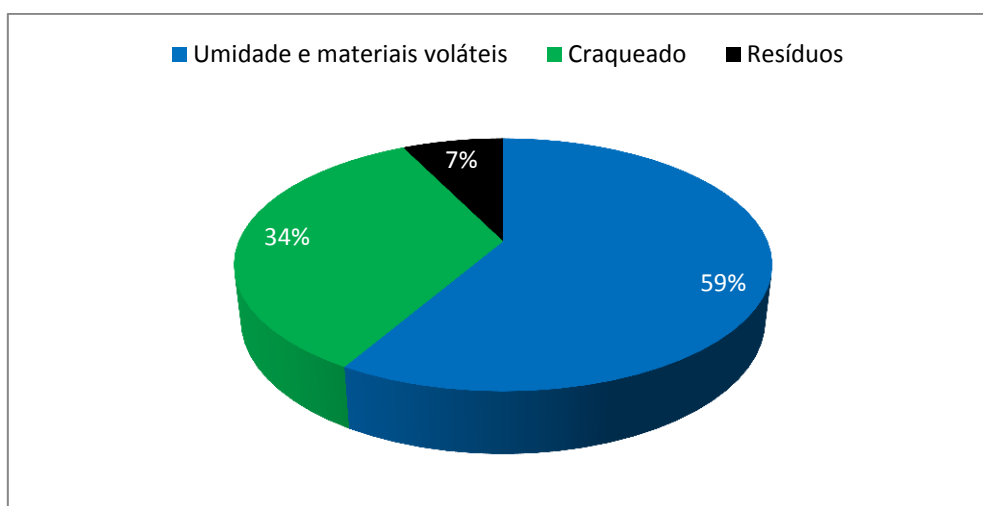
**Tabela 4.1-** Resultados das análises da caracterização da borra do óleo de soja.

| <i>Análise</i>               | <i>Resultados</i> |
|------------------------------|-------------------|
| Teor de ácidos graxos totais | 36 %              |
| Cinzas                       | 6 %               |
| Umidade e voláteis           | 58 %              |
| pH                           | 10                |

O teor de ácidos graxos totais, encontrado na borra do óleo de soja normalmente varia entre 30-50 %, como se pode observar, o resultado obtido esta dentro da variação geralmente encontrada. O teste de cinza estimou em 6 % a quantidade de substâncias inorgânicas presentes na borra. Relata-se a presença de 50 % de umidade na borra do óleo de soja tendo sido encontrado na amostra utilizada nesse trabalho um valor de 58 %. O valor de 10 do pH dá indícios de que a borra foi neutralizada com base em excesso.

#### 4.2- Craqueamento Térmico da Borra e Caracterização do Bio-óleo.

O rendimento dos testes de craqueamento em bancada é apresentado no gráfico da Figura 4.1. Nesse gráfico estão dispostas as quantidades em porcentagem de massa obtidas de água e materiais voláteis, bio-óleo (craqueado) e resíduos.



**Figura 4.1** – Rendimento da reação de craqueamento térmico da borra.

Os resultados das análises das propriedades físico-químicas do bio-óleo estão resumidos abaixo na Tabela 4.2.

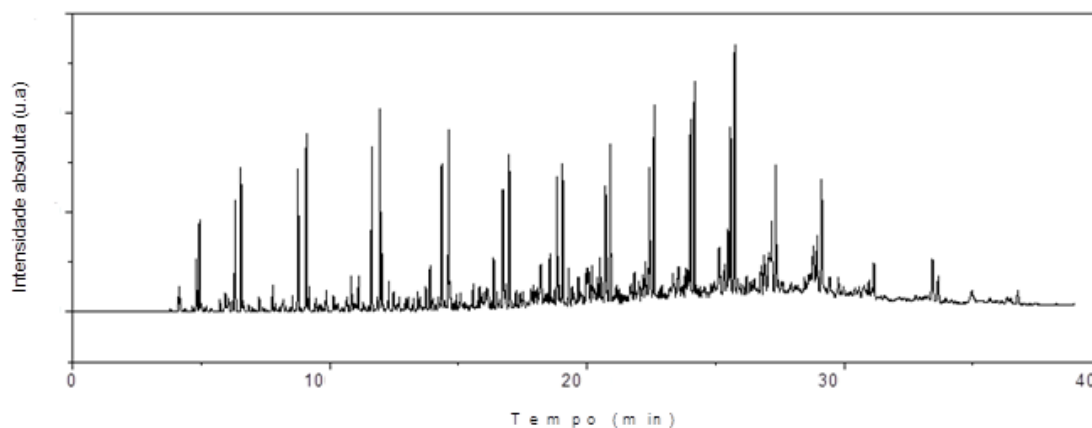
**Tabela 4.2** - Propriedades físico-químicas do bio-óleo.

| <b>Análise</b>         |               | <b>Resultados</b>       |
|------------------------|---------------|-------------------------|
| Viscosidade cinemática |               | 1,91 mm <sup>2</sup> /s |
| Corrosividade ao cobre |               | 1 A                     |
| Densidade              | 20 °C         | 839 Kg/m <sup>3</sup>   |
|                        | 15 °C         | 834 Kg/m <sup>3</sup>   |
| Resíduo de carbono     |               | 0,37 %                  |
| Índice de Acidez       |               | 30,64 mgKOH/g           |
| Destilação             | Ponto inicial | 46,7 °C                 |
|                        | 15 %          | 255,7 °C                |
|                        | 85 %          | 341,5 °C                |
|                        | Ponto final   | 375,5 °C                |
| Índice de Cetano       |               | 19,89                   |

O índice de cetano é uma propriedade que depende da densidade e das temperaturas de destilação. Os baixos valores de viscosidade e índice de

cetano estão relacionados ao fato dos produtos apresentarem principalmente moléculas com cadeias carbônicas ramificadas e não muito longas. Vale ressaltar, que o objetivo do projeto é obter um produto composto principalmente de hidrocarbonetos leves para aplicação como solventes. Após o teste de corrosividade ao cobre, a lâmina testada apresentava um aspecto quase idêntico a lâmina recém polida. Acrescentando o resultado do teste de acidez conclui-se que provavelmente não haverá problemas relacionados ao contato do produto com peças metálicas.

A Figura 4.2 apresenta o cromatograma do bio-óleo obtido no craqueamento térmico da borra do óleo de soja. Através das análises cromatográficas e de espectrometria de massas foi possível identificar os produtos da reação de craqueamento (Tabela 4.3) e obter a concentração relativa de 59,23 % da amostra.



**Figura 4.2** – Cromatograma (CG-EM) dos produtos da reação de craqueamento.

**Tabela 4.3-** Produtos identificados no cromatograma obtido da reação de craqueamento.

| Tempo de retenção (min.) | Composto  | Fórmula     | Concentração relativa ( $\cong$ %) |
|--------------------------|-----------|-------------|------------------------------------|
| 4,107                    | 1-BUTENO  | $C_4H_8$    | *                                  |
| 4,158                    | BUTANO    | $C_4H_{10}$ | *                                  |
| 4,807                    | 1-PENTENO | $C_5H_{10}$ | *                                  |

|        |                             |             |   |
|--------|-----------------------------|-------------|---|
| 4,928  | PENTANO                     | $C_5H_{12}$ | 1 |
| 5,724  | CICLOPENTENO                | $C_5H_8$    | * |
| 5,939  | 2,3-DIMETIL-BUTANO          | $C_6H_{14}$ | * |
| 6,222  | 3-METIL-PENTANO             | $C_6H_{14}$ | * |
| 6,312  | 1-HEXENO                    | $C_6H_{12}$ | 1 |
| 6,548  | HEXANO                      | $C_6H_{14}$ | 1 |
| 6,628  | 2-HEXENO                    | $C_6H_{12}$ | * |
| 7,245  | METIL-CICLOPENTANO          | $C_6H_{12}$ | * |
| 7,774  | 3-METIL-CICLOPENTENO        | $C_6H_{10}$ | * |
| 8,538  | CICLOHEXENO                 | $C_6H_{10}$ | * |
| 8,765  | 1-HEPTENO                   | $C_7H_{14}$ | 1 |
| 9,081  | HEPTANO                     | $C_7H_{16}$ | 2 |
| 9,194  | 2-HEPTENO                   | $C_7H_{14}$ | * |
| 9,451  | 2-HEPTENO                   | $C_7H_{14}$ | * |
| 9,857  | METIL-CICLOHEXANO           | $C_7H_{14}$ | * |
| 10,138 | ETIL-CICLOPENTANO           | $C_7H_{14}$ | * |
| 10,673 | ETILIDENO-CICLOPENTANO      | $C_7H_{12}$ | * |
| 10,831 | METIL-BENZENO               | $C_7H_8$    | * |
| 11,121 | 1-METIL-CICLOHEXENO         | $C_7H_{12}$ | * |
| 11,630 | 1-OCTENO                    | $C_8H_{16}$ | 2 |
| 11,836 | 1-ETIL-2-METIL-CICLOPENTANO | $C_8H_{16}$ | * |
| 11,957 | OCTANO                      | $C_8H_{18}$ | 2 |
| 12,032 | 4-OCTENO                    | $C_8H_{16}$ | 1 |
| 12,290 | 2-OCTENO                    | $C_8H_{16}$ | * |
| 12,482 | CICLOOCTENO                 | $C_8H_{14}$ | * |
| 12,698 | 1-METIL-CICLOHEPTENO        | $C_8H_{14}$ | * |



|        |                            |                 |   |
|--------|----------------------------|-----------------|---|
| 13,040 | ETIL-CICLOHEXANO           | $C_8H_{16}$     | * |
| 13,506 | 1,2-DIMETIL-BENZENO        | $C_8H_{10}$     | * |
| 13,421 | 3-OCTINO                   | $C_8H_{14}$     | * |
| 13,958 | 1-METIL-CICLOHEPTENO       | $C_8H_{14}$     | * |
| 13,892 | 2-HEPTANONA                | $C_7H_{14}O$    | * |
| 14,349 | 1-NONENO                   | $C_9H_{18}$     | 2 |
| 14,631 | NONANO                     | $C_9H_{20}$     | 2 |
| 14,682 | 3-METIL-1-OCTENO           | $C_9H_{18}$     | * |
| 14,916 | 1,2,3-TRIMETIL-CICLOHEXANO | $C_9H_{18}$     | * |
| 15,083 | 1,3-NONADIENO              | $C_9H_{16}$     | * |
| 15,815 | 7-METIL-3-OCTENO           | $C_9H_{16}$     | * |
| 16,362 | 2-OCTANONA                 | $C_8H_{16}O$    | * |
| 16,724 | 1-DECENO                   | $C_{10}H_{20}$  | 1 |
| 17,512 | 7-METIL-3,4-OCTADIENO      | $C_9H_{16}$     | * |
| 16,971 | DECANO                     | $C_{10}H_{22}$  | 2 |
| 18,558 | 2-NONANONA                 | $C_9H_{18}O$    | * |
| 18,833 | 3-UNDECENO                 | $C_{11}H_{22}$  | 1 |
| 19,040 | UNDECANO                   | $C_{11}H_{24}$  | 2 |
| 20,198 | ISOPENTILBENZENO           | $C_{11}H_{16}$  | * |
| 20,506 | 2-DECANONA                 | $C_{10}H_{20}O$ | 1 |
| 19,281 | 2-UNDECENO                 | $C_{11}H_{22}$  | * |
| 19,663 | 5,7-DODECADIENO            | $C_{12}H_{22}$  | * |
| 20,706 | 1-DODECENO                 | $C_{12}H_{24}$  | 1 |
| 22,270 | 2-UNDECANONA               | $C_{11}H_{22}O$ | 1 |
| 20,907 | DODECANO                   | $C_{12}H_{26}$  | 2 |
| 22,428 | 1-TRIDECENO                | $C_{13}H_{26}$  | 2 |
| 22,606 | TRIDECANO                  | $C_{13}H_{28}$  | 2 |

|        |                                       |                   |   |
|--------|---------------------------------------|-------------------|---|
| 24,023 | 1-TETRADECENO                         | $C_{14}H_{28}$    | 2 |
| 24,172 | TETRADECANO                           | $C_{14}H_{30}$    | 2 |
| 25,481 | 1-PENTADECENO                         | $C_{15}H_{30}$    | 1 |
| 25,580 | 1-PENTADECENO                         | $C_{15}H_{30}$    | 2 |
| 25,741 | PENTADECANO                           | $C_{15}H_{32}$    | 3 |
| 27,083 | 3-HEXADECENO                          | $C_{16}H_{32}$    | 1 |
| 27,184 | 1-HEXADECENO                          | $C_{16}H_{32}$    | 1 |
| 27,340 | HEXADECANO                            | $C_{16}H_{34}$    | 2 |
| 27,938 | HEXADECANO                            | $C_{16}H_{34}$    | * |
| 28,800 | 8-HEPTADECENO                         | $C_{17}H_{34}$    | 1 |
| 29,113 | OCTADECANO                            | $C_{18}H_{38}$    | 2 |
| 31,161 | NONADECANO                            | $C_{19}H_{40}$    | * |
| 33,434 | 2-HEPTADECANONA                       | $C_{17}H_{34}O$   | 1 |
| 33,649 | NONADECANO                            | $C_{19}H_{40}$    | * |
| 34,964 | ÁCIDO 9-<br>OCTADECANOICO<br>(OLEICO) | $C_{18}H_{34}O_2$ | * |

\*Concentração relativa < 0,5 %.

De acordo com a Tabela 4.3, observa-se que os compostos obtidos são em geral hidrocarbonetos, alcanos e alcenos, contendo de 4 a 19 carbonos, de cadeia linear e ramificada. Estão presentes também, em menor quantidade, alguns compostos oxigenados.

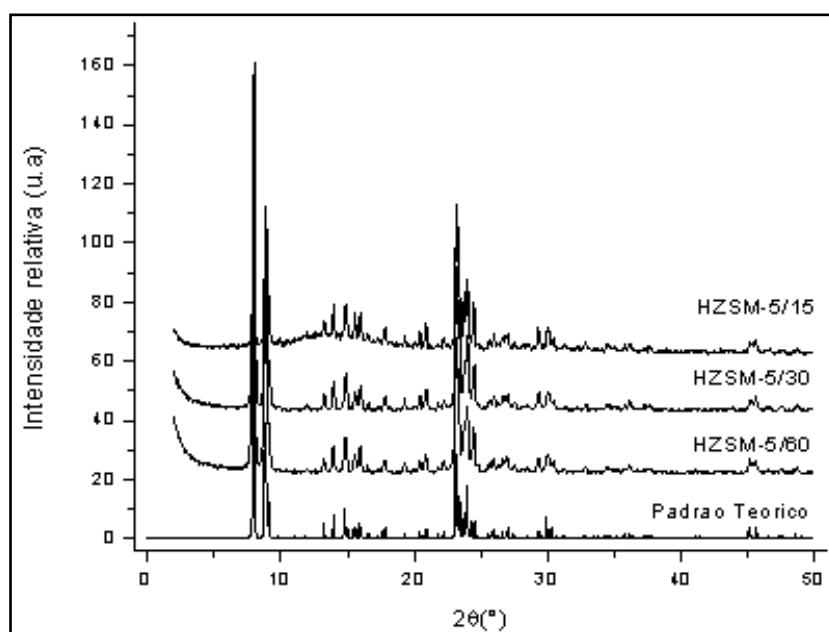
### 4.3 - Síntese e Caracterização dos Catalisadores

#### 4.3.1- Difração de raios X

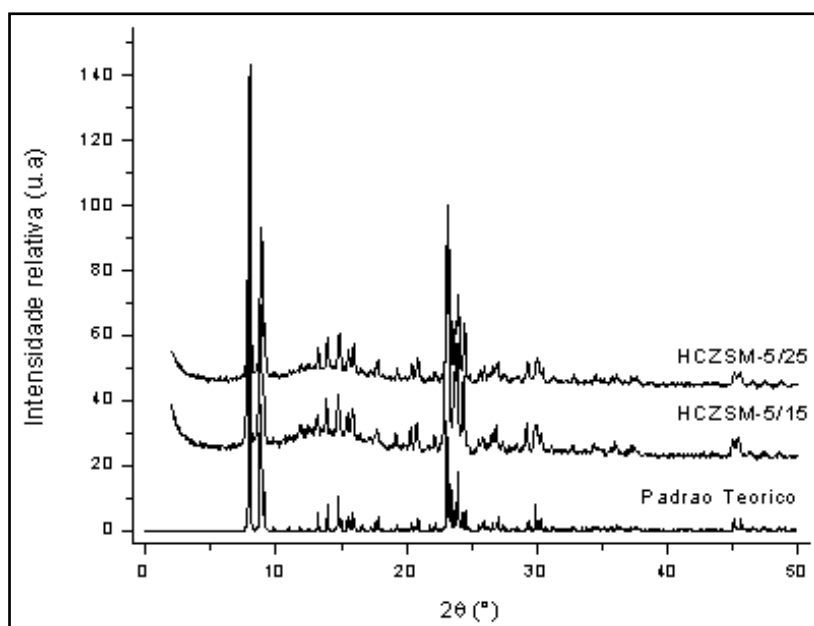
As Figuras 4.3 e 4.4, abaixo, apresentam os difratogramas de raios X (DRX) obtidos para zeólitas ZSM-5 sintetizadas. A confirmação da formação da fase cristalina MFI dessas zeólitas deu-se pela comparação entre os picos dos

difratogramas das amostras com os picos do padrão teórico, obtidos na literatura <sup>79</sup>.

