



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CAROLINA COSTA FREITAS

**ESTUDO DOS CATALISADORES À BASE DE Mo e NiMo SUPORTADOS
EM Al-MCM-41 NA REAÇÃO DE FLASH PIRÓLISE DO ÁCIDO
DODECANÓICO**

**SALVADOR
DEZEMBRO DE 2018**



CAROLINA COSTA FREITAS

**ESTUDO DOS CATALISADORES À BASE DE Mo e NiMo SUPORTADOS
EM AI-MCM-41 NA REAÇÃO DE FLASH PIRÓLISE DO ÁCIDO
DODECANÓICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Soraia Texeira Brandão
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a. Camila Ribeiro de Oliveira Félix

FICHA CATALOGRÁFICA

Costa Freitas, Carolina

Estudo dos catalisadores à base de Mo e NiMo suportados em Al-MCM-41 na reação de flash pirólise do ácido dodecanóico / Carolina Costa Freitas. -- Salvador, 2018.

84 f. : il

Orientadora: Soraia Texeira Brandão.

Coorientadora: Camila Ribeiro de Oliveira Félix. Dissertação (Mestrado - Química) -- Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2018.

1. Biocombustíveis. 2. Ácidos graxos. 3. Flash pirólise. 4. Ácido dodecanóico. 5. Catalisadores. I. Texeira Brandão, Soraia. II. Ribeiro de Oliveira Félix, Camila. III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

*Ao meu esposo Tiago.
Aos meus pais Maria e Ari.
Aos meus irmãos Alcy e Dan*

*Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte,
Não temeria mal algum, porque tu estás comigo;
A tua vara e o teu cajado me consolam.
(Salmos 23:4)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre ao meu lado me presenteando com carinho e amor.

Aos meus pais, Ari e Maria, por incentivar e investir em minha educação.

Aos meus irmãos, Daniel e Alcy, pelo amor e incentivo.

Ao meu querido marido Tiago, por todas as horas de alegria e de aprendizado. Por sempre acreditar em mim e me dar coragem.

A minha tia Socorro pelo carinho e amor.

A minha orientadora Soraia Brandão e coorientadora Camila Felix, que tenho grande admiração, pelos ensinamentos e incentivos na área científica.

Ao professor Aroldo Azevedo Júnior e Roger Fretty pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Emerson Sales e a mestrande Noyala Fonseca integrantes do Laboratório de Bioenergia e Catálise da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia pela colaboração na realização dos testes de flash pirólise.

A professora Lilian e demais professores do Instituto de Química por todos os ensinamentos que me proporcionaram.

Aos colegas do laboratório do Grupo de Catálise e Polímeros pela amizade e companheirismo.

Ao programa de química da Universidade Federal da Bahia, a CAPES pelo apoio financeiro.

A professora Simoni Meneghetti da Universidade Federal de Alagoas pela contribuição do ácido dodecanóico.

Ao grupo Laboratório de Catálise da Universidade Federal da Bahia pela realização das análises termogravimétrica e de termodesorção de amônia. Especialmente a doutoranda Gyuliana pela transmissão de conhecimento.

Ao grupo de Catálise e Meio Ambiente pelas análises de adsorção e desorção de nitrogênio.

Ao técnico Tenilson do Laboratório Multiusuaria de Microscopia Eletrônica pela análise de microscopia eletrônica de varredura.

Ao técnico Vilberto do Grupo de Catálise e Polímeros pelas análises de Difração de raios-X

RESUMO

A produção de biocombustíveis a partir de ácidos graxos tornou-se uma alternativa interessante, uma vez que permite diminuir o uso de combustíveis fósseis. É por intermédio da flash pirólise, processo de craqueamento térmico na quase ausência de oxigênio e a altas temperaturas, dos triglicerídeos que se obtêm produtos na faixa da gasolina, diesel e querosene, além de subprodutos importantes para a indústria petroquímica. Utilizando ainda de catalisadores afim de melhorar a qualidade e quantidades dos produtos gerados. Neste trabalho buscou-se estudar a flash pirólise do ácido dodecanóico e as diferenças geradas quando aplicados os catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41 com razão Si/Al (SAR) teórico igual a 60. A análise dos produtos mostrou que a presença dos catalisadores modifica a quantidade e distribuição dos mesmos. Na presença dos catalisadores Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41, que apresentam sítios ácidos moderados em maior concentração verificou-se a conversão total do ácido graxo principalmente em olefinas terminais na faixa da gasolina e aromáticos (Benzeno, Tolueno e p-Xileno). Na reação de pirólise com o catalisador Mo-Al-MCM-41 não houve quantidades significativas de produtos, provavelmente devido à presença de apenas sítios ácidos fracos na superfície desse material.