Em ambos os casos, zeólita sintetizada (ZSM-5/15, ZSM-5/30 e ZSM-5/60) e comercial (ZSM-5/15 e ZSM-5/25), obteve-se uma correlação de picos extremamente alta com o padrão teórico da International Zeolite Association (IZA), confirmando a presença da fase cristalina MFI da zeólita ZSM-5.



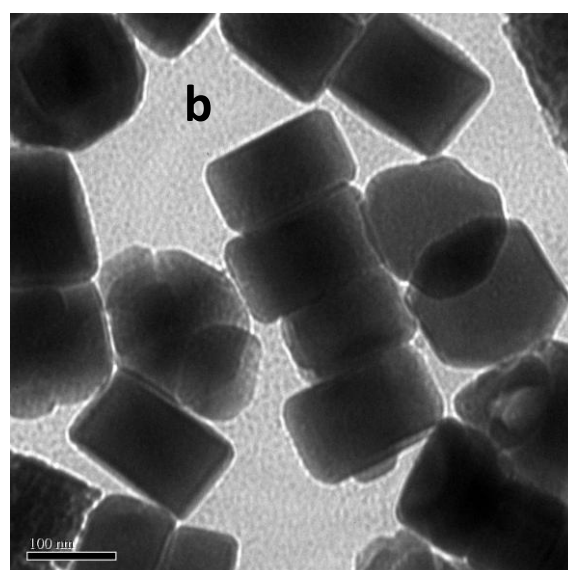
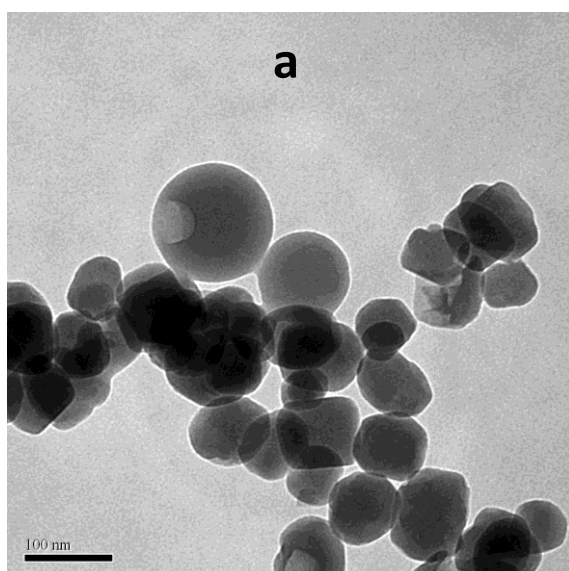
**Figura 4.3** – Difração de raios X das amostras sintetizadas.

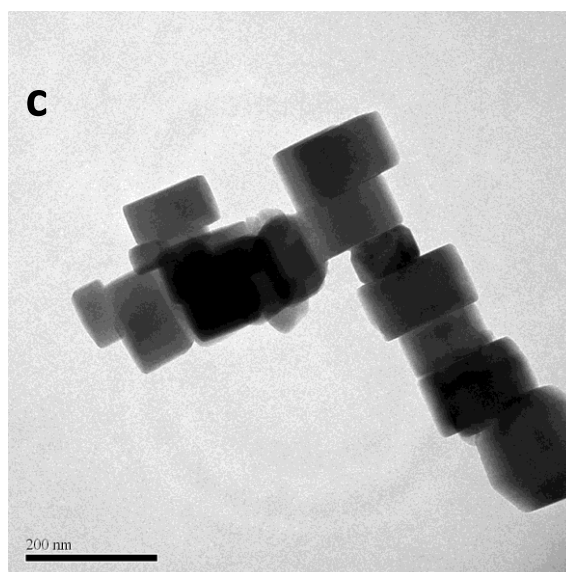


**Figura 4.4** – Difração de raios X das amostras comerciais.

### 4.3.2- Microscopia Eletrônica de Transmissão

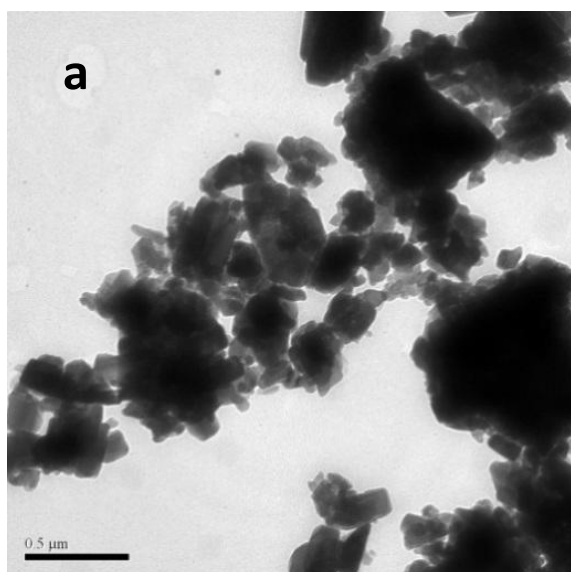
Analisando micrografias de MET (Figura 4.5) observam-se cristais tipicamente cúbicos de morfologia definida. Para a zeólita ZSM-5/60, observou-se cristais com dimensões entre 80 e 100 nm. Para a zeólita ZSM-5/30 observou-se a formação de cristais maiores, entre 100 e 150 nm. Já os cristais observados para a zeólita ZSM-5/15 são maiores ainda, entre 100 e 200 nm. Ou seja, observou-se que com o aumento da razão Si/Al, e conseqüente menor quantidade de alumínio, têm-se cristais menores, pois com a maior quantidade de alumínio maior é a quantidade de núcleos de cristalização e crescimento dos cristais <sup>80</sup>.

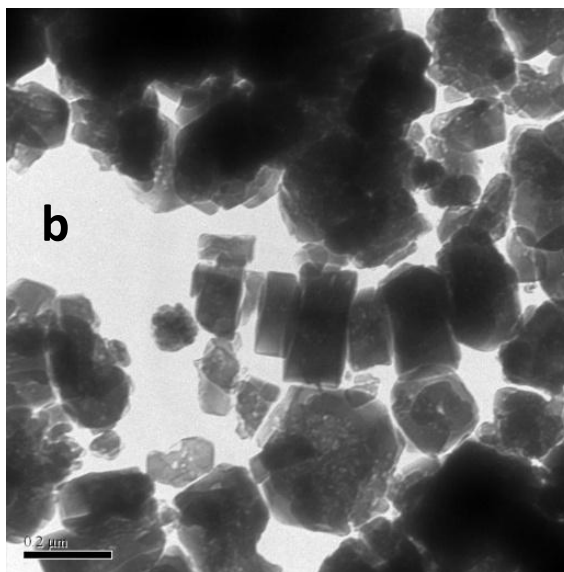




**Figura 4.5** – Micrografias de MET obtidas para as zeólitas sintetizadas: a) ZSM-5/60 (200 K x) ; b) ZSM-5/30, (200K x); c) ZSM-5/15, (150K x).

Pode se observar através das imagens de MET das amostras comerciais, Figura 4.6, que a morfologia dos cristais não é definida, poucos cristais cúbicos são observados. Além disso, observa-se a presença de cristais com dimensões maiores do que aqueles formados nas amostras sintetizadas. Para a amostra ZSM-5/15 observa-se cristais maiores com dimensões superiores a 300 nm, alguns já na escala micrométrica (próximos a 1 $\mu$ m). Já a amostra ZSM-5/25 apresentou cristais menores (entre 200 a 500 nm), mas maiores que aqueles observados na amostra sintetizada de razão Si/Al semelhante (ZSM-5/30).



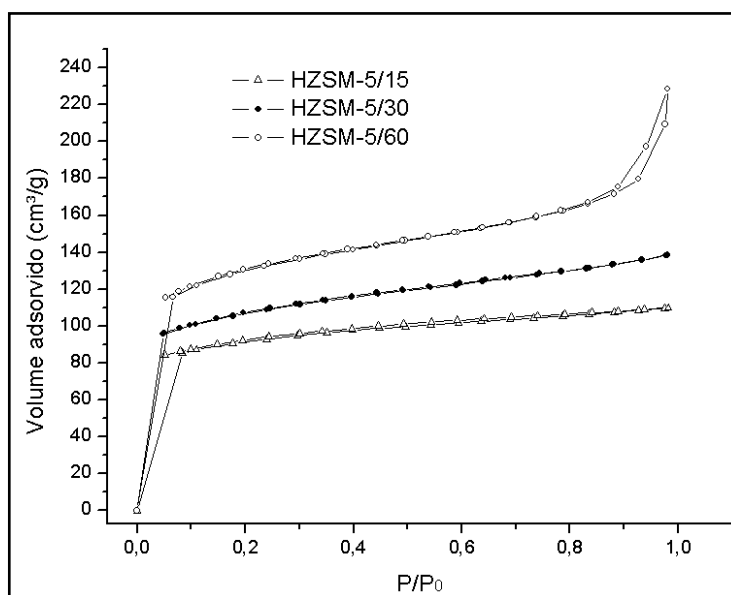


**Figura 4.6** – Micrografias de MET obtidas para as zeólitas comerciais: a) ZSM-5/15, (50 k x); b) ZSM-5/25 (100 k x).

### 4.3.3- Adsorção de Nitrogênio

A Figura 4.7 apresenta as isotermas de adsorção de  $N_2$  obtidas para as amostras sintetizadas. Observa-se que as isotermas das zeólitas com razão Si/Al mais baixas (ZSM-5/15 e ZSM-5/30) são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (tipo I). A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando  $P/P_0$  tende para o valor igual a 1,0.

Já a isoterma da amostra com maior razão Si/Al (ZSM-5/60) corresponde ao de uma zeólita com cristais muito pequenos. Esta isoterma apresentou um patamar para valores mais baixos  $P/P_0$  e depois um aumento brusco no volume adsorvido a pressões elevadas e um ramo de histerese, típico da presença de mesoporos, neste caso formado entre os cristalitos<sup>81</sup>. Sendo assim, diz-se que a amostra ZSM-5/60 é uma zeólita hierárquica por definição, já que em sua estrutura encontram-se mesoporos intercristalinos.



**Figura 4.7** – Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> das zeólitas sintetizadas.

Diferente do que foi observado para as outras zeólitas com menor razão Si/Al, a ZSM-5/60 possui cristais menores e com isso sua área superficial externa é maior, como pode ser notado pela Tabela 4.4. O menor teor de Al na síntese gera cristais menores. Com um menor tamanho de cristais há um aumento na área superficial externa por unidade de massa. A área superficial total e de microporos das zeólitas e o volume de microporos também foram determinados a partir das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (Tabela 4.4).

**Tabela 4.4-** Propriedades texturais das zeólitas sintetizadas.

| Propriedade   | CATALISADOR |          |          |
|---|-------------|----------|----------|
|   | ZSM-5/15    | ZSM-5/30 | ZSM-5/60 |
| Área Superficial Total - Método BET (m <sup>2</sup> /g) | 281,9       | 337,5    | 409,6    |
| Área Superficial Externa (m <sup>2</sup> /g)            | 25,4        | 43,6     | 94,4     |

|  |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|
| Área superficial de microporos (m <sup>2</sup> /g) | 256,5  | 293,9  | 315,2  |
| Volume de Microporos (cc/g)                        | 0,1343 | 0,1508 | 0,1599 |

#### 4.3.4- Dessorção a temperatura programada (TPD) de NH<sub>3</sub>

A atividade catalítica geralmente está relacionada a acidez de um catalisador refletindo muitas vezes no produto obtido. Nas Figuras 4.8 e 4.9 estão plotados os gráficos sinal *versus* temperatura da análise de TPD de amônia para as zeólitas sintetizadas e comerciais, respectivamente. Os picos se referem à dessorção de amônia na superfície do catalisador, sendo o primeiro pico, em torno de 250 °C, referente aos sítios ácidos de Bronsted e Lewis fracos, e o segundo, em torno de 500 °C, referente aos sítios ácidos de Lewis fortes.

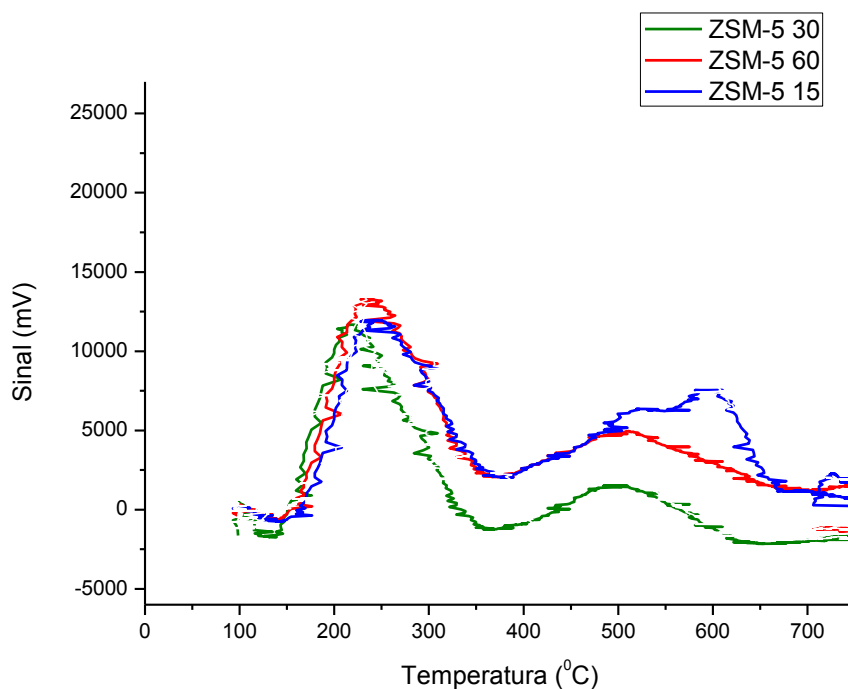
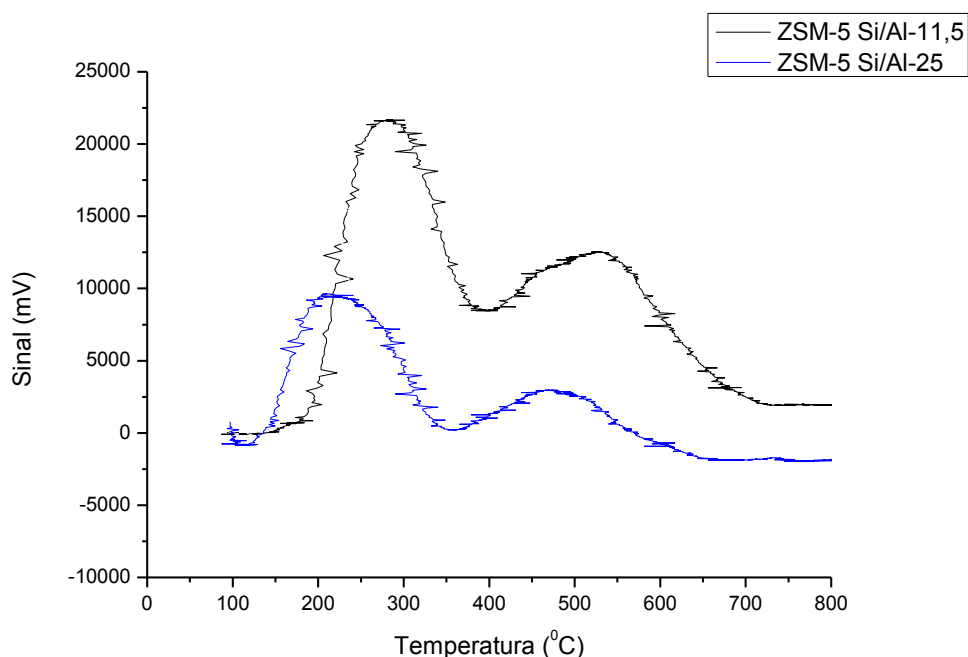


Figura 4.8 – Perfis de TPD-NH<sub>3</sub> das zeólitas sintetizadas.





**Figura 4.9** – Perfis de TPD-NH<sub>3</sub> das zeólitas comerciais.

A quantidade de sítios ácidos está relacionada com a área total dos picos, enquanto a força é proporcional à temperatura na qual ocorre a dessorção de amônia.

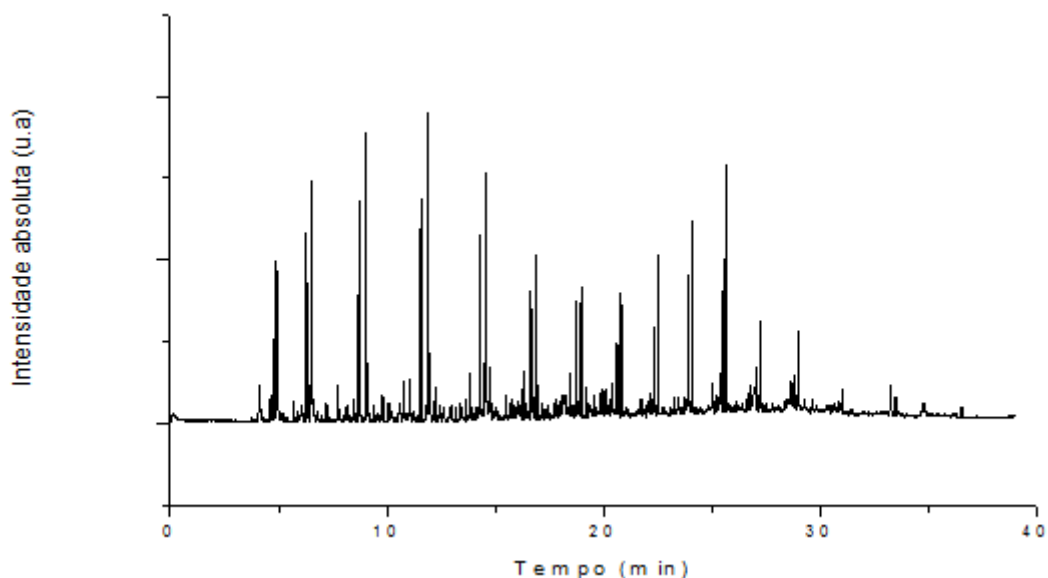
Para as amostras sintetizadas (Figura 4.8), pode-se observar que a quantidade e a força dos sítios ácidos variam muito pouco com a razão Si/Al. Apenas a amostra com razão Si/Al igual a 15 apresentou sítios mais fortes, referentes a amônia adsorvida a temperaturas maiores que 500 °C. Já nas amostras comerciais (Figura 4.9) observa-se uma variação significativa da quantidade de sítios e a razão Si/Al. Como esperado, quanto maior a quantidade de alumínio maior a quantidade de sítios ácidos (Si/Al=11,5). Para essa mesma zeólita, também se observou uma maior força ácida devido às maiores temperaturas de dessorção.

Comparando as zeólitas sintetizadas e comerciais com razão Si/Al próximas, pode-se notar que para as amostras ZSM-5/30 e ZSM-5/25 não há

grande variação na força dos sítios, já para as amostra ZSM-5/15 e ZSM-5/11,5, observa-se uma maior força dos sítios ácidos para amostra comercial.

#### 4.4 - Análises dos Produtos dos Testes Catalíticos com o Bio-óleo

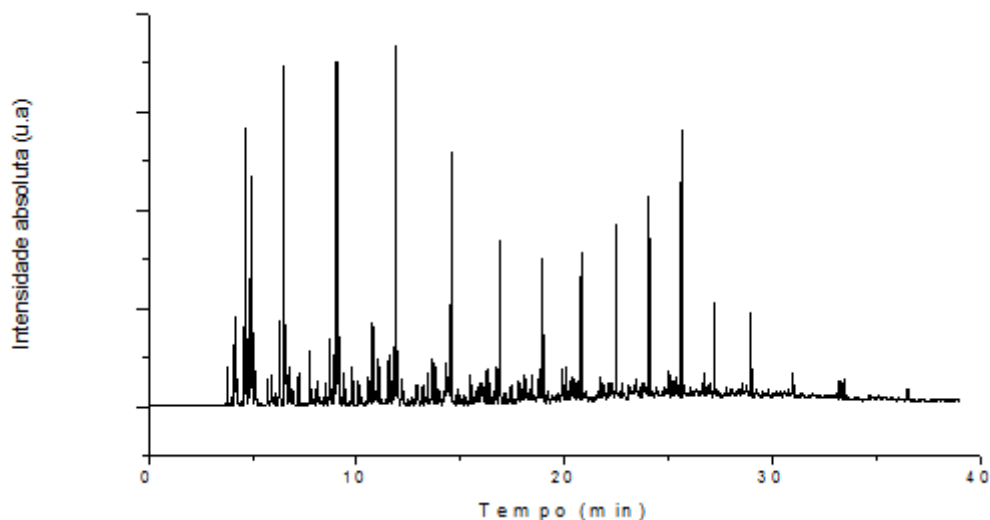
As Figuras 4.10 a 4.21 apresentam os cromatogramas dos produtos obtidos nas reações realizadas em diferentes temperaturas. A observação dos cromatogramas das amostras de bio-óleo mostra que todos possuem um grande número de picos indicando a presença de uma variedade muito grande de substâncias, sendo possível observar a predominância dos picos dos alcanos saturados nas temperaturas de 350°C e principalmente quando da aplicação de catalisadores. Comparando as tabelas 4.5 a 4.17 é possível notar que a composição do bio-óleo é praticamente a mesma em todas as reações variando somente a concentração relativa entre os componentes presentes.



**Figura 4.10** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 150 °C sem catalisador.

**Tabela 4.5-** Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações realizadas em triplicata a 150 °C na ausência de catalisador e suas respectivas concentrações relativas.

| Amostra 1 (150 °C)                 |             | Amostra 1-A (150 °C)               |            | Amostra 1-B (150 °C)               |             |
|------------------------------------|-------------|------------------------------------|------------|------------------------------------|-------------|
| Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome       | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        |
| 3                                  | Tridecano   | 4                                  | Octano     | 3                                  | Heptano     |
| 3                                  | Pentadecano | 4                                  | Heptano    | 3                                  | Pentadecano |
| 3                                  | Heptano     | 3                                  | Hexadecano | 3                                  | Octano      |
| 3                                  | Octano      | 3                                  | Hexano     | 2                                  | Hexano      |
| 2                                  | Hexano      | 3                                  | Nonano     | 2                                  | Hepteno     |
| 2                                  | Tetradecano | 3                                  | Hepteno    | 2                                  | Nonano      |
| 2                                  | Hepteno     | 3                                  | Octeno     | 2                                  | Octeno      |
| 2                                  | 2-propanona | 2                                  | Hexadecano | 2                                  | Noneno      |
| 2                                  | Octeno      | 2                                  | Noneno     | 2                                  | Tetradecano |
| 2                                  | Hexeno      | 2                                  | Hexeno     | 2                                  | Hexeno      |
| 2                                  | Nonano      | 2                                  | Decano     | 2                                  | Decano      |
| 2                                  | Deceno      | 2                                  | Undecano   | 2                                  | Tridecano   |
| 2                                  | Pentadeceno | 2                                  | Tridecano  | 2                                  | Undecano    |
| 2                                  | Trideceno   | 2                                  | Pentano    | 1                                  | Heptadecano |
| 2                                  | Tetradeceno | 2                                  | Dodecano   | 1                                  | Pentano     |
| 2                                  | Dodecano    | 2                                  | Hexadeceno | 1                                  | Pentadeceno |
| 2                                  | Undecano    | 2                                  | Hexadeceno | 1                                  | Tetradeceno |
| 1                                  | Decano      | 2                                  | Trideceno  | 1                                  | Dodecano    |
| 1                                  | Pentano     | 1                                  | Deceno     | 1                                  | Deceno      |
| 1                                  | Dodeceno    | 1                                  | Undeceno   | 1                                  | Hexadecano  |

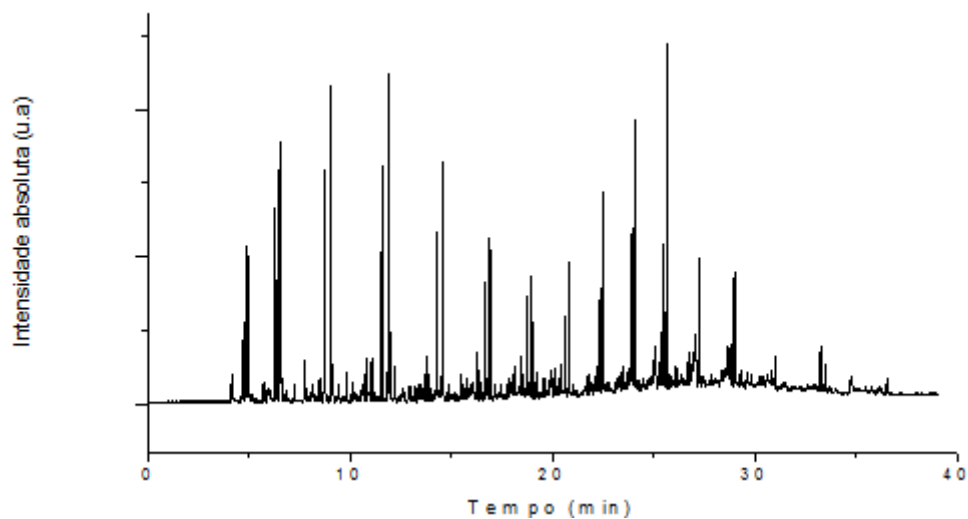


**Figura 4.11** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 250 °C sem catalisador.

**Tabela 4.6-** Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações realizadas em triplicata a 250 °C na ausência de catalisador e suas respectivas concentrações relativas.

| Amostra 2 (150 °C)                 |             | Amostra 2-A (150 °C)               |             | Amostra 2-B (150 °C)               |             |
|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|
| Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        |
| 3                                  | Propanona   | 3                                  | Pentadecano | 4                                  | Heptano     |
| 3                                  | Heptano     | 3                                  | Heptano     | 4                                  | Octano      |
| 3                                  | Pentadecano | 3                                  | Octano      | 3                                  | Hexano      |
| 3                                  | Octano      | 3                                  | Tridecano   | 3                                  | Pentadecano |
| 2                                  | Hexano      | 3                                  | Hexano      | 2                                  | Propanona   |
| 2                                  | Tridecano   | 3                                  | Tetradecano | 2                                  | Nonano      |
| 2                                  | Hepteno     | 2                                  | Nonano      | 2                                  | Pentano     |
| 2                                  | Octeno      | 2                                  | Dodecano    | 2                                  | Tetradecano |
| 2                                  | Tetradecano | 2                                  | Hepteno     | 2                                  | Tridecano   |
| 2                                  | Nonano      | 2                                  | Decano      | 2                                  | Dodecano    |

|   |             |   |             |   |                  |
|---|-------------|---|-------------|---|------------------|
| 2 | Hexeno      | 2 | Undecano    | 2 | Decano           |
| 2 | Deceno      | 2 | Hexeno      | 1 | Undecano         |
| 2 | Tetradeceno | 2 | Octeno      | 1 | Heptadecano      |
| 2 | Trideceno   | 1 | Pentano     | 1 | Hexadecano       |
| 2 | Pentadeceno | 1 | Propanona   | 1 | Hexeno           |
| 1 | Undecano    | 1 | Deceno      | 1 | Não identificado |
| 1 | Decano      | 1 | Pentadeceno | 1 | Não identificado |
| 1 | Dodecano    | 1 | Heptadecano | 1 | Noneno           |
| 1 | Pentano     | 1 | Trideceno   | 1 | Hepteno          |

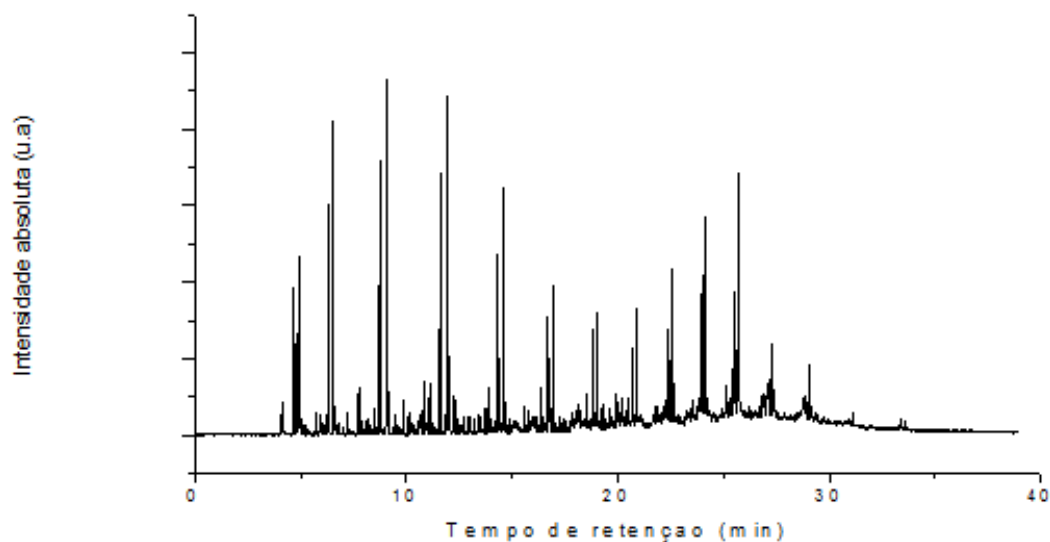


**Figura 4.12** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C sem catalisador.

**Tabela 4.7-** Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em triplicata a 350 °C na ausência de catalisador e suas respectivas concentrações relativas.

| Amostra 3 (350 °C)                 |             | Amostra 3-A (350 °C)               |                | Amostra 3-B (350 °C)               |             |
|------------------------------------|-------------|------------------------------------|----------------|------------------------------------|-------------|
| Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome           | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        |
| 3                                  | Pentadecano | 3                                  | Pentadecano    | 3                                  | Heptano     |
| 3                                  | Tridecano   | 3                                  | Octano         | 3                                  | Octano      |
| 3                                  | Heptano     | 3                                  | Heptano        | 3                                  | Pentadecano |
| 2                                  | Octano      | 3                                  | Tridecano      | 3                                  | Tridecano   |
| 2                                  | Tetradecano | 2                                  | Hexadecano     | 3                                  | Hexano      |
| 2                                  | Hexano      | 2                                  | Tetradecano    | 2                                  | Nonano      |
| 2                                  | Hepteno     | 2                                  | Nonano         | 2                                  | Tetradecano |
| 2                                  | Octeno      | 2                                  | Dodecano       | 2                                  | Hepteno     |
| 2                                  | Nonano      | 2                                  | Decano         | 2                                  | Hexeno      |
| 2                                  | Heptadecano | 2                                  | Undecano       | 2                                  | Propanona   |
| 2                                  | Hexeno      | 2                                  | Pentano        | 2                                  | Octeno      |
| 1                                  | Noneno      | 2                                  | Propanona      | 2                                  | Decano      |
| 1                                  | Pentadeceno | 1                                  | Hexadecano     | 2                                  | Pentano     |
| 1                                  | Tetradeceno | 1                                  | Heptadecano    | 2                                  | Heptadecano |
| 1                                  | Hexadecano  | 1                                  | Hexeno         | 1                                  | Undecano    |
| 1                                  | Pentano     | 1                                  | Hepteno        | 1                                  | Deceno      |
| 1                                  | Decano      | 1                                  | Mist. Complexa | 1                                  | Dodecano    |
| 1                                  | Dodecano    | 1                                  | Mist. Complexa | 1                                  | Hexadecano  |
| 1                                  | Undecano    | 1                                  | Mist. Complexa | 1                                  | Penteno     |

|   |           |   |                |   |          |
|---|-----------|---|----------------|---|----------|
| 1 | Trideceno | 1 | Mist. Complexa | 1 | 2-octeno |
|---|-----------|---|----------------|---|----------|

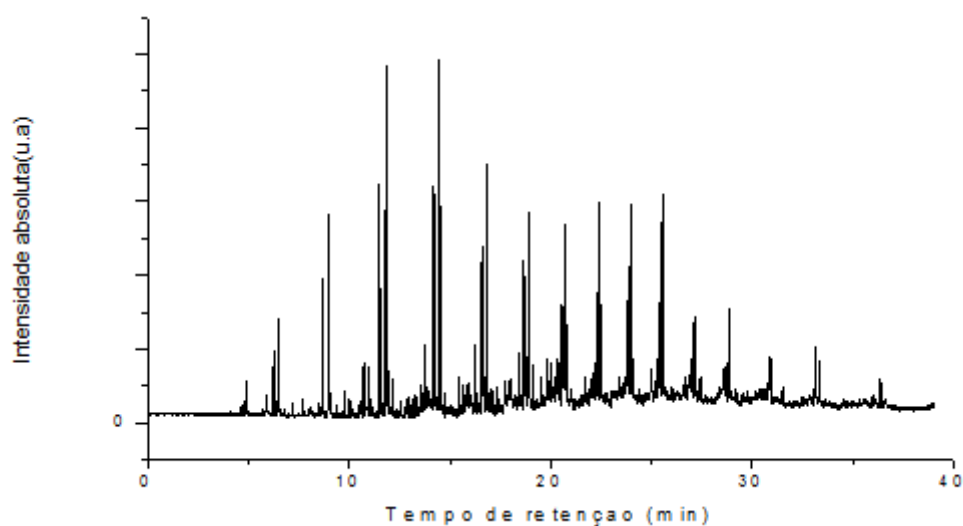


**Figura 4.13** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 150 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-11,5.