ABSTRACT

The production of biofuels from triglycerides has become an interesting alternative, since it allows to reduce the use of fossil fuels. Through flash pyrolysis, the cracking process acts in the absence of oxygen and high temperatures, triglycerides that produce products in the gasoline, diesel and kerosene range, as well as important by-products for the petrochemical industry. Using catalysts to improve the quality and quantity of products generated. In this work, we studied the flash pyrolysis of dodecanoic acid and the differences generated when to apply the Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 and NiMo-Al-MCM-41 catalysts with theoretical Si / Al ratio equal to 60. The analysis of the products showed that the presence of the catalysts modifies the quantity and distribution of the same. In the presence of the Al-MCM-41 and NiMo-Al-MCM-41 catalysts which present moderate acid sites in higher concentration, it was verified the total conversion of the fatty acid mainly to terminal olefins in the range of gasoline and aromatics (Benzene, Toluene and p -Xylene). In the pyrolysis reaction with the Mo-Al-MCM-41 catalyst there were no significant amounts of products, probably due to the presence of only weak acidic sites on the surface of this material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Representação esquemática da reação de esterificação.....	23
Figura 2.2 -	Produção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos e ácidos graxos.....	24
Figura 2.3 -	Representação da molécula do ácido dodecanóico.....	26
Figura 2.4 -	Craqueamento de óleos vegetais.....	28
Figura 2.5 -	Desoxigenação dos ácidos graxos livres.....	28
Figura 2.6 -	Representação esquemática das estruturas de cristal líquido.....	32
Figura 2.7 -	Mecanismos de direcionamento por cristal líquido.....	33
Figura 2.8 -	Representação esquemática do sítio de Bronsted no Al-MCM-41.....	34
Figura 4.1 -	Difratograma de raios X da Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41.....	48
Figura 4.2 -	Espectro de infravermelho para o Al-MCM-41 nas formas calcinado (a) e não Calcinado (b).....	50
Figura 4.3 -	Adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K da amostra calcinada de Al-MCM-41.....	50
Figura 4.4 -	Perfis da análise TG da Al-MCM-41.....	53
Figura 4.5 -	Perfis da análise TG da Mo-Al-MCM-41	54
Figura 4.6 -	Perfis da análise TG da NiMo-Al-MCM-41	54
Figura 4.7 -	Perfil de RTP do catalisador Mo-Al-MCM-41.....	56
Figura 4.8 -	Perfil de RTP do catalisador NiMo-Al-MCM-41.....	56
Figura 4.9 -	Análise de TPD de amônia do Al-MCM-41.....	59
Figura 4.10 -	Análise de TPD de amônia do Mo-Al-MCM-41.....	58
Figura 4.11 -	Análise de TPD de amônia do NiMo-Al-MCM-41.....	59
Figura 4.12 -	Curvas ATG/DTG do ácido dodecanóico.....	61

Figura 4.13 - DSC do ácido dodecanóico.....	62
Figura 4.14 - Redimento dos produtos da pirólise do ácido puro.....	63
Figura 4.15 - Redimento dos produtos da pirólise do ácido puro + Al-MCM-41.....	63
Figura 4.16 - Redimento dos produtos da pirólise do ácido puro + Mo-Al-MCM-41.....	64
Figura 4.17 - Redimento dos produtos da pirólise do ácido puro + NiMo-Al-MCM-41.....	64
Figura 4.18 - Cromatograma dos produto de pirólise do ácido dodecanóico.....	73
Figura 4.19 - Cromatograma dos produtos de pirólise do ácido dodecanóico + Al-MCM-41.....	73
Figura 4.20 - Cromatograma dos produtos de pirólise do ácido dodecanóico + Mo-Al-MCM-41.....	74
Figura 4.21 - Cromatograma dos produtos de pirólise do ácido dodecanóico + NiMo-Al-MCM-41.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição do ácido dodecanóico encontrado em alguns óleos.....	25
Tabela 4.1 - Composição química do suporte e catalisadores.....	51
Tabela 4.2 - Resultados de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro.....	52
Tabela 4.3 - Dados da análise térmica dos catalisadores.....	55
Tabela 4.4 - Concentração (mmol/g) de sítios ácidos do Al-MCM-41.....	59
Tabela 4.5 - Compostos identificados na pirólise térmica e termocatalítica a 650°C	66

NOMENCLATURA

ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
DRX	Difração de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
TPD	Dessorção à Temperatura Programada
TPO	Oxidação à Temperatura Programada
RTP	Redução à Temperatura Programada
TPSR	Reação Superficial a Temperatura Programada
CTMABr	Brometo de Hexadeciltrimetilamônio
MCM-41	Mobil Composition of Matter N° 41
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Objetivos	21
1.1.1 Objetivo geral	21
1.1.2 Objetivos específicos	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 Geração de biocombustíveis a partir de ácidos graxos.....	23
2.2 Ácido dodecanóico	25
2.3 Flash pirólise.....	26
2.3.1 Pirólise de ácidos graxos.....	26
2.3.2 Flash pirólise na presença de catalisadores.....	29
2.4 Catalisadores mesoporosos.....	30
2.4.1 MCM-41.....	32
2.4.2 Al-MCM-41	33
2.4.3 Impregnação com espécies metálicas.....	34
2.5 catalisadores ácidos.....	35
2.6 Catalisadores bifuncionais.....	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 Materiais utilizados.....	40
3.1.1 Reagentes	40
3.1.2 Gases	40
3.2. Síntese dos catalisadores.....	41
3.3 Calcinação dos catalisadores.....	42
3.4 Impregnação.....	42
3.5 Caracterização dos catalisadores.....	43
3.5.1 Difração de raios X (DRX).....	43
3.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR)	43
3.5.3 Fluorescência de raios X (FRX)	43
3.5.4 Adsorção e dessorção de N ₂	44
3.5.5 Análise termogravimétrica (ATG).....	44
3.5.6 Redução à temperatura programada (RTP).....	44

3.5.7 Termodessorção de amônia (TPD).....	45
3.6 Caracterização do ácido graxo.....	45
3.6.1 Análise termogravimétrica (ATG).....	45
3.6.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	45
3.7 Teste Catalítico	46
3.7.1 Preparação dos catalisadores com o composto graxo.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 Caracterização dos catalisadores.....	48
4.1.1 Difração de raios X (DRX).....	48
4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR)	49
4.1.3 Fluorescência de raios X (FRX).....	50
4.1.4 Adsorção e dessorção de N ₂	51
4.1.5 Análise termogravimétrica (ATG).....	53
4.1.6 Redução à temperatura programada (RTP).....	55
4.1.7 Termodessorção de amônia (TPD).....	57
4.2 Caracterização do ácido graxo.....	60
4.2.1 Análise termogravimétrica (ATG).....	60
4.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	61
4.3 Flash pirólise do ácido dodecanóico puro e adsorvido sobre os catalisadores Al-MCM-41 (60), Mo-Al-MCM-41(60) e NiMo-Al-MCM-41 (60).....	62
5. CONCLUSÕES.....	76
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	80
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

É notório que a matriz energética mundial tem mudado ao longo dos anos, por diversos motivos, dentre eles a preocupação com questões ambientais e a futura diminuição das reservas de petróleo (TRANTAFYLLIDIS et al., 2007). Diante desse fato, a produção de biocombustíveis, fontes de energia de origem biológica consideradas alternativas aos combustíveis fósseis, podem ser obtidas a partir de triglicerídeos (óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal obtidos da reação entre um ácido graxo e o glicerol) que surge como uma opção promissora, pois trata-se de uma matéria-prima de natureza renovável de ampla disponibilidade e biodegradabilidade (MARTINS; MELLO; SUAREZ, 2013).

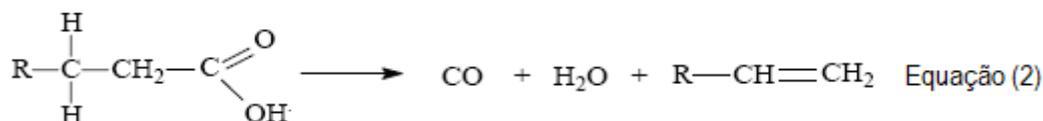
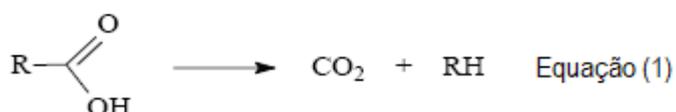
Além dos óleos vegetais, podemos usar também os ácidos graxos como matéria-prima para geração de biocombustíveis. Pois, os ácidos graxos são subprodutos advindos do óleo vegetal e apresentam baixo valor comercial comparado aos óleos refinados (VIA et al., 2015). O ácido dodecanóico é um exemplo de ácido graxo encontrado principalmente nos óleos de coco e de palma. Conhecido comumente como ácido láurico, é um ácido carboxílico alifático de cadeia longa, que a depender das condições de reação e uso de catalisadores permite a geração de produtos de diversos tipos, como olefinas na faixa da gasolina (WU et al., 2017).