**Tabela 4.8-** Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações realizadas em triplicata a 150 °C na presença do catalisador comercial ZSM-5 de razão Si/Al 11,5 e suas respectivas concentrações relativas.

| Amostra 4 (150 °C)                 |             | Amostra 4-A (150 °C)               |             | Amostra 4-B (150 °C)               |             |
|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|
| Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        |
| 3                                  | Pentadecano | 3                                  | Pentadecano | 4                                  | Pentadecano |
| 3                                  | Heptano     | 3                                  | Heptano     | 2                                  | Heptano     |
| 2                                  | Octano      | 2                                  | Octano      | 2                                  | Octano      |
| 2                                  | Hexano      | 2                                  | Hexano      | 2                                  | Tetradecano |
| 2                                  | Tridecano   | 2                                  | Tetradecano | 2                                  | Hexano      |
| 2                                  | Tetradecano | 2                                  | Tridecano   | 2                                  | Heptadecano |
| 2                                  | Hepteno     | 2                                  | Hepteno     | 2                                  | Hepteno     |

|   |             |   |                   |   |             |
|---|-------------|---|-------------------|---|-------------|
| 2 | Octeno      | 2 | Octeno            | 2 | Pentadeceno |
| 2 | Tetradeceno | 2 | Tetradeceno       | 2 | Nonano      |
| 2 | Hexeno      | 2 | Hexeno            | 2 | Octeno      |
| 2 | Nonano      | 2 | Nonano            | 2 | Tridecano   |
| 2 | Pentadeceno | 2 | Pentadeceno       | 2 | Tetradeceno |
| 2 | Trideceno   | 2 | Noneno            | 2 | Noneno      |
| 2 | Noneno      | 2 | Trideceno         | 2 | Hexadecano  |
| 2 | Dodecano    | 1 | Undecano          | 2 | Hexeno      |
| 1 | Undecano    | 1 | Dodecano          | 1 | Decano      |
| 1 | Decano      | 1 | Decano            | 1 | Trideceno   |
| 1 | Propanona   | 1 | Pentano           | 1 | Undecano    |
| 1 | Pentano     | 1 | Heptadecano       | 1 | Dodecano    |
| 1 | Dodeceno    | 1 | Mist.<br>Complexa | 1 | Propanona   |



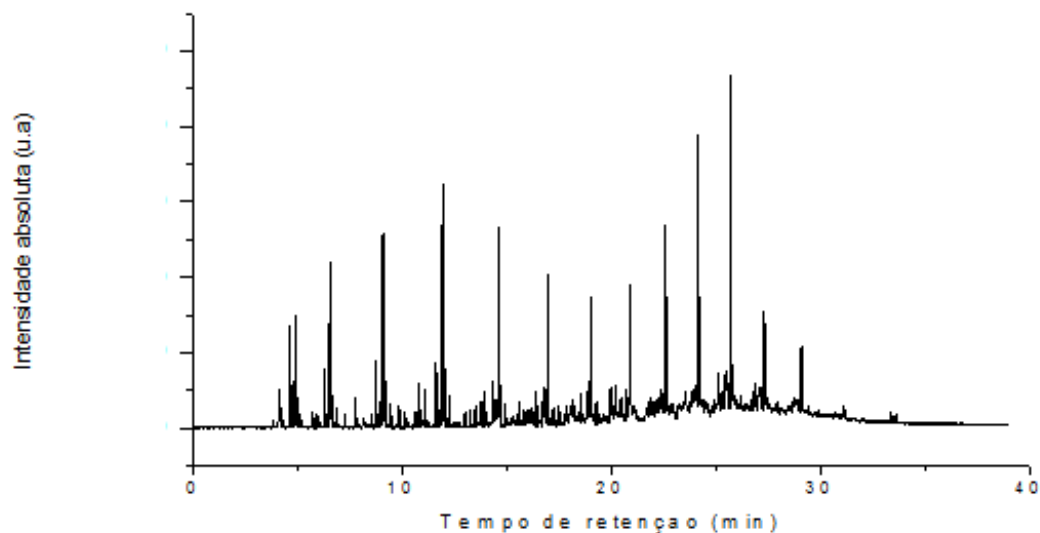
**Figura 4.14** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 250 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-11,5.



**Tabela 4.9-** Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações realizadas em triplicata a 250 °C na presença do catalisador comercial ZSM-5 de razão Si/Al 11,5 e suas respectivas concentrações relativas.

| Amostra 5 (250 °C)                 |                | Amostra 5-A (250 °C)               |                  | Amostra 5-B (250 °C)               |             |
|------------------------------------|----------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|-------------|
| Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome           | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome             | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        |
| 3                                  | Pentadecano    | 2                                  | Tetradeceno      | 3                                  | Heptano     |
| 3                                  | Tetradecano    | 2                                  | Octano           | 3                                  | Pentadecano |
| 3                                  | Heptano        | 2                                  | Noneno           | 3                                  | Octano      |
| 2                                  | Octano         | 2                                  | Dodecano         | 3                                  | Hexano      |
| 2                                  | Tridecano      | 2                                  | Pentadecano      | 2                                  | Hepteno     |
| 2                                  | Hexano         | 2                                  | Undecano         | 2                                  | Octeno      |
| 2                                  | Hepteno        | 2                                  | Nonano           | 2                                  | Tetradecano |
| 2                                  | Tetradeceno    | 2                                  | Decano           | 2                                  | Nonano      |
| 2                                  | Octeno         | 2                                  | Tridecano        | 2                                  | Hexeno      |
| 2                                  | Nonano         | 2                                  | Tetradecano      | 2                                  | Tridecano   |
| 2                                  | Pentadeceno    | 2                                  | Octeno           | 2                                  | Noneno      |
| 2                                  | Hexeno         | 1                                  | Trideceno        | 1                                  | Heptadecano |
| 1                                  | Dodecano       | 1                                  | Deceno           | 1                                  | Decano      |
| 1                                  | Trideceno      | 1                                  | Heptano          | 1                                  | Undecano    |
| 1                                  | Noneno         | 1                                  | Penteno          | 1                                  | Pentadeceno |
| 1                                  | Undecano       | 1                                  | Undeceno         | 1                                  | Pentano     |
| 1                                  | Decano         | 1                                  | Heptadecano      | 1                                  | Tetradeceno |
| 1                                  | Propanona      | 1                                  | Dodeceno         | 1                                  | Dodecano    |
| 1                                  | Mist. Complexa | 1                                  | Não identificado | 1                                  | Propanona   |

|   |             |   |            |   |            |
|---|-------------|---|------------|---|------------|
| 1 | Heptadecano | 1 | Hexadecano | 1 | Hexadecano |
|---|-------------|---|------------|---|------------|

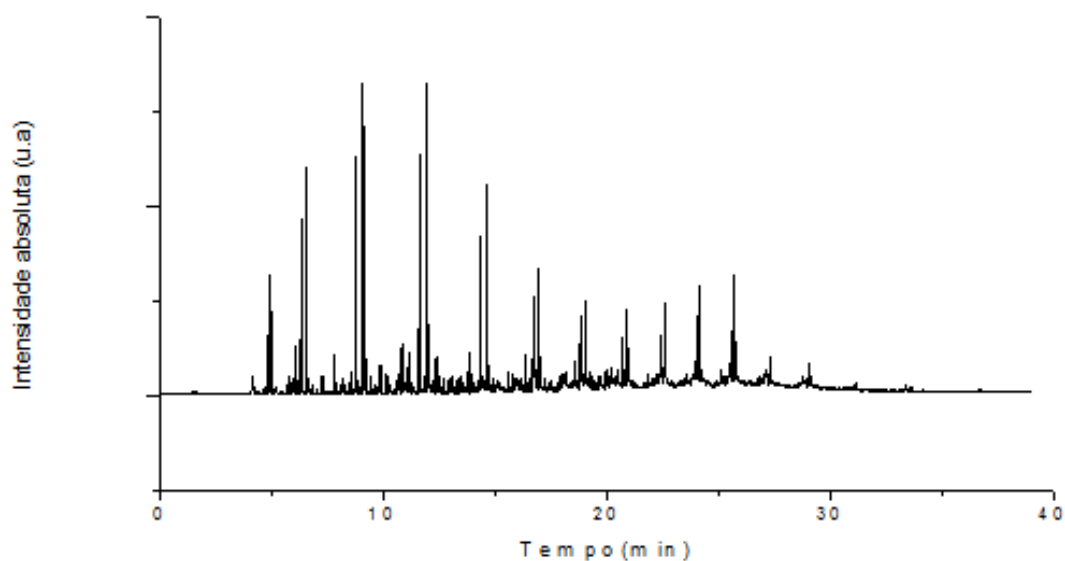


**Figura 4.15** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-11,5.

**Tabela 4.10-** Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações realizadas em triplicata a 350 °C na presença do catalisador comercial ZSM-5 de razão Si/Al 11,5 e suas respectivas concentrações relativas.

| Amostra 6 (350 °C)                 |             | Amostra 6-A (350 °C)               |             | Amostra 6-B (350 °C)               |             |
|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|
| Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        |
| 4                                  | Pentadecano | 6                                  | Pentadecano | 4                                  | Pentadecano |
| 3                                  | Tetradecano | 4                                  | Tetradecano | 3                                  | Tetradecano |
| 3                                  | Tridecano   | 3                                  | Tridecano   | 3                                  | Tridecano   |
| 2                                  | Octano      | 2                                  | Octano      | 2                                  | Pentadeceno |
| 2                                  | Dodecano    | 2                                  | Heptadecano | 2                                  | Heptadecano |
| 2                                  | Heptano     | 2                                  | Nonano      | 2                                  | Tetradeceno |

|   |                |   |                  |   |                |
|---|----------------|---|------------------|---|----------------|
| 2 | Nonano         | 2 | Hexadecano       | 2 | Hexadecano     |
| 2 | Decano         | 2 | Decano           | 2 | Trideceno      |
| 2 | Undecano       | 2 | Dodecano         | 2 | Dodecano       |
| 2 | Hexadecano     | 2 | Undecano         | 2 | Octano         |
| 2 | Hexano         | 1 | Heptano          | 2 | Undecano       |
| 2 | Heptadecano    | 1 | Mistura complexa | 2 | Nonano         |
| 1 | Tetradeceno    | 1 | Não identificado | 1 | Decano         |
| 1 | Mist. Complexa | 1 | Não identificado | 1 | Mist. Complexa |
| 1 | Pentadeceno    | 1 | Mistura complexa | 1 | Mist. Complexa |
| 1 | Mist. Complexa | 1 | Mistura complexa | 1 | Noneno         |
| 1 | Pentano        | 1 | Mistura complexa | 1 | Heptadeceno    |
| 1 | Mist. Complexa | 1 | Não identificado | 1 | Heptano        |
| 1 | Mist. Complexa | 1 | Mistura complexa | 1 | Mist. Complexa |

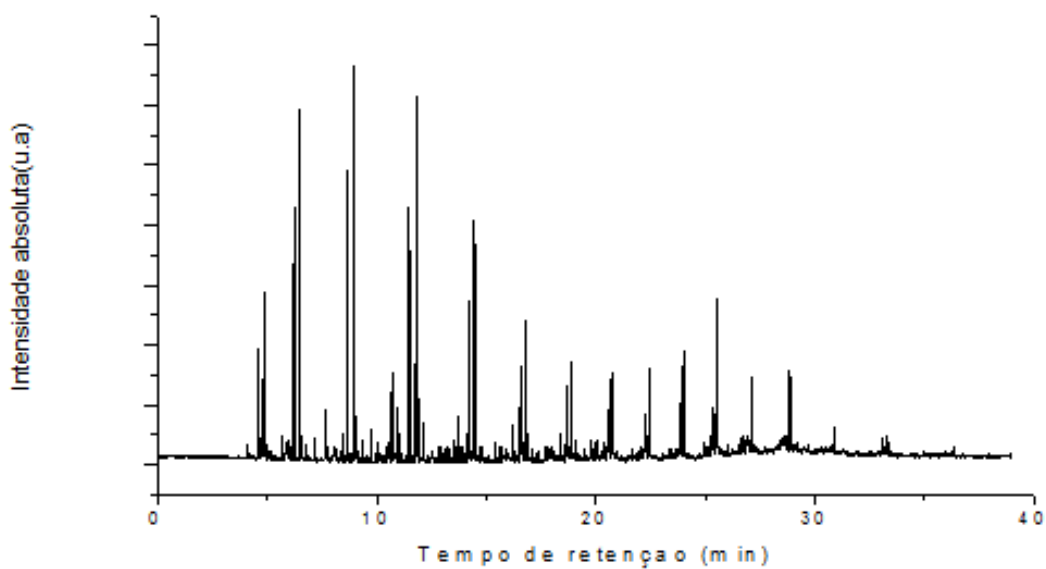


**Figura 4.16** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 150 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-25.

**Tabela 4.11-** Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em triplicata a 150 °C na presença do catalisador comercial ZSM-5 de razão Si/Al 25 e suas respectivas concentrações relativas.

| Amostra 7 (150 °C)                 |             | Amostra 7-A (150 °C)               |             | Amostra 7-B (150 °C)               |             |
|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|
| Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        |
| 5                                  | Octano      | 3                                  | Heptano     | 3                                  | Heptano     |
| 4                                  | Pentadecano | 3                                  | Octano      | 3                                  | Octano      |
| 4                                  | Nonano      | 3                                  | Hexano      | 2                                  | Hepteno     |
| 4                                  | Heptano     | 2                                  | Pentadecano | 2                                  | Hexano      |
| 4                                  | Octeno      | 2                                  | Hepteno     | 2                                  | Octeno      |
| 3                                  | Tetradecano | 2                                  | Octeno      | 2                                  | Nonano      |
| 3                                  | Noneno      | 2                                  | Tetradecano | 2                                  | Noneno      |
| 3                                  | Undecano    | 2                                  | Tridecano   | 2                                  | Pentadecano |
| 3                                  | Tridecano   | 2                                  | Noneno      | 2                                  | Tetradecano |

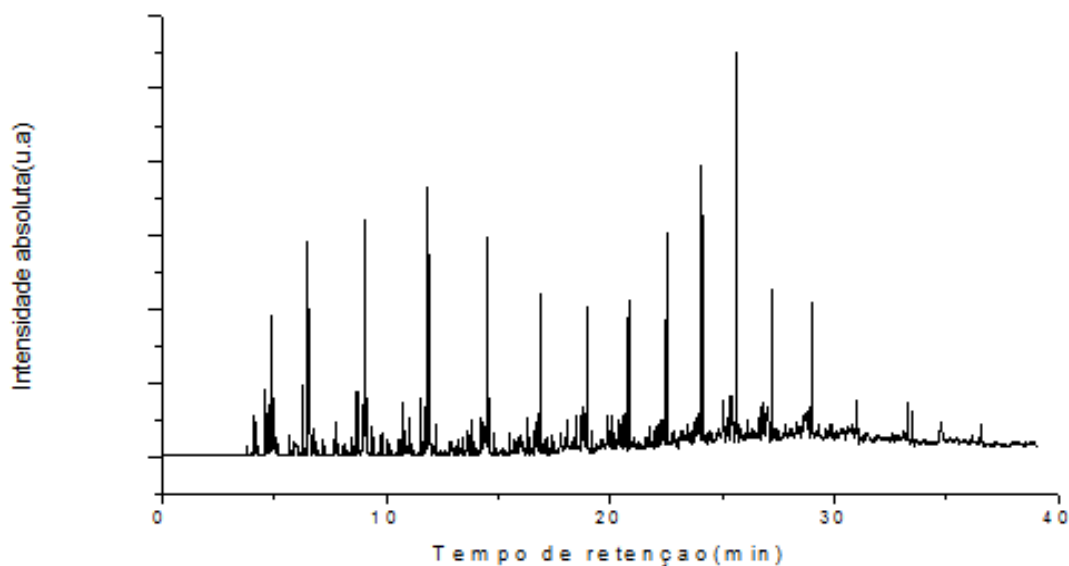
|   |             |   |             |   |             |
|---|-------------|---|-------------|---|-------------|
| 3 | Decano      | 2 | Hexeno      | 2 | Tridecano   |
| 3 | Hepteno     | 2 | Nonano      | 2 | Hexeno      |
| 3 | Dodecano    | 2 | Dodecano    | 2 | Dodecano    |
| 3 | Pentadeceno | 2 | Decano      | 2 | Decano      |
| 2 | Tetradeceno | 2 | Undecano    | 2 | Undecano    |
| 2 | Undeceno    | 2 | Tetradeceno | 2 | Deceno      |
| 2 | Deceno      | 2 | Trideceno   | 2 | Trideceno   |
| 2 | Trideceno   | 2 | Pentano     | 1 | Tetradeceno |
| 2 | Dodeceno    | 1 | Pentadeceno | 1 | Dodeceno    |
| 2 | Hexano      | 1 | Deceno      | 1 | Pentadeceno |
| 1 | Hexadecano  | 1 | Dodeceno    | 1 | Pentano     |



**Figura 4.17** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 250 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-25.

**Tabela 4.12-** Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em triplicata a 250 °C na presença do catalisador comercial ZSM-5 de razão Si/Al 25 e suas respectivas concentrações relativas.

| Amostra 8 (250 °C)                 |             | Amostra 8-A (250 °C)               |             | Amostra 8-B (250 °C)               |                |
|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|----------------|
| Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome           |
| 3                                  | Heptano     | 4                                  | Heptano     | 3                                  | Hexano         |
| 3                                  | Pentadecano | 4                                  | Hexano      | 3                                  | Octano         |
| 3                                  | Octano      | 3                                  | Octano      | 2                                  | Pentadecano    |
| 2                                  | Hexano      | 3                                  | Hepteno     | 2                                  | Tridecano      |
| 2                                  | Hepteno     | 3                                  | Hexeno      | 2                                  | Heptano        |
| 2                                  | Tetradecano | 3                                  | Octeno      | 2                                  | Pentano        |
| 2                                  | Octeno      | 2                                  | Nonano      | 2                                  | Dodecano       |
| 2                                  | Tridecano   | 2                                  | Pentadecano | 2                                  | Tetradecano    |
| 2                                  | Nonano      | 2                                  | Noneno      | 2                                  | Nonano         |
| 2                                  | Hexeno      | 2                                  | Pentano     | 2                                  | Undecano       |
| 2                                  | Noneno      | 2                                  | Decano      | 1                                  | Decano         |
| 2                                  | Tetradeceno | 2                                  | Undecano    | 1                                  | Heptadecano    |
| 2                                  | Decano      | 2                                  | Heptadecano | 1                                  | Hexadecano     |
| 2                                  | Undecano    | 1                                  | Dodecano    | 1                                  | 1-hexeno       |
| 1                                  | Pentadeceno | 1                                  | Tetradecano | 1                                  | Mist. Complexa |
| 1                                  | Dodecano    | 1                                  | Tridecano   | 1                                  | Penteno        |
| 1                                  | Pentano     | 1                                  | Hexadecano  | 1                                  | 2-hexeno       |
| 1                                  | Trideceno   | 1                                  | Propanona   | 1                                  | Mist. Complexa |
| 1                                  | Heptadecano | 1                                  | Deceno      | 1                                  | 2-penteno      |



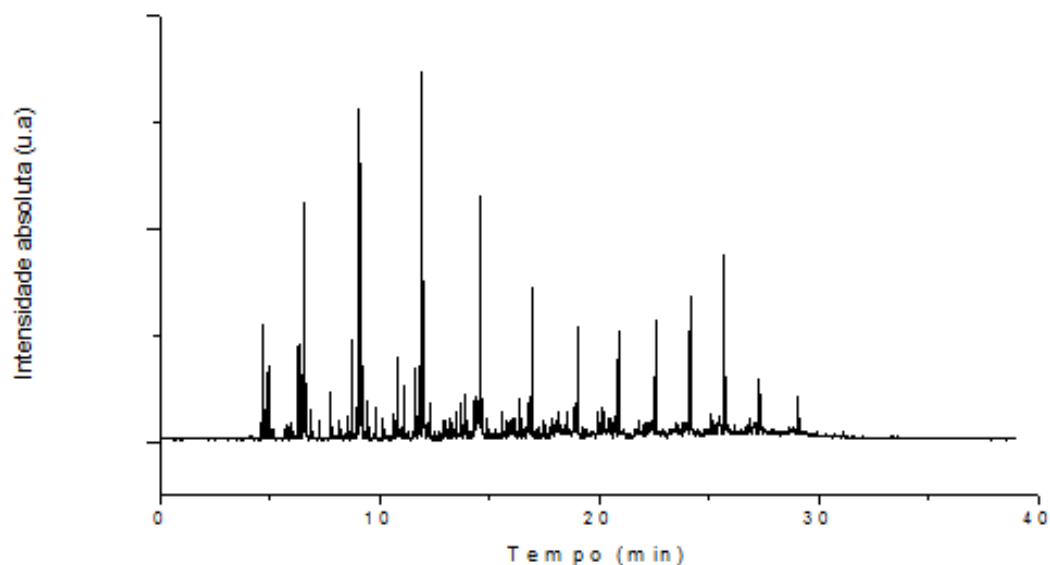
**Figura 4.18** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-25.

**Tabela 4.13-** Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em triplicata a 350 °C na presença do catalisador comercial ZSM-5 de razão Si/Al 25 e suas respectivas concentrações relativas.

| Amostra 9 (350 °C)                 |             | Amostra 9-A (350 °C)               |             | Amostra 9-B (350 °C)               |             |
|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|
| Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        |
| 5                                  | Pentadecano | 5                                  | Pentadecano | 4                                  | Pentadecano |
| 3                                  | Tridecano   | 3                                  | Tetradecano | 2                                  | Heptano     |
| 3                                  | Tetradecano | 3                                  | Octano      | 2                                  | Tetradecano |
| 2                                  | Octano      | 2                                  | Tridecano   | 2                                  | Octano      |
| 2                                  | Dodecano    | 2                                  | Nonano      | 2                                  | Hexano      |
| 2                                  | Heptano     | 2                                  | Heptano     | 2                                  | Tridecano   |
| 2                                  | Decano      | 2                                  | Dodecano    | 2                                  | Heptadecano |
| 2                                  | Undecano    | 2                                  | Undecano    | 2                                  | Hexadecano  |

|   |                   |   |             |   |                   |
|---|-------------------|---|-------------|---|-------------------|
| 2 | Nonano            | 2 | Heptadecano | 2 | Nonano            |
| 2 | Hexadecano        | 2 | Decano      | 1 | Mist.<br>Complexa |
| 1 | Hexano            | 2 | Hexadecano  | 1 | Decano            |
| 1 | Heptadecano       | 2 | Hexano      | 1 | Dodecano          |
| 1 | Mist.<br>Complexa | 1 | Pentano     | 1 | Undecano          |
| 1 | Mist.<br>Complexa | 1 | Noneno      | 1 | Pentano           |
| 1 | Mist.<br>Complexa | 1 | Hepteno     | 1 | Mist.<br>Complexa |
| 1 | Mist.<br>Complexa | 1 | Hexeno      | 1 | Mist.<br>Complexa |
| 1 | Pentano           | 1 | Octeno      | 1 | Mist.<br>Complexa |
| 1 | Mist.<br>Complexa | 1 | Heptadeceno | 1 | Mist.<br>Complexa |
| 1 | Mist.<br>Complexa | 1 | Undeceno    | 1 | Mist.<br>Complexa |



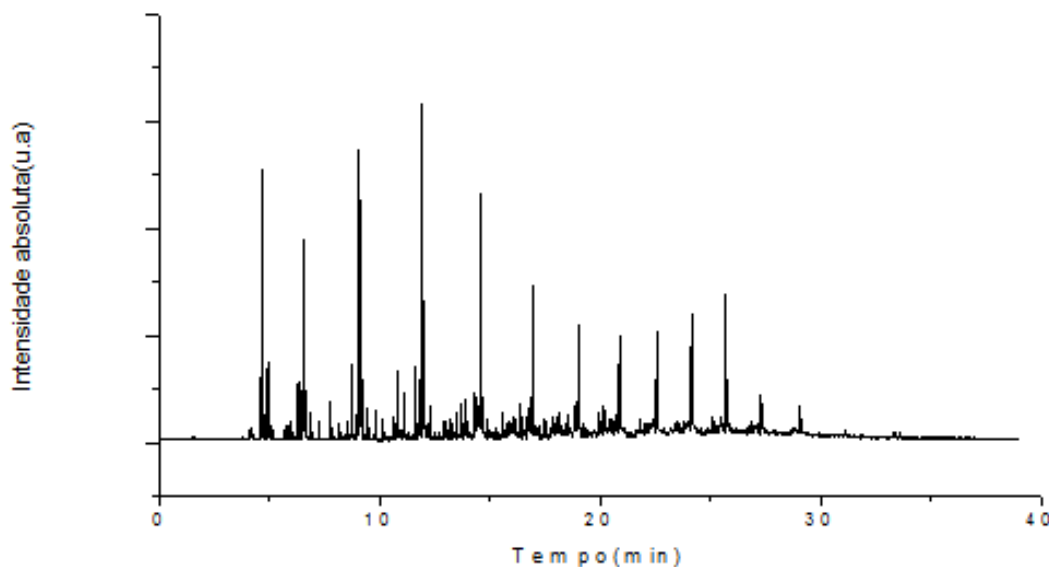


**Figura 4.19** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com o catalisador nanocristalino sintetizado ZSM-5 Si/Al-15.

**Tabela 4.14-** Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em duplicata a 350 °C na presença do catalisador sintetizado ZSM-5 de razão Si/Al 15 e suas respectivas concentrações relativas.

| Amostra 10 (350 °C)                |             | Amostra 10-A (350 °C)              |             |
|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|
| Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        |
| 4                                  | Octano      | 5                                  | Heptano     |
| 4                                  | Tetradecano | 5                                  | Octano      |
| 3                                  | Heptano     | 3                                  | Hexano      |
| 3                                  | Nonano      | 3                                  | Pentadecano |
| 3                                  | Pentadecano | 3                                  | Nonano      |
| 3                                  | Decano      | 2                                  | Decano      |
| 3                                  | Tridecano   | 2                                  | Tetradecano |
| 2                                  | Undecano    | 2                                  | Tridecano   |
| 2                                  | Dodecano    | 2                                  | Dodecano    |

|   |                   |   |                     |
|---|-------------------|---|---------------------|
| 2 | Hexano            | 2 | Undecano            |
| 1 | 2-octeno          | 1 | Propanona           |
| 1 | Mist.<br>Complexo | 1 | Hepteno             |
| 1 | Hexadecano        | 1 | Hexeno              |
| 1 | Mist.<br>Complexo | 1 | Mist.<br>Complexa   |
| 1 | Hexano            | 1 | Hexadecano          |
| 1 | Mist.<br>Complexo | 1 | Não<br>identificado |
| 1 | Mist.<br>Complexo | 1 | 2-octeno            |
| 1 | 4-octeno          | 1 | Heptadecano         |
| 1 | 1-octeno          | 1 | Mist.<br>Complexa   |
| 1 | Mist.<br>Complexo | 1 | 4-octeno            |

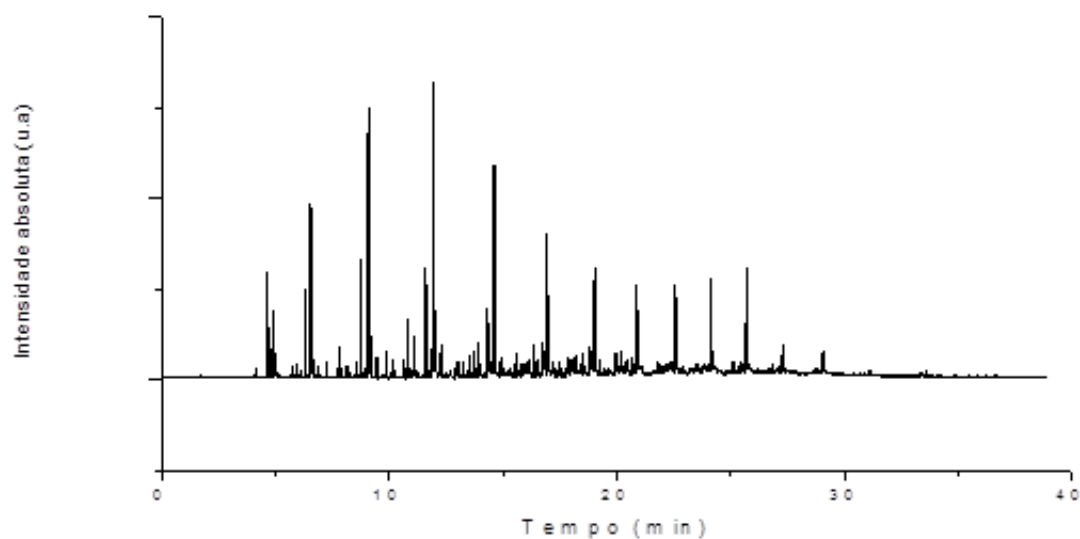


**Figura 4.20** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com o catalisador nanocristalino sintetizado ZSM-5 Si/Al-30.

**Tabela 4.15-** Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em duplicata a 350 °C na presença do catalisador sintetizado ZSM-5 de razão Si/Al 30 e suas respectivas concentrações relativas.

| Amostra 11 (350 °C)                |             | Amostra 11-A (350 °C)              |             |
|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|
| Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome        |
| 4                                  | Octano      | 4                                  | Octano      |
| 4                                  | Heptano     | 4                                  | Heptano     |
| 3                                  | Propanona   | 4                                  | Propanona   |
| 3                                  | Nonano      | 3                                  | Pentadecano |
| 3                                  | Pentadecano | 3                                  | Hexano      |
| 2                                  | Decano      | 3                                  | Nonano      |
| 2                                  | Hexano      | 2                                  | Tetradecano |
| 2                                  | Tridecano   | 2                                  | Decano      |

|   |                  |   |                  |
|---|------------------|---|------------------|
| 2 | Undecano         | 2 | Tridecano        |
| 2 | Tetradecano      | 2 | Undecano         |
| 2 | Dodecano         | 2 | Dodecano         |
| 1 | Mist. Complexa   | 1 | Mist. Complexa   |
| 1 | 2-octeno         | 1 | Pentano          |
| 1 | 1-octeno         | 1 | Hexadecano       |
| 1 | Heptadecano      | 1 | Hepteno          |
| 1 | Hepteno          | 1 | Não identificado |
| 1 | Hexadecano       | 1 | Heptadecano      |
| 1 | Pentano          | 1 | 1-octeno         |
| 1 | Mist. Complexa   | 1 | 2-octeno         |
| 1 | Não identificado | 1 | Hexeno           |

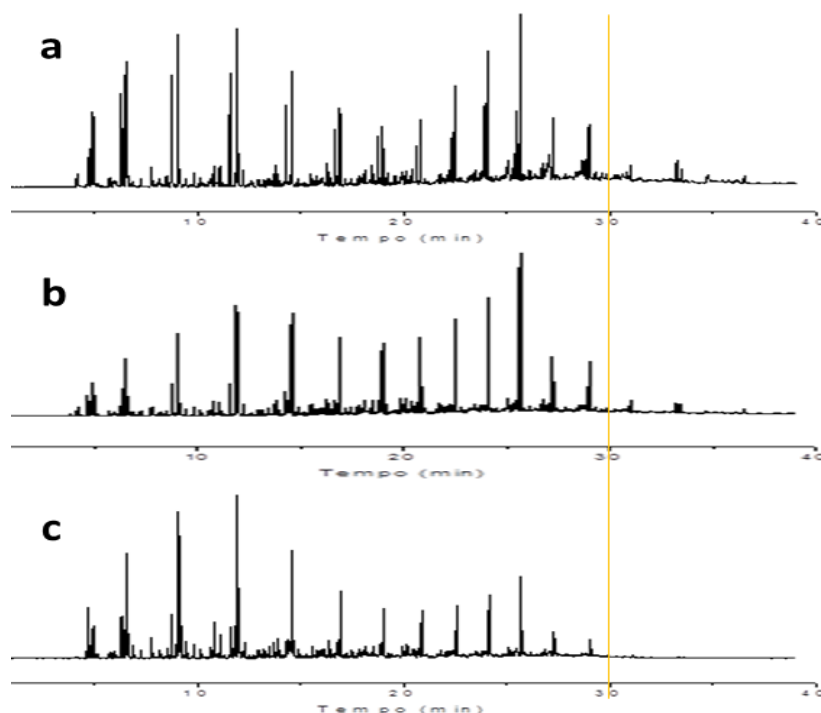


**Figura 4.21** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com o catalisador nanocristalino sintetizado ZSM-5 Si/Al-60.

**Tabela 4.16-** Identificação dos principais picos presentes nos produtos das reações em duplicata a 350 °C na presença do catalisador sintetizado ZSM-5 de razão Si/Al 60 e suas respectivas concentrações relativas.

| Amostra 12 (350 °C)                |                  | Amostra 12-A (350 °C)              |                  |
|------------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------|
| Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome             | Concentração Relativa ( $\cong$ %) | Nome             |
| 4                                  | Octano           | 4                                  | Heptano          |
| 4                                  | Heptano          | 4                                  | Octano           |
| 3                                  | Nonano           | 4                                  | Tridecano        |
| 3                                  | Hexano           | 3                                  | Nonano           |
| 2                                  | Decano           | 3                                  | Hexano           |
| 2                                  | Tridecano        | 3                                  | Pentadecano      |
| 2                                  | Pentadecano      | 2                                  | Decano           |
| 2                                  | Undecano         | 2                                  | Dodecano         |
| 2                                  | Dodecano         | 2                                  | Propanona        |
| 2                                  | Tetradecano      | 2                                  | Undecano         |
| 2                                  | Hepteno          | 2                                  | Tetradecano      |
| 2                                  | Mist. Complexa   | 2                                  | Hepteno          |
| 2                                  | Propanona        | 2                                  | Hexeno           |
| 2                                  | 1-octeno         | 2                                  | Mist. Complexa   |
| 1                                  | Hexeno           | 2                                  | 1-octeno         |
| 1                                  | 2-octeno         | 1                                  | Pentano          |
| 1                                  | Pentano          | 1                                  | 2-octeno         |
| 1                                  | Heptadecano      | 1                                  | Hexadecano       |
| 1                                  | Não identificado | 1                                  | Heptadecano      |
| 1                                  | Hexadecano       | 1                                  | Não identificado |

É possível observar que quando se utilizam catalisadores nanocristalinos, o número de picos de alta concentração relativa diminui em relação aos produtos obtidos em reações com catalisadores ZSM-5 comerciais e sem catalisadores o que dificulta a identificação de muitos picos. Além disso, nas reações que utilizaram catalisadores nanocristalinos não se observam picos após o tempo de retenção de 30 minutos, o que é de interesse.