Diversas técnicas podem ser utilizadas para a produção de combustíveis renováveis a partir dos óleos vegetais e ácidos graxos, a mais frequente é a transesterificação/esterificação com ou sem auxílio de catalisadores. Contudo, a produção de biocombustíveis através da transesterificação/esterificação apresenta um alto custo devido ao uso de catalisadores específicos e de álcool para a transesterificação (LHAMAS, 2013).

Um outro processo também utilizado para a obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais e ácidos graxos é a pirólise térmica, um método alternativo de produção que opera em quase ausência de

oxigênio, e a altas temperaturas (300 a 700 °C) produzindo alto rendimento em misturas de hidrocarbonetos, semelhante ao produzido pelo craqueamento de combustíveis fósseis (WELLEN & OLIVEIRA; 2011).

O craqueamento térmico com a geração de hidrocarbonetos lineares saturados e/ou insaturados é resultado da desoxigenação dos ácidos carboxílicos. A desoxigenação pode ocorrer por duas rotas reacionais distintas: a descarboxilação e a decarbonilação. Na descarboxilação, o grupo carboxila do ácido graxo é removido, sendo formado um hidrocarboneto saturado e a liberação de CO₂ (equação 1). A decarbonilação consiste na remoção da carbonila do ácido graxo formando CO, H₂O e Olefinas (equação 2) (ARAÚJO et al., 2017).



O uso de catalisadores durante o craqueamento térmico (pirólise catalítica) permite a obtenção de produtos com uma maior qualidade (diminuição da presença de compostos oxigenados ácidos e água) e quantidade devido a propriedade seletiva desses materiais. O nível de acidez, a distribuição e tamanhos de poros e a área superficial são exemplos dos fatores que influenciam a propriedade seletiva de um determinado catalisador (ABDELFATTAH et al., 2018).

Na pirólise catalítica com catalisadores heterogêneos a reação de desoxigenação é mais acentuada, impedindo dessa forma a geração de produtos ácidos, resultando em biocombustíveis de melhor qualidade (KARNJANAKOM et al., 2017).

As peneiras moleculares são exemplos de catalisadores heterogêneos, que apresentam diferentes propriedades, como acidez, arranjo e distribuição de poros. Tais propriedades podem induzir mudanças na distribuição dos

produtos de conversão dos óleos vegetais, como por exemplo, catalisadores com maior acidez superficial favorecem à formação de aromáticos, como exemplo do benzeno e tolueno. O arranjo e a distribuição de poros podem também favorecer à formação de produtos específicos. O Al-MCM-41, por exemplo, pode contribuir para hidrocarbonetos na faixa da gasolina, querosene e do diesel. O número típico de carbonos da gasolina é 5 a 12, do querosene é 12 a 16 e do diesel é 12 a 20, a influência da composição da matéria-prima (em termos de ácido graxos/triglicéridos) é importante para determinar a distribuição do tipo de produto (CHIARAMONTI et al., 2016).

A peneira molecular MCM-41, pertence à classe de materiais conhecidos como M41S (Mobil 41: Synthesis), materiais a base de Si, com mesoporos altamente ordenados e elevada área superficial. O MCM-41, por ser constituído puramente de Si, possui uso limitado, devido à pequena quantidade de sítios ácidos ativos importantes para uma boa atividade catalítica (geração de produtos em maior quantidade e melhor qualidade). Essa propriedade pode ser melhorada pela incorporação do Al nas paredes da estrutura do MCM-41, aumentando assim o número de sítios ácidos e melhorando a atividade catalítica (ANTONAKOU et al., 2006).

A deposição de espécies metálicas, como Ni e Mo na superfície interna dos mesoporos do suporte Al-MCM-41 podem melhorar ainda mais a atividade catalítica, de forma a melhorar a qualidade e o rendimento dos produtos obtidos na pirólise (YU et al., 2013).