**Figura 4.22** – Comparação entre os cromatogramas das reações realizadas a 350 °C, a linha laranja destaca o tempo de retenção de 30 minutos. a) Sem catalisador b) catalisador comercial Si/Al-25 c) catalisador sintetizado nanocristalino Si/Al-30.

Apesar de a metodologia analítica não permitir uma análise quantitativa dos produtos das reações, uma análise qualitativa e baseada em suas concentrações relativas podem indicar algumas tendências na aplicação destes catalisadores, principalmente quando da aplicação de catalisadores nanocristalinos que aumentam expressivamente a fração mais leve até C<sub>12</sub>.

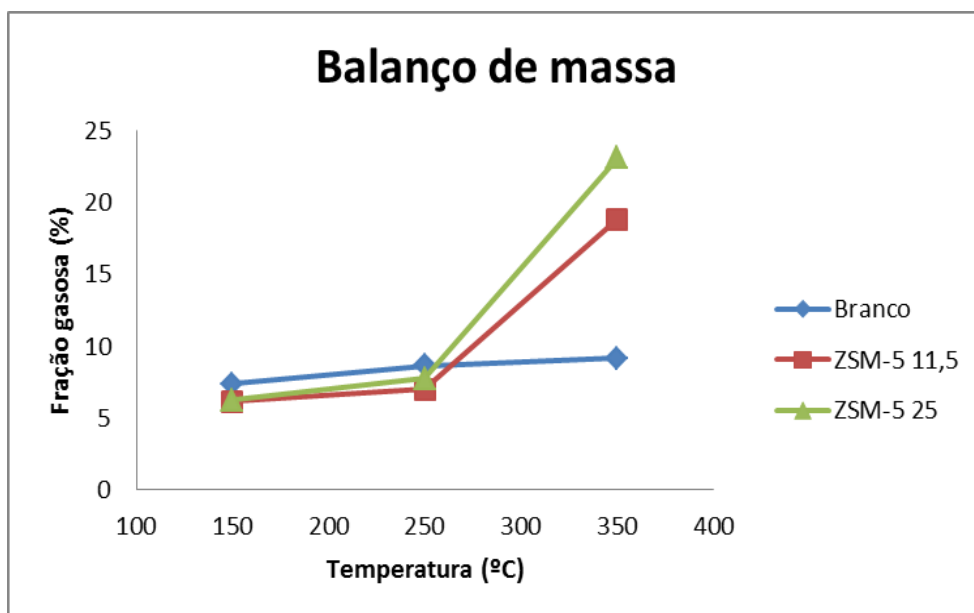
O bio-óleo anteriormente obtido no craqueamento térmico da borra do óleo de soja tinha uma distribuição (%) na faixa C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> em torno de 48 % de acordo com a análise de CG-EM. Após as reações com o bio-óleo, a

distribuição sofre apenas significativa diferença devido à presença do catalisador nas reações realizadas a 350 °C, como mostrado nos resultados da Tabela 4.5.

**Tabela 4.17-** Distribuição (%) dos produtos líquidos do craqueamento utilizando os catalisadores comerciais.

| Temperatura | Catalisador | Frações %                |                           |
|-------------|-------------|--------------------------|---------------------------|
|             |             | Leve(< C <sub>12</sub> ) | Pesado(>C <sub>12</sub> ) |
| 150         | BRANCO      | 53                       | 47                        |
|             | ZSM5-11,5   | 48                       | 52                        |
|             | ZSM-5-25    | 58                       | 42                        |
| 250         | BRANCO      | 56                       | 44                        |
|             | ZSM5-11,5   | 47                       | 53                        |
|             | ZSM-5-25    | 55                       | 45                        |
| 350         | BRANCO      | 49                       | 51                        |
|             | ZSM5-11,5   | 39                       | 61                        |
|             | ZSM-5-25    | 44                       | 56                        |

O balanço de massa das reações com os catalisadores comerciais, apresentado no gráfico da Figura 4.10, evidencia que o craqueamento ocorreu somente na temperatura de 350 °C, quando a perda de massa na forma principalmente de vapores praticamente duplica. Portanto devido à alta temperatura e a elevada acidez das zeólitas comerciais, observa-se um aumento na formação de produtos gasosos, que não é de interesse.



**Figura 4.23** – Percentagem em massa de produtos gasosos formados na reação de craqueamento a 150, 250 e 350 °C utilizando catalisadores comerciais.

As reações de craqueamento catalítico realizadas a 350 °C mostraram que os catalisadores ZSM-5 nanocristalinos sintetizados podem fornecer melhor rendimento em hidrocarbonetos leves ( $< C_{12}$ ) que os catalisadores comerciais (Tabela 4.6).

**Tabela 4.18-** Distribuição (%) dos produtos de craqueamento utilizando catalisadores sintetizados.

| <b>Catalisador</b> | <b>Fração Leve %<br/>(<math>&lt; C_{12}</math>)</b> | <b>Fração Pesada %<br/>(<math>&gt; C_{12}</math>)</b> |
|--------------------|---|---|
| Branco             | 51  | 49  |
| ZSM-5/15           | 65  | 35  |
| ZSM-5/30           | 64  | 36  |
| ZSM-5/60           | 62  | 38  |

Este resultado provavelmente se deve à menor dimensão dos seus cristais (MET) e conseqüentemente, ao aumento da área superficial externa que favoreceram o craqueamento de moléculas mais pesadas devido à maior acessibilidade dessas aos sítios ativos.



## **CONCLUSÕES**

Os resultados deste trabalho demonstraram que a utilização de catalisadores ZSM-5 para a produção de hidrocarbonetos leves a partir de reações de craqueamento de biomassa residual é promissora. A geração de tais produtos a partir de fontes renováveis é importante para a produção de biocombustíveis e insumos químicos especialmente devido ao interesse atual na produção de solventes ecológicos, como estabelecem os princípios da química verde.

A borra do óleo de soja utilizada neste estudo é um resíduo agroindustrial produzido em grande escala e sua composição, independente de sua origem, é rica em ácidos graxos o que é adequado para a produção de hidrocarbonetos em reações de craqueamento. A borra utilizada possui um teor de ácidos graxos totais de 36 % e o seu craqueamento térmico a 400 °C forneceu como produto uma mistura chamada de bio-óleo, que é composta por hidrocarbonetos e em menor quantidade compostos oxigenados.

O bio-óleo submetido a reações de decomposição térmica e catalítica apresentaram como produtos praticamente as mesmas moléculas, variando somente a concentração relativa de cada uma em função do catalisador e da temperatura utilizados. As zeólitas nanocristalinas (<100 nm) apresentaram melhor seletividade na obtenção de produtos mais leves (<C<sub>12</sub>) do que os catalisadores comerciais, sendo mais eficientes para a obtenção de hidrocarbonetos leves, como se pode observar ao analisar os cromatogramas e a concentração relativa dos componentes das amostras. Neste sentido, uma comparação entre os dados das análises cromatográficas e as propriedades dos catalisadores demonstrou que esta diferença está relacionada principalmente às suas distintas estruturas, pois catalisadores de acidez similares apresentaram variação significativa na distribuição dos produtos.

## **PERSPECTIVAS**

Com o prosseguimento da pesquisa espera-se melhorar ainda mais seletividade dos produtos obtidos. Poderão ser estudados catalisadores submetidos à troca iônica com metais em diferentes condições reacionais (temperatura, tempo e concentração do catalisador). Resultados ainda mais expressivos de seletividade serão obtidos quando problemas difusionais forem amenizados ao utilizar um reator de leito fixo em detrimento do sistema de batelada.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Chew, T. L.; Bathia, S.; *Bio. Tecn.* **2008**, *99*, 7911.
2. Santos, A. L. F.; Martins, D.U; Iha, O. K.; Ribeiro, R. A. M.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z.; *Bio. Tecn.* **2010**, *101*, 6157.
3. Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues. J. P.; Alves, M. B.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 768.
4. Vonghia, E.; Boocock, D. G. B.; Konar, S. K.; Leung, A.; *Energy Fuels* **1995**, *9*, 1090.
5. Idem, R.O.; Katikanemi, S.P.R.; Bakhshi, N.N.; *Fuel Process. Technol.* **1997**, *51*,101.
6. Yean- Sang, O.; Zakaria, R.; Mohamed, A. R.; Bhatia, S.; *Biomass Bioenergy* **2004**, *27*, 477.
7. Moretto, E.; Fett, R.; Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais, São Paulo, Varela, **1998**.
8. Dos Santos A. L. F.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, **2007**.
9. Da Fré N. C.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, **2009**.
10. Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M. M.; *Princípios de Bioquímica*, 3rd ed.; São Paulo: Sarvier, **2002**.
11. Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M. M.; *Princípios de Bioquímica*, 2nd ed.; São Paulo: Sarvier, **1995**.
12. Da Fré, N. C.; Marcílio, N. R.; Recuperação dos ácidos graxos da borra de neutralização proveniente das indústrias de óleo de soja e biodiesel. In: 2º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves - RS. Anais da 2ª FIEMA, **2010**.
13. De Faria, E. A.; Leles, M. I. G.; Ionashiro, M.; Zuppa, T. O.; Antoniose Filho, N. R.; Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. *Eclética Química (Araraquara)*, Brasil, **2002**, *27*, 111.
14. Rodrigues, J. P.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, **2011**.
15. Zaliha, O.; Chong, C.L.; Cheow, C.S., et al.; Crystallization properties of palma oil by fry fractionation. *Food Chemistry*, **2003**, *30*, 30.
16. *Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; Organic Chemistry*, New York: Oxford, **2007**.

17. Lopes, K. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, **2008**.
18. Mandarino, J. M.; Gontijo Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. 1 ed.; Londrina, Embrapa Soja, **2001**.
19. <http://www.biodieselbr.com>, acessado em agosto de 2012.
20. Down, M. K.; Gas Chromatographic Characterization of soapstock from vegetable oil refining. *Journal of Chromatography*; Amsterdam, **1998**, 816, 185.
21. Hong, W. M.; Quality of byproducts from chemical and physical refining of palm oil and other oils. *Journal of American Oil Chemists` Society*, **1983**, 66, 118.
22. Woerfel, J. B.; Soybean Oil Processing byproducts and their utilization. In: Ericksson D. R.; *Practical Handbook of soybean processing and utilization*. American Oil Chemists` Society Press, **1995**, cap. 17, 297.
23. Yergin, D.; *O petróleo, uma historia mundial de conquistas, poder e dinheiro*, 2nd ed.; Rio de Janeiro: Paz e terra, **2010**.
24. Índio N., et al; Processamento de petróleo e gás, 1st ed.; LTC, **2012**.
25. Speight, J. G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4 th ed.; Berkeley: CRC, **2006**.
26. <http://www.shukhov.org/>, acessado em dezembro de **2011**.
27. Chang, C. C.; Wan, S. W. *Ind. Eng. Chem.* **1947**, 39, 1543.
28. Dermibas, A.; Arin G.; An overview of biomass pyrolysis. *Energy Source*. **2002**, 24, 471.
29. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. *Quím. Nova* **2007**, 30, 667.
30. Sensaz, S.; Kaynar, I. *Ind. Croaps and Products* **2006**, 23, 99.
31. Uzun, B. B.; Putun, A. E.; Putun, E. *Bioresour. Technol.* **2006**, 97, 569.
32. Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N. *Energy and Fuels* **1996**, 10, 1150.
33. Landis, P. S.; Craver, R. H.; Barton, D. E. *J. Agric. Food Chem.* **1992**, 40, 456.
34. Quirino, R. L.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, **2006**.

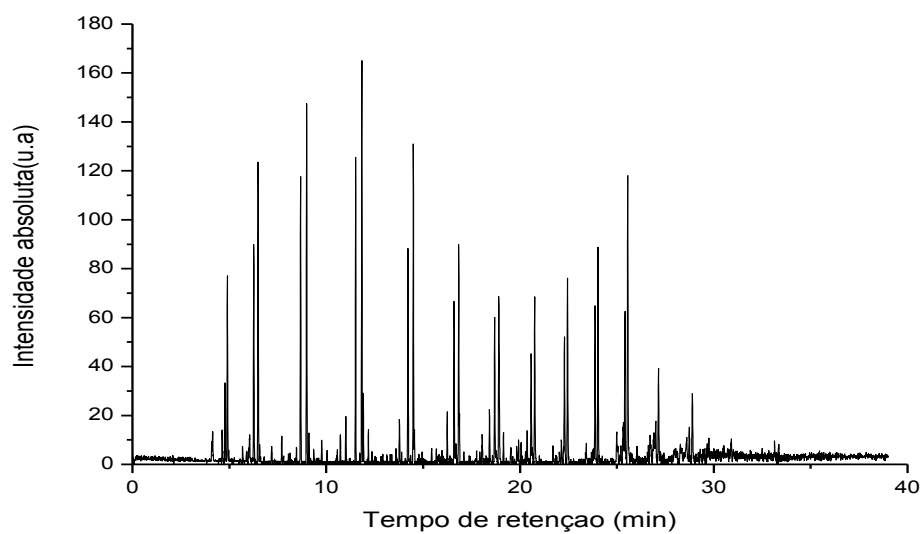
35. Gusmão, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Fretty, R. *Catalysis Today* **1989**, 5, 533.
36. Maher, K.D.; Bressler, D.C.; *Bioresource Technology*. **2007**, 98, 2351.
37. Solomons T. W. G.; Fryhle C. B., *Química Orgânica*. 8 ed.; Rio de Janeiro, LTC, **2005**.
38. Rothenberg, G.; *Concepts and Green Applications*. 1st ed.; New York: Wiley-VCH, **2008**.
39. Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*. New York: Wiley, **1992**.
40. Tamunaidu, P.; Bphatia, S.; *Bioresource Technology*. **2007**, 98, 3593.
41. <http://goldbook.iupac.org/C01387.html>, acessado em fevereiro de **2012**.
42. <http://www.fai.org/>, acessado em agosto de 2012.
43. De Oliveira, E.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S.; *Thermochim. Acta*. **2006**, 450, 87.
44. Ali, B.M.; El Ali, J.G.; Speight, J.G.; *Handbook of Industrial Chemistry: Organic Chemicals*, New York: McGraw-Hill, **2005**
45. Sadeghbeigi, R.; *Fluid catalytic cracking handbook*. 1st ed; Houston: Gulf Pub. Co., **1995**.
46. Luckenbach, E. C.; Worley A. D.; Reichle A.D; Gladrow, A. M.; *Petroleum Processing Handbook*. **1992**.
47. GIANNETO, G. *Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales*, EdiT Ediciones Innovación Tecnológica: Caracas, **1990**.
48. A. Corma, A.V. Orchillés, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, 35, 21.
49. Guisnet, M.; Ribeiro, F. R.; *Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise*, Ed. Fund. Calouste Gulbenkian: Lisboa, **2004**.
50. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
51. Luna, F. J.; Schuchardt, U., *Quim. Nova*. **2001**, 24, 885.
52. Auerbach S. M.; Carrado, K. A.; Dutta P. K.; *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, 2003.
53. Moreno, E. L.; Rajagopal, *Química Nova*, 2009, 32(2), 538.



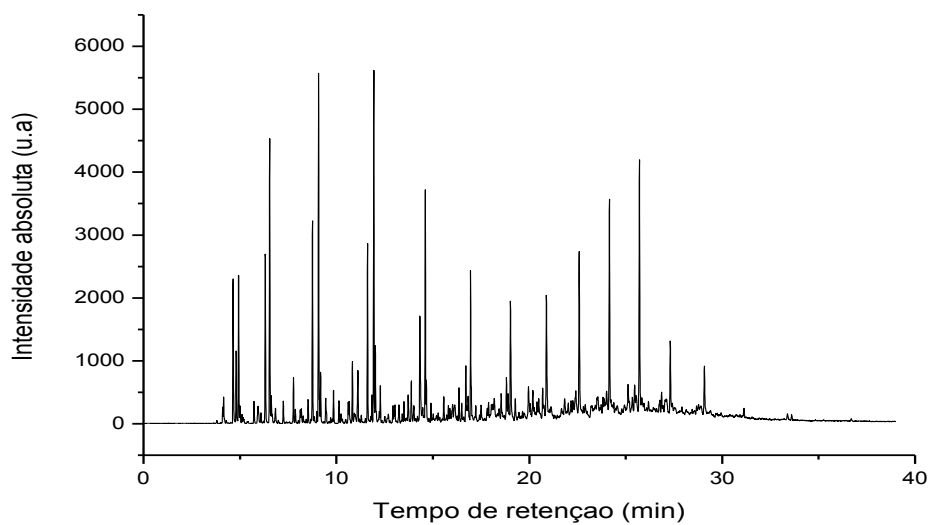
54. Nawar, W. W. *J. Agric. Food Chem.* 1969, 17, 18.
55. Lima, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004, 71, 987.
56. Gonçalves, C. V.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2006.
57. Hui, F.; Yan-hong, C.; Chun-yi, L.; Hong-hong, S. *J. Fuel Chem. Technol.* 2008, 36, 144.
58. Sen, S. S.; Smith, S. M.; Sullivan, K. A.; *Tetrahedron*, 1999, 55, 12657.
59. Marcilly, C.; *Stud. Surf. Sci.* 2001, 135, 37.
60. Wang, K; Wang, X.; *Micro. Mesop. Mater.* 2008, 112, 187.
61. Klabunde, K.J; Stark, J.V; Koper, O.B; Mohs, C; Park, D.G; Decker Jiang, S.Y; Lagadic I; Zhang D; *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12142.
62. LIMA, P.M; Garetto, T.; Cavalcante Jr., C, L.; Cardoso, D.; *Catalysis Today*, 2011, 172, 195.
63. LIMA, P.M; Gonçalves, C.V.; Cavalcante Jr., Cardoso, D.; *Micro. Mesop. Mater.* 2008, 116, 352.
64. AOCS Official Method Ca 5-a 40 American Oil Chemistys' Society, Free Fatty Acids, 1997.
65. AOCS Official Method Ca 11-55 American Oil Chemistys' Society, Ash, 2003.
66. AOCS Official Method Ca 2-c 25 American Oil Chemistys' Society, Moisture and Volatile Matter Air Oven Method, 1997.
67. AOCS Official Method G 7-56 - American Oil Chemistys' Society, pH of Acidulated Soap Stocks, 1997.
68. BRASIL, Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, 2006, Portaria nº 15.
69. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D445 - 12 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).

70. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D93 - 11 Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester  
ASTM D130 - 10 Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test.
71. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D130 - 10 Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test
72. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 4052:2009 – Standard Test Methods for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.
73. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D189 - 06(2010)e1 Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products.
74. AOCS Official Method Cd3d63O American Oil Chemistys' Society, Acid Value, 1997.
75. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D86 - 11b Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.
76. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D613 - 10a Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil.
77. Van Grieken, R.; Sotelo, J.L.; Menéndez, J.M.; Melero, J.A; *Micro. Mesop. Mater.* **2000**, 39,135.
78. Software Wiley Library CLASS-5000, 6ª edição, **1995**.
79. Van Koningsveld, H.; Jansen, J.C.; van Bekkum, H; *Zeolites* **1990**, 10, 235.
80. Cubillas, P.; Anderson, M.; Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation; In: Cejka, J.; Corma A.; Zones, S. *Zeolites and Catalysis - Synthesis, Reactions and Application*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, p.1.
81. Singh, M.; Kamble, R.; Viswafham, N.; *Catalysis Letters* 2008, 120, 288.

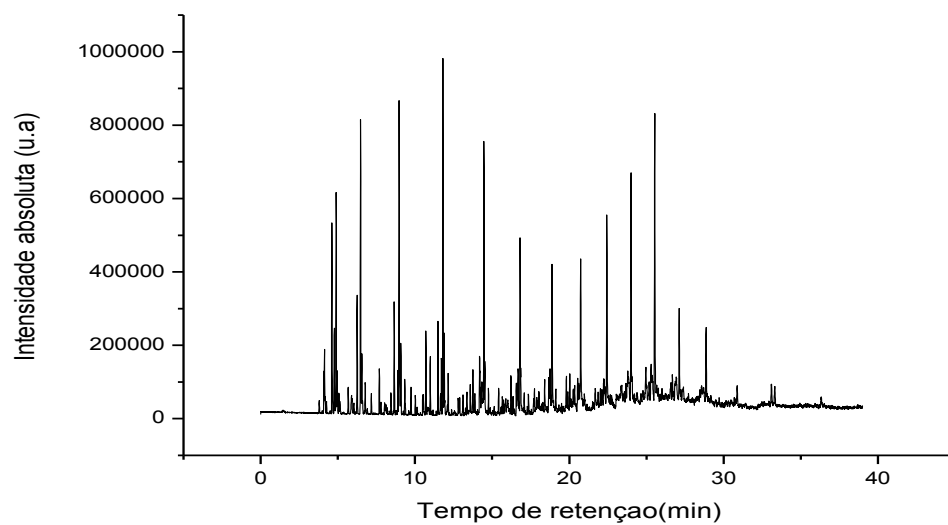
## **ANEXO**



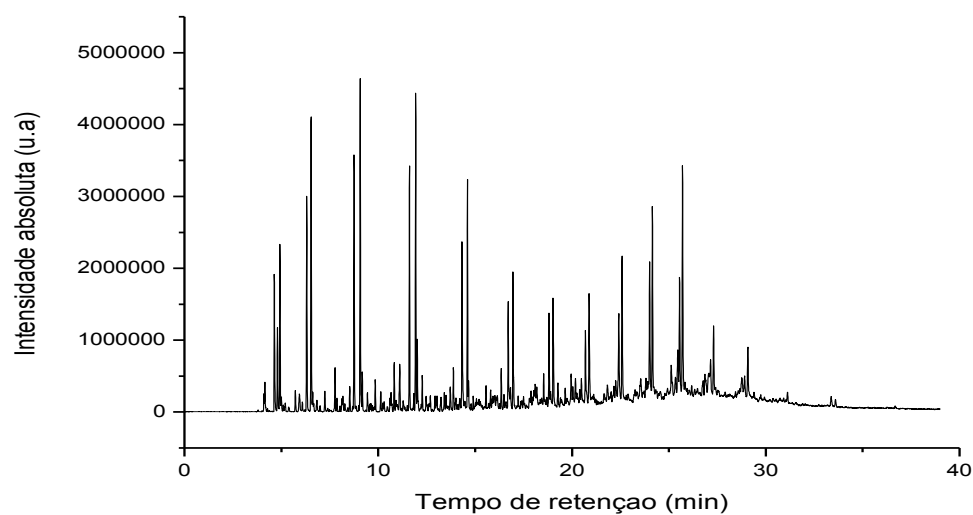
**Figura 7.1** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 150 °C sem catalisador (Duplicata).



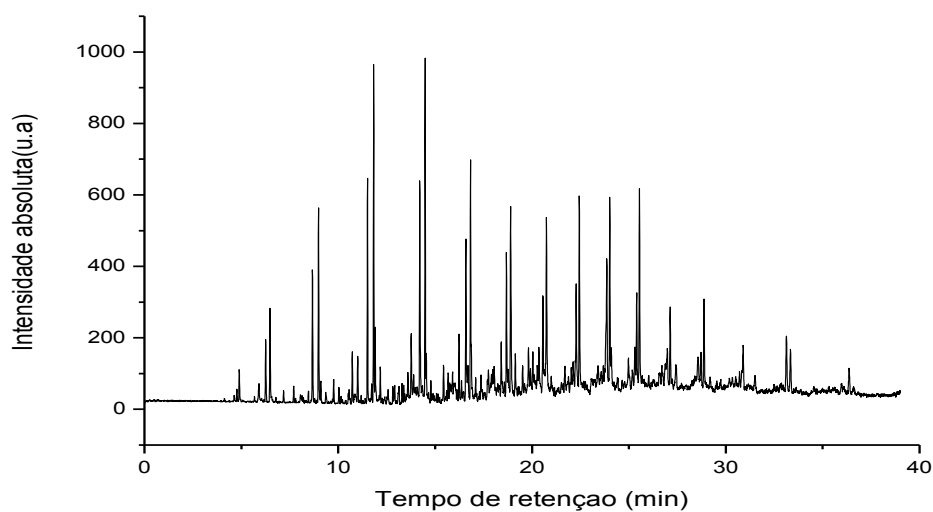
**Figura 7.2** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 250 °C sem catalisador (Duplicata).



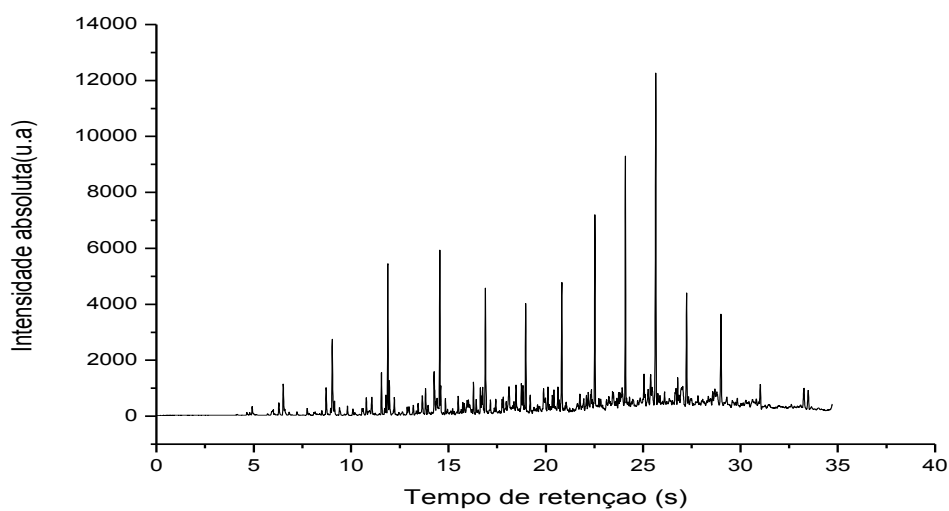
**Figura 7.3** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C sem catalisador (Duplicata).



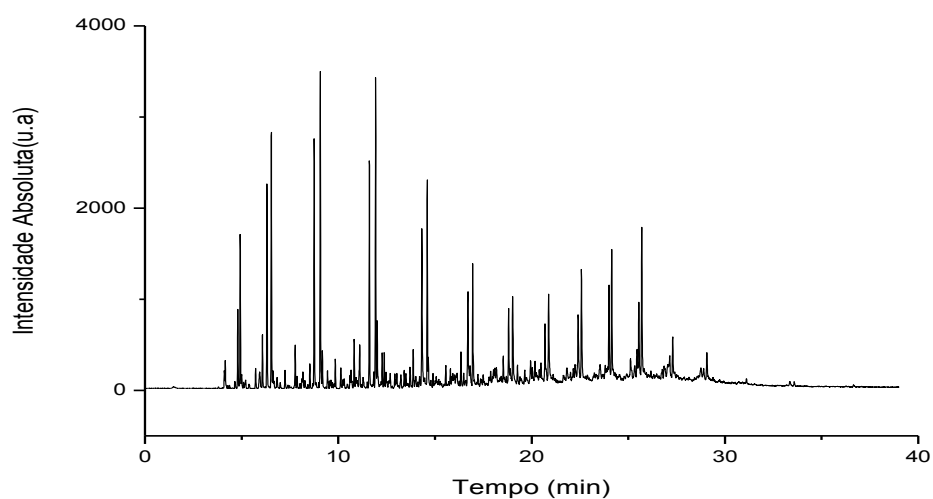
**Figura 7.4** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 150 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-11,5 (Duplicata).



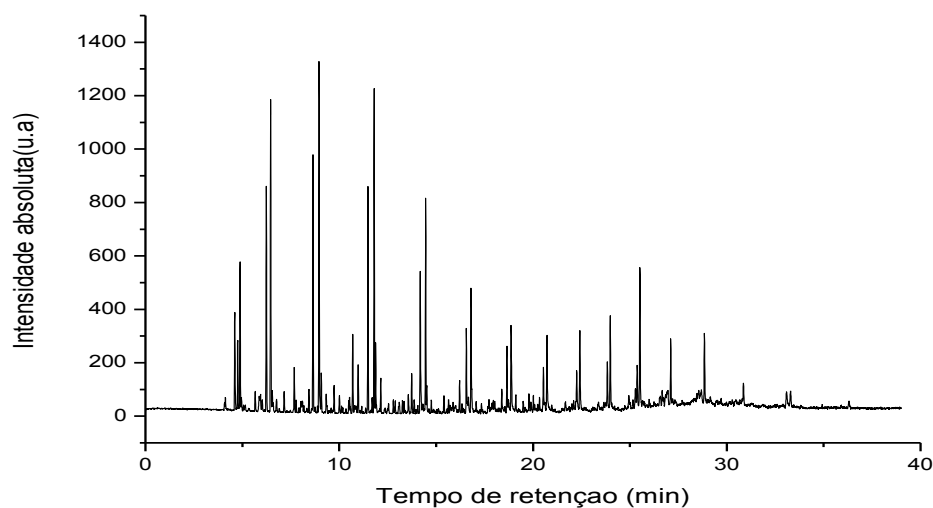
**Figura 7.5** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 250 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-11,5 (Duplicata).



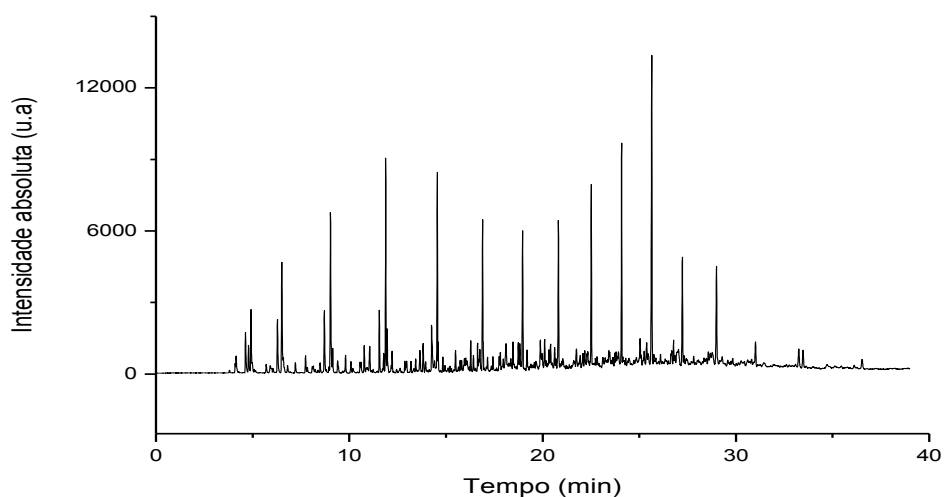
**Figura 7.6** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-11,5 (Duplicata).



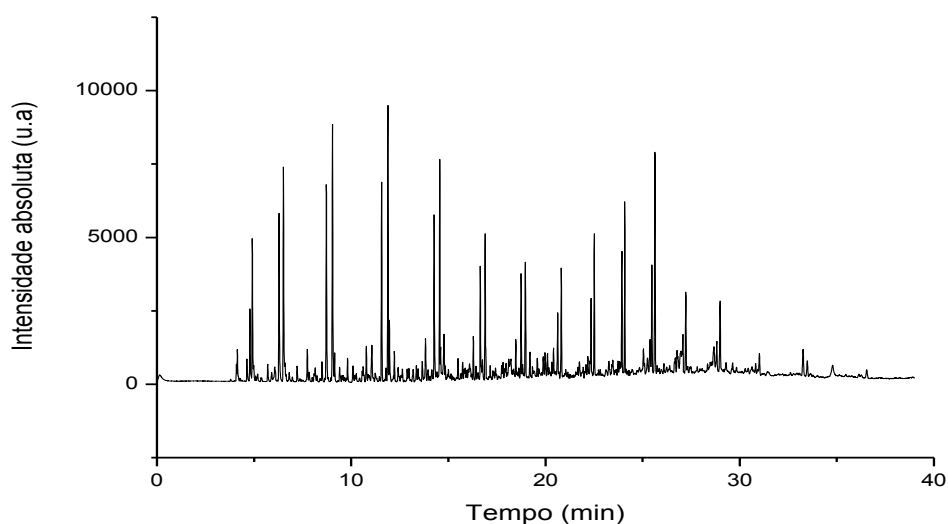
**Figura 7.7** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 150 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-25 (Duplicata).



**Figura 7.8** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 250 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-25 (Duplicata).