Na procura por combustíveis renováveis similares aos combustíveis fósseis, porém com a geração de menos poluentes, este trabalho apresenta o estudo da aplicação dos catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41 na reação de pirólise do ácido dodecanóico para a geração de biocombustíveis.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver catalisadores a base de Al-MCM-41 para aplicação na reação de flash pirólise do ácido dodecanóico e geração de biocombustíveis.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o suporte e catalisador Al-MCM-41;
- Preparar os catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41;
- Caracterizar os catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41 através das técnicas de DRX, IR, FRX, BET, BJH, ATG, RTP e TPD-NH₃;
- Caracterizar o composto graxo através das técnicas de ATG/DTG e DSC;
- Realizar a avaliação na reação de flash pirólise do ácido dodecanóico.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Geração de biocombustíveis a partir de ácidos graxos

Biocombustíveis são os chamados combustíveis verdes, produzidos a partir de matéria vegetal que não passou por um processo de fossilização. Semelhante aos combustíveis fósseis, os biocombustíveis podem ser usados em motores a combustão interna ou para geração de energia. Sua diferença consiste em sua natureza renovável e nos baixos índices de emissão de poluentes para a atmosfera (CHIARAMONTI et al., 2016).

Para a geração de biocombustíveis podem ser utilizados diversos tipos de matéria-prima e diferentes rotas de produção. Uma alternativa de matéria-prima bastante interessante é o uso de ácidos graxos obtidos a partir de óleos vegetais. Pois, por ser um subproduto apresenta baixo valor comercial (VIA et al., 2015).

Os óleos vegetais são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis no estado líquido em condições ambiente. Produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos como apresentado na Figura 2.1 (PINHO & SUAREZ, 2017).



Figura 2.1. Representação esquemática de reação de esterificação.

Fonte - (CARVALHO et al., 2003).

Os ácidos graxos obtidos no processo de refino de óleo vegetais são ácidos carboxílicos com cadeia carbônica longa, livres ou esterificados. Quando saturados, possuem apenas ligações simples entre os carbonos e

apresentam pouca reatividade. Já os ácidos graxos insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas na cadeia e são mais reativos (RAMALHO & SUAREZ, 2013).

Diversos processos podem ser utilizados para a produção de combustível a partir de ácidos graxos. Processos como a transesterificação/esterificação ou craqueamento. Esses processos podem ainda ser aliados ao uso de catalisadores (CHIARAMONTI et al., 2016).

Através da transesterificação/esterificação de ácidos graxos com monoálcoois é possível obter monoésteres que ao reagirem com glicerol podem dar origem ao biodiesel. O craqueamento pode resultar na formação de hidrocarbonetos similares aos encontrados no óleo diesel e na gasolina a depender da matéria-prima utilizada (CHANG et al., 2017). Esses processos podem ser ilustrados pelas reações não balanceadas apresentadas na Figura 2.2.

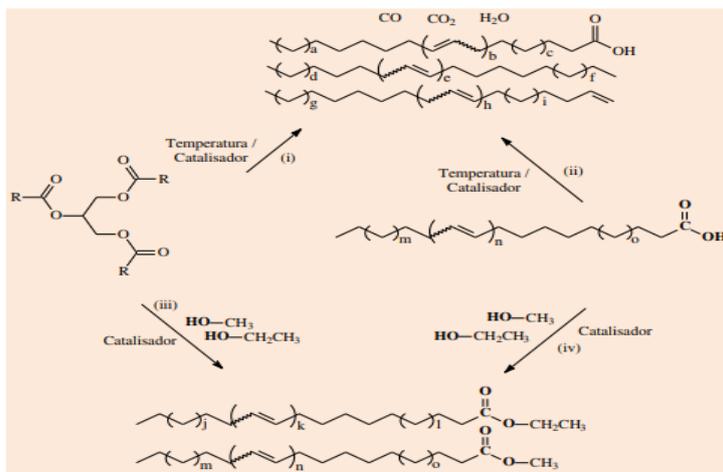


Figura 2.2 Produção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos e ácidos graxos: (i) Craqueamento de triacilglicerídeos; (ii) Craqueamento de ácidos graxos; (iii) Transesterificação de triacilglicerídeos; (iv) Esterificação de ácidos graxos. **Fonte** - (PINHO & SUAREZ, 2017).

A transesterificação é a principal técnica utilizada para a obtenção do biodiesel, que ocorre pela transformação dos triacilglicerídeos presentes no óleo vegetal em monoésteres metílicos ou etílicos, na presença de um

catalizador enzimático, básico ou ácido. Contudo, essa rota apresenta desvantagens, como a elevada utilização de álcool etílico ou metílico e a geração de uma elevada quantidade do subproduto glicerina (LHAMAS, 2013).

2.2 Ácido dodecanóico

O ácido dodecanóico, um ácido graxo saturado de cadeia média, também conhecido como ácido láurico, encontrado em diversos óleos vegetais: óleo de coco (46,50%); óleo de soja (0,10%); óleo de palma (0,10%); óleo de sebo (0,10%). Como pode ser visto na Tabela 2.1

Tabela 2.1: Composição do ácido dodecanóico encontrado em alguns óleos

Ácido graxo	Coco (%)	Soja (%)	Palma (%)	Sebo (%)
Dodecanóico	46,50	0,10	0,10	0,10

Fonte - (MATOS, 2012)

O ácido dodecanóico de fórmula estrutural $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ e massa igual 200,3 g. com 12 átomos de carbono na cadeia (Figura 2.3). Apresenta pouca reatividade frente a termodinâmica devido as fortes ligações sigma (σ) entre os carbonos, tendo ponto de fusão igual a 45 °C e ponto de ebulição igual a 225 °C (MATOS, 2012).

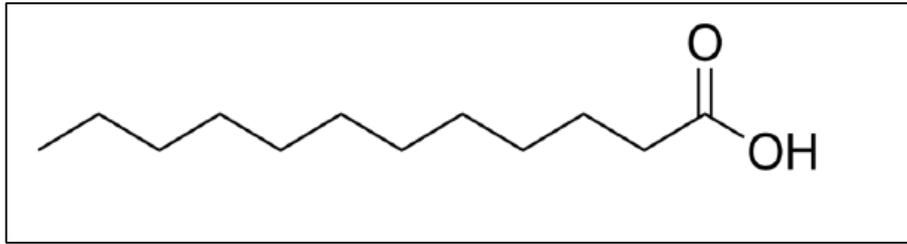


Figura 2.3: Representação da molécula do ácido dodecanóico.

2.3 Flash pirólise

Os processos de conversão da matéria-prima composta de óleos vegetais e/ou ácidos graxos em energia são divididos em duas categorias: biológica (fermentação e digestão anaeróbica) e termoquímica (combustão, gaseificação e pirólise). Entre os vários processos de conversão, a flash pirólise tem demonstrado ser um processo promissor, sendo sua principal vantagem a obtenção de biocombustíveis na fase gasosa e líquida (SHEN et al., 2014).

A pirólise consiste na decomposição da matéria orgânica na ausência ou em quantidade mínima de oxigênio dando origem a três tipos de produtos: sólido (carvão), líquido (bio-óleo) e gasoso (ANTONAKOU et al., 2006).

O processo de pirólise possui diferentes formas de operação que estão relacionadas com as condições operacionais e tipo de matéria-prima. Segundo Bridgwater & Bride (1991) os processos de pirólise de acordo com as condições operacionais podem ser classificados como:

- **Carbonização:** Taxas de aquecimento muito pequenas, tendo como temperatura máxima 400 °C, e o tempo de residência no reator pode ser de horas a dias dependendo do tipo de matéria-prima utilizado, e o principal produto obtido é o carvão vegetal;
- **Pirólise convencional:** Geralmente, são utilizadas taxas de aquecimento pequenas, tendo como temperatura máxima 600 °C, e o tempo de residência no reator é de 5 - 30 minutos dependendo do tipo

de matéria-prima empregada, e os principais produtos obtidos são Bio-óleo, carvão e gás;

- **Pirólise rápida:** utiliza-se taxa de aquecimento intermediária, tendo com temperatura máxima 650 °C, e o tempo de residência no reator é de 0,5 - 5 segundos dependendo da matéria-prima utilizada, e o principal produto obtido do processo é o bio-óleo;
- **Flash Pirólise:** utiliza-se taxa de aquecimento alta, acima de 650 °C, e o tempo de residência no reator é menor que 1 segundo, e os produtos obtidos no processo é o gás e o bio-óleo;
- **Pirólise ultra-rápida:** utiliza taxas de aquecimentos muito altas, podendo a temperatura máxima chegar a 1.000 °C, e o tempo de residência menor que 0,5 segundos dependendo da matéria-prima utilizada, e os principais produtos obtidos são produtos químicos e gás combustível.

O bio-óleo ou líquido de pirólise, apresenta um bom potencial como combustível renovável ou como fonte para obtenção de produtos químicos de valor agregado. É formado por uma mistura complexa de compostos orgânicos oxigenados e a sua composição elementar é similar a matéria-prima utilizada (ILIOPOULOU et al., 2007)

Apesar do bio-óleo ser considerado uma fonte de energia renovável e ambientalmente limpa, as suas características como combustível não são as melhores quando comparado aos de origem fóssil, especialmente ao que se refere ao poder de combustão. Por ter em sua composição quantidades elevadas de compostos oxigenados, esse biocombustível apresenta baixo poder calórico, problemas de corrosão e instabilidade (ABDELFATTAH et al., 2018).