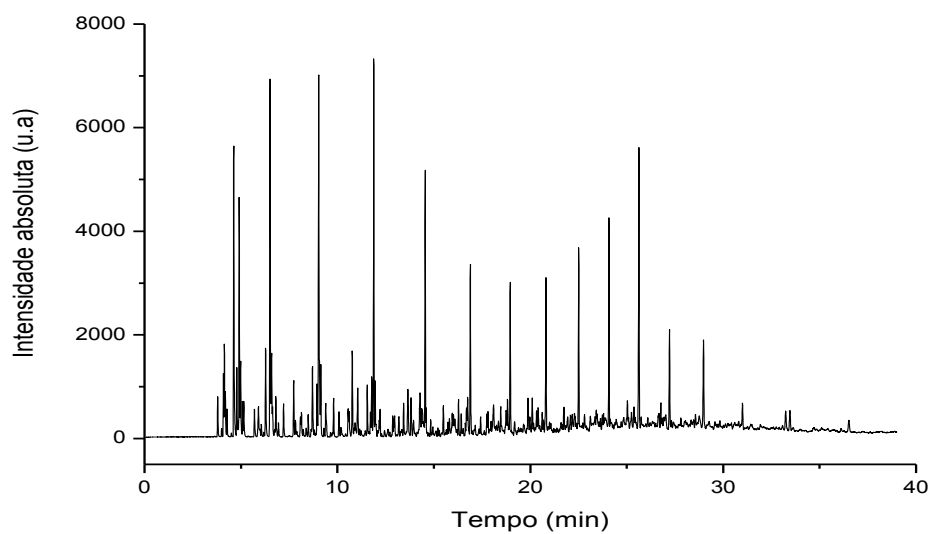


**Figura 7.9** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-25 (Duplicata).

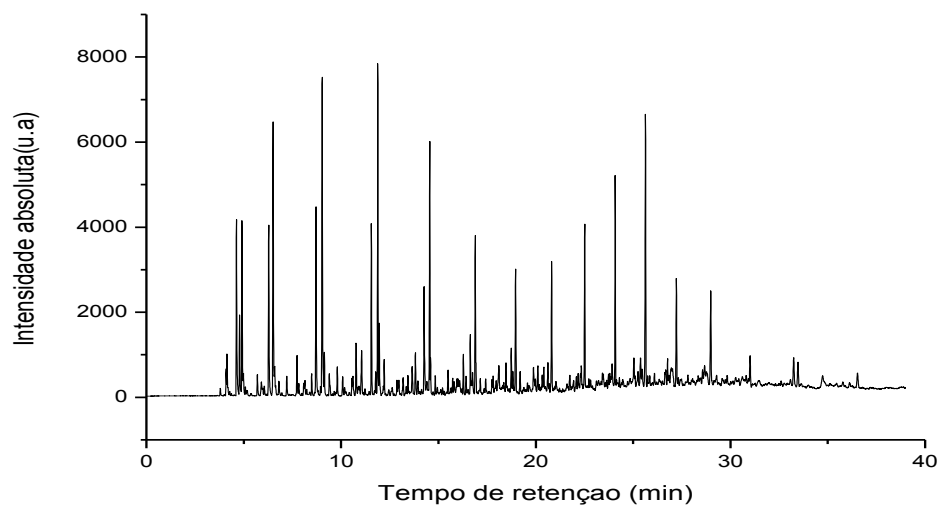


**Figura 7.10** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 150 °C sem catalisador (Triplicata).

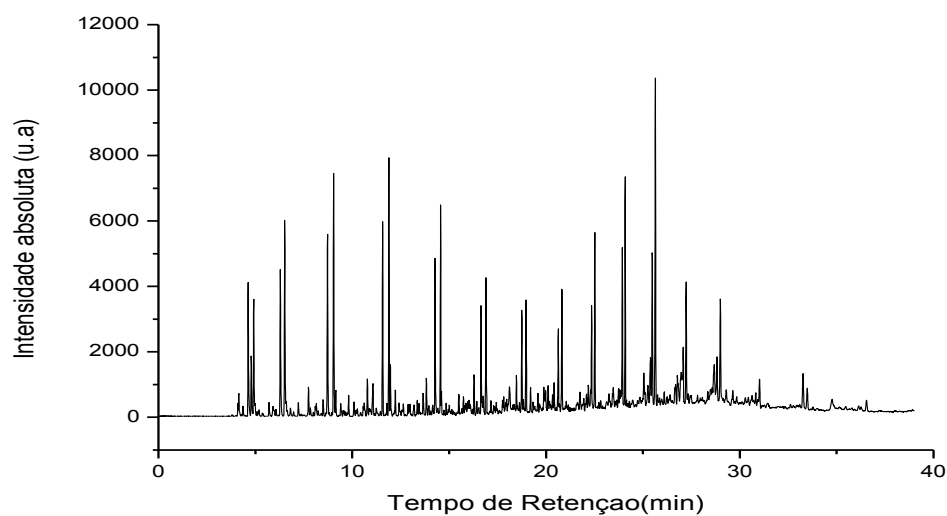




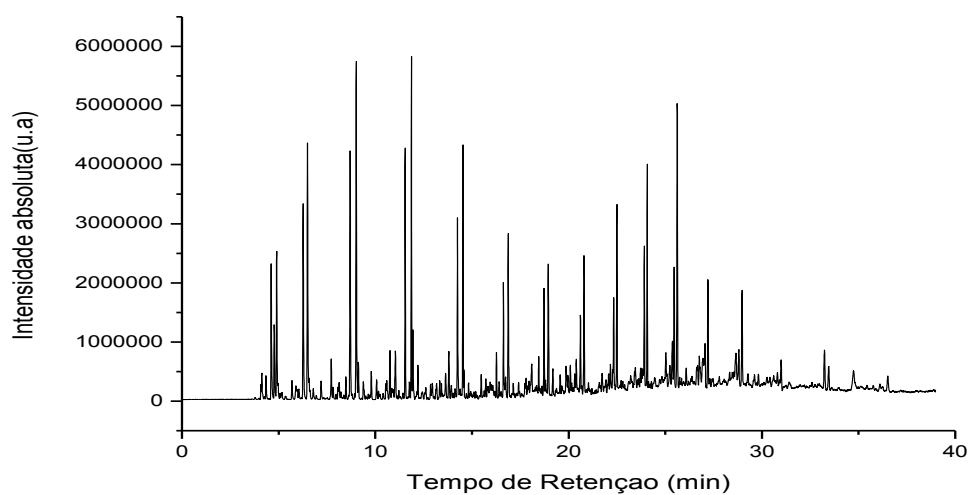
**Figura 7.11** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 250 °C sem catalisador (Triplicata).



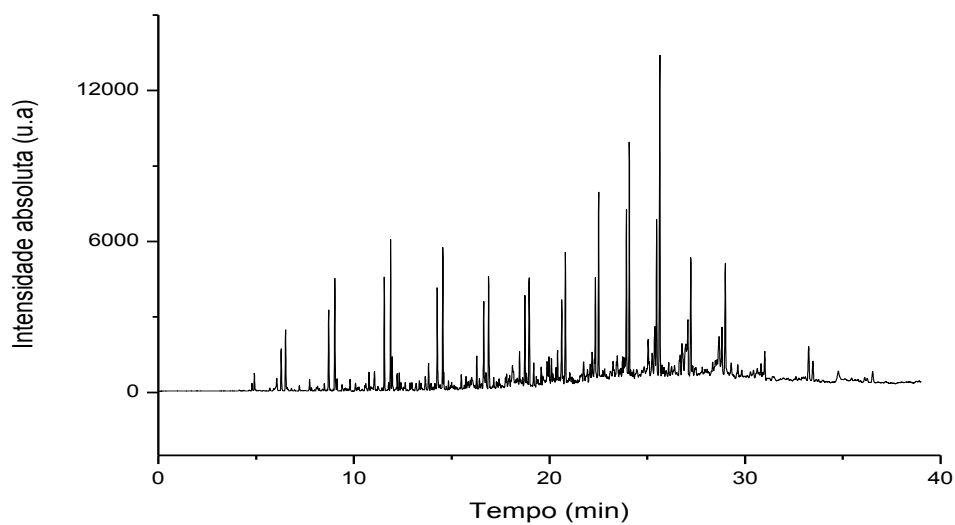
**Figura 7.12** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C sem catalisador (Triplicata).



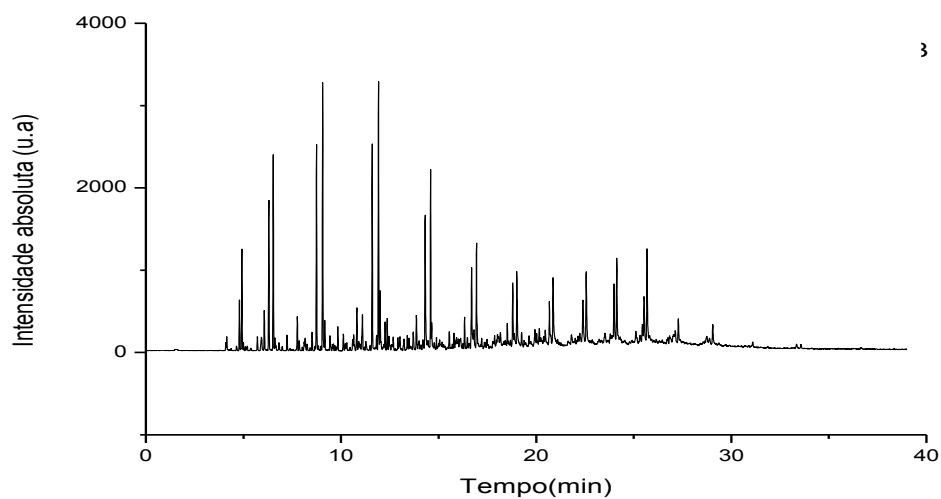
**Figura 7.13** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 150 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-11,5 (Triplicata).



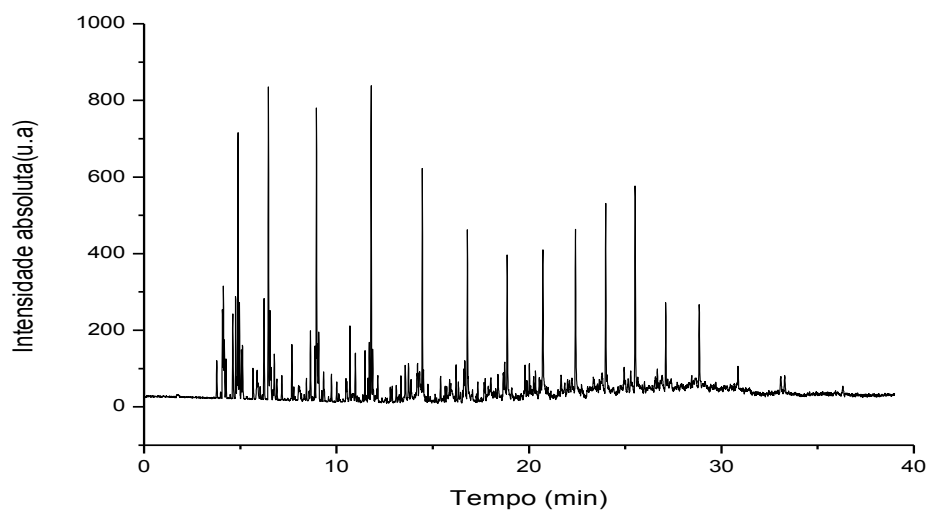
**Figura 7.14** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 250 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-11,5.



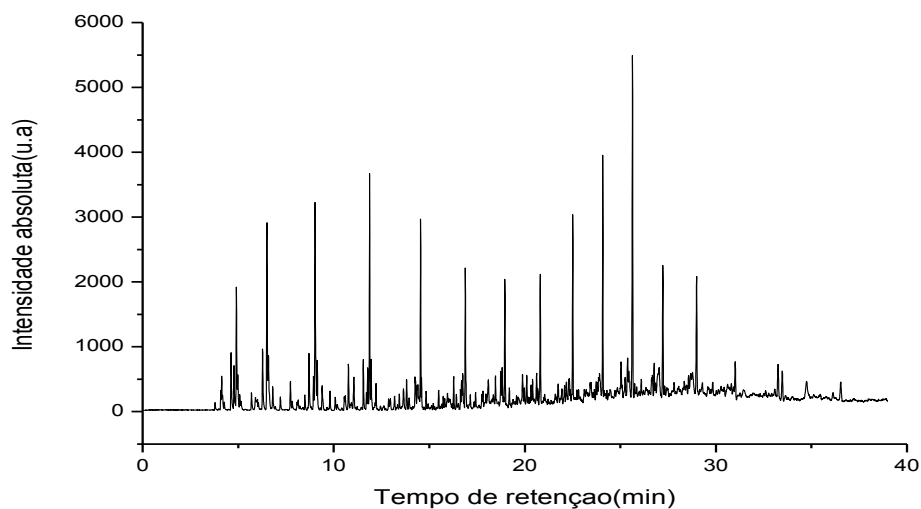
**Figura 7.15** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-11,5 (Triplicata).



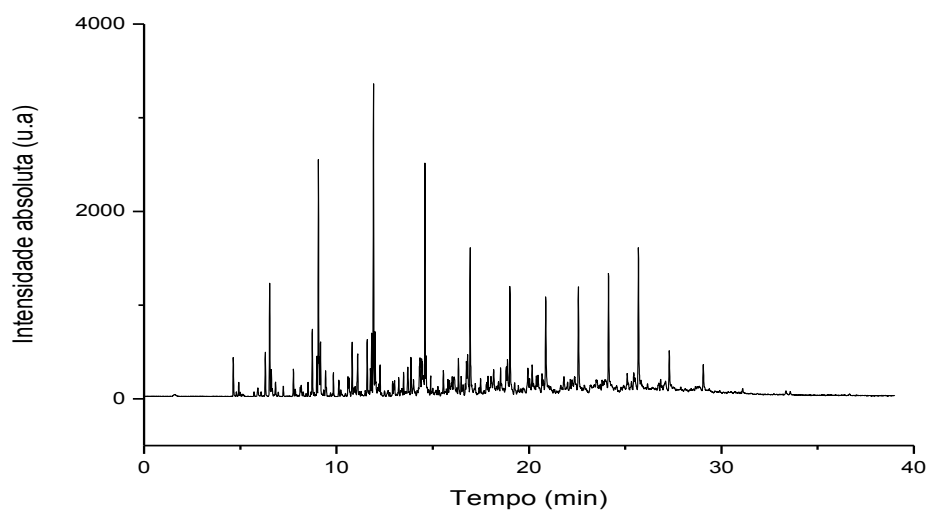
**Figura 7.16** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 150 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-25 (Triplicata).



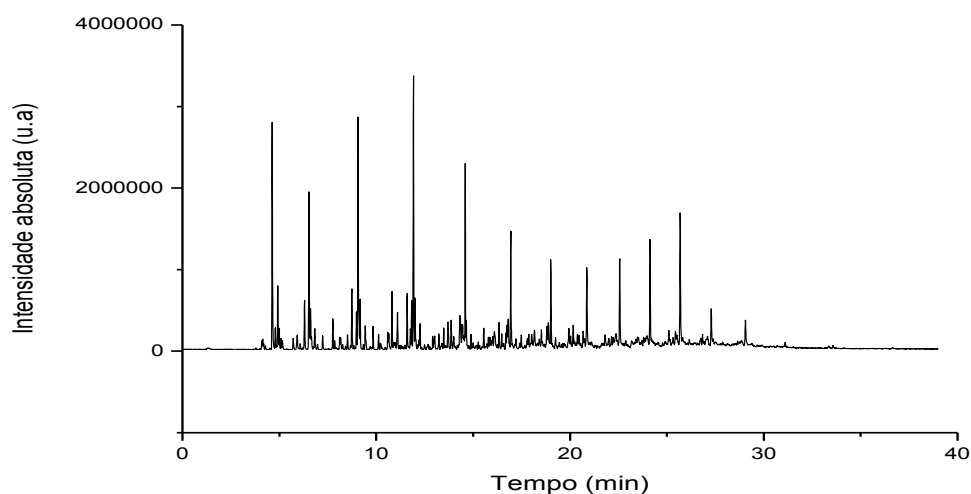
**Figura 7.17** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 250 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-25 (Triplicata).



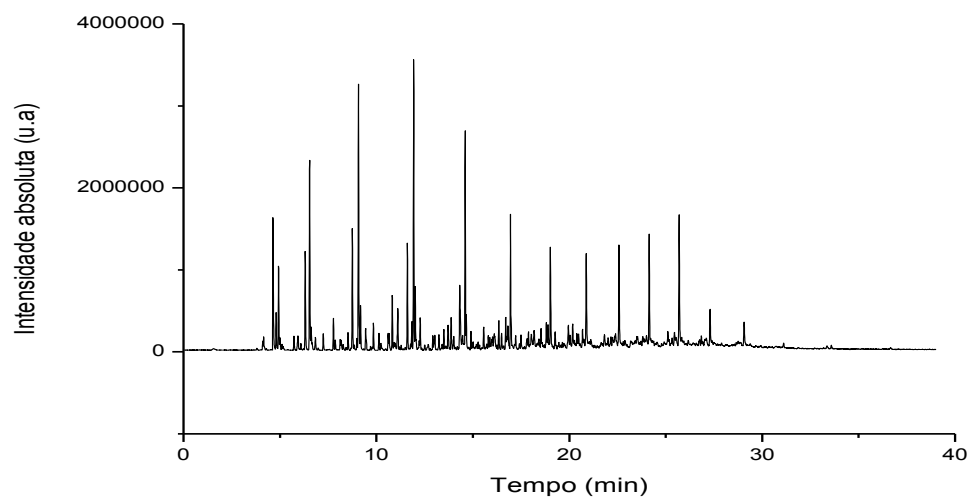
**Figura 7.18** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com catalisador comercial ZSM-5 Si/Al-25 (Triplicata).



**Figura 7.19** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com o catalisador nanocristalino sintetizado ZSM-5 Si/Al-15 (Duplicata).



**Figura 7.20** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com o catalisador nanocristalino sintetizado ZSM-5 Si/Al-30 (Duplicata).



**Figura 7.21** – Cromatograma (CG-EM) da reação a 350 °C com o catalisador nanocristalino sintetizado ZSM-5 Si/Al-60 (Duplicata).