2.3.1 Flash pirólise de ácidos graxos

Os óleos vegetais e ácidos graxos quando mantidos na ausência de oxigênio a uma temperatura maior que 350 °C, formam produtos leves que

evaporam ao serem formados. Esse processo é conhecido como pirólise, e produz uma série de produtos que variam com o tipo de matéria-prima utilizada: óleos ricos em ácidos graxos insaturados e saturados; ácidos graxos de cadeia carbônica pequena, intermediária e longa, saturado ou não. E as condições de operação: tempo de reação, temperatura e tipo de reator (CHANG et al., 2017).

A pirólise consiste em um processo de conversão complexa, onde ocorrem diversas reações consecutivas e paralelas. Esse processo pode ser dividido em duas etapas de craqueamento: o primário, onde ocorre a clivagem dos triglicerídeos, e o secundário, responsável pela desoxigenação do produto (MARTINS; MELLO; SUAREZ, 2013).

A etapa de craqueamento corresponde principalmente à formação de ácidos carboxílicos a partir da quebra das ligações C-O entre a parte glicérida e a cadeia remanescente (Figura 2.4). A segunda etapa do processo de pirólise é referente à decomposição dos ácidos graxos livres (Figura 2.5), que pode ocorrer por descarboxilação (A), formando gás carbônico e hidrocarboneto com terminação saturada, ou descarbonilação (B), formando monóxido de carbono, água e hidrocarboneto com insaturação terminal (ARAÚJO et al., 2017).

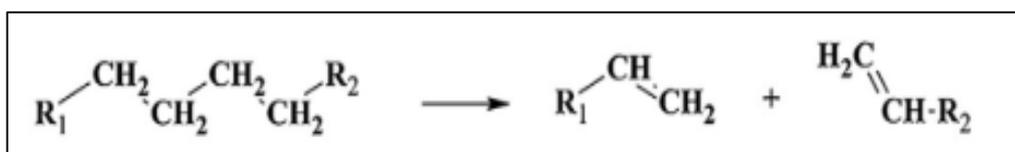


Figura 2.4: Craqueamento de óleos vegetais.

Fonte - (ARAÚJO et al., 2017).

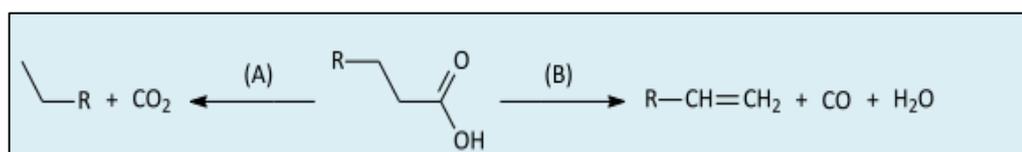


Figura 2.5: Desoxigenação dos ácidos graxos livres.

Fonte - (MARTINS; MELLO; SUAREZ, 2013).

O craqueamento das moléculas dos óleos vegetais e ácidos graxos origina uma mistura de hidrocarbonetos cíclicos, alifáticos ou aromáticos, com uma variação muito grande no número de átomos carbonos, como alcanos, alcenos e alcadienos. Da mesma forma, são obtidos diversos compostos oxigenados, com variação tanto na cadeia carbônica quanto no grupo funcional (ácido, aldeído ou cetona) (CHIARAMONTI et al., 2016).

2.3.2 Pirólise na presença de catalisadores

Os produtos obtidos com a pirólise apresentam em sua composição compostos orgânicos reativos, como por exemplo, aldeídos e fenóis, que ao longo do tempo, podem formar macromoléculas pelas reações de polimerização e condensação, aumentando a viscosidade e instabilidade, tornando o seu uso desfavorável (AHMADI et al., 2016)

De fato, já foram descritos diversos catalisadores heterogêneos capazes de alterar a composição do produto formado. Materiais mesoporosos como SBA-15 e MCM-41 são catalisadores promissores ou materiais de suporte para vários processos de melhoramento de bio-óleo, já que estes catalisadores poderiam reduzir o consideravelmente o teor de compostos oxigenados (CHANG et al., 2017).

Outro exemplo de catalisadores ativos para desoxigenação dos produtos são as zeólitas e óxidos de alumínio dopados com estanho e zinco. As zeólitas favorecem reações de clivagem e aromatização das cadeias para formação de benzeno e derivados (MARTINS; MELLO; SUAREZ, 2013).

A composição química dos produtos gerados varia com o tipo de catalisador utilizado. Quando utilizados catalisadores ácidos, como por exemplo zeólitas ou peneiras moleculares, geralmente a uma maior produção de aromáticos e olefinas terminas. O que pode estar associado a clivagem das ligações C-C e C-O juntamente com a descarboxilação, descarbonilação, desidratação, transferência de hidrogênio, isomerização, ciclização, aromatização e polimerização (WU et al., 2017). Ao utilizar durante a reação

de pirólise catalisadores como o óxido de metal ou de metais nobres geralmente há a formação de mais alcanos e olefinas como produtos.

Chiaramonti e colaboradores (2016) estudaram o craqueamento catalítico de óleos de cozinha usado e diferentes ácidos graxos (como o oleico e linoleico). Os catalisadores utilizados no processo foram, carvão ativado, alumina, H-ZSM-5 e óxido de magnésio. Os resultados mostraram que o carvão ativado, alumina e o óxido de magnésio possuem uma maior taxa de conversão para parafinas, olefinas, hidrocarbonetos alifáticos, ciclooctenos e aromáticos. E o H-ZSM-5 apresentou uma conversão muito baixa, produzindo apenas parafinas, aromáticos e hidrocarbonetos alifáticos em pequena quantidade.

Araújo e colaboradores (2017) realizaram a pirólise térmica e catalítica do óleo de girassol utilizando o catalisador Al-MCM-41 com razão Si/Al igual a 50. Observaram a formação de duas frações líquidas, uma denominada de bio-óleo e a outra de fração ácida. O bio-óleo formado apresentou uma composição química semelhante ao óleo diesel. A segunda fração (fase ácida) exibiu uma menor quantidade de produtos ácidos, ao se utilizar o catalisador na reação, indicando um aumento da descarbonilação / descarboxilação, melhorando assim a qualidade do bio-óleo (ARAÚJO et al., 2017).

2.4 Catalisadores mesoporosos

Os catalisadores mesoporosos, também conhecidos como peneiras moleculares mesoporosas, são materiais que apresentam diâmetro de poro de 2 a 50 nm. Criados inicialmente com o objetivo de obter o maior aproveitamento do petróleo que consiste em uma mistura de frações composta de moléculas longas e ramificadas que poderia ser aproveitada para a geração de gasolina e outros produtos petroquímicos (MASCARENHAS; OLIVEIRA, 2001).

Dessa problemática, surgiram inúmeras pesquisas científicas para sintetizar um material com um diâmetro de poro maior. Foi então que em 1992, a empresa norte americana conhecida como Mobil oil, do ramo do petróleo, sintetizaram as primeiras peneiras moleculares a base de sílica (ANTONAKOU et al., 2006).

A família dessas peneiras moleculares foi denominada M41S – ‘M’, de Mobil, e ‘S’ de síntese (no caso, 41). Ela é composta por três membros, o MCM-41, o MCM-48 e o MCM-50. Novas oportunidades de aplicação desse materiais foram criadas, como por exemplo a limpeza de rios contaminados pelo petróleo, o seu uso como suporte para vários metais formando uma nova espécie catalítica (ARAÚJO et al., 2017).

A síntese de materiais mesoestruturados à base de silício ocorre por meio do uso de três ingredientes em quantidades rigorosamente apropriadas: 1) um solvente, que pode ser a água; 2) uma fonte de sílica (por exemplo, silicato de sódio), que será responsável pela construção da parede do material mesoporoso; 3) um direcionador estrutural, moléculas (como o brometo de cetiltrimetilamônio) que definem a estrutura dos poros e controlam seu diâmetro (HUSSAIN; SONG; IHM, 2012).

Após a criação das peneiras mesoporosas da família M41S, foram criadas as peneiras HMS e MSU, obtidos a partir do uso de aminas neutras ou do uso de surfactantes neutros à base de óxido de polietileno. Compostos com canais cilíndricos, porém não paralelos como no MCM-41. E a partir de uma nova rota de síntese para materiais mesoporosos envolvendo copolímeros tribloco como agente direcionador de estrutura. Foram criados os materiais conhecidos como SBA-15 com mesoporos também ordenados e monodirecionais, mas com diâmetros maiores que 50 nm e paredes mais espessas que a MCM-41. (MARTINS et al., 2006).

2.4.1 MCM-41

A família M41S composta por três membros é apresentada como descrito na Figura 2.6: a MCM-41, com um arranjo hexagonal de poros; a MCM-48, que possui um sistema cúbico com seus canais interconectados; e a MCM-50, o sólido lamelar (SCHWANKE et al., 2010).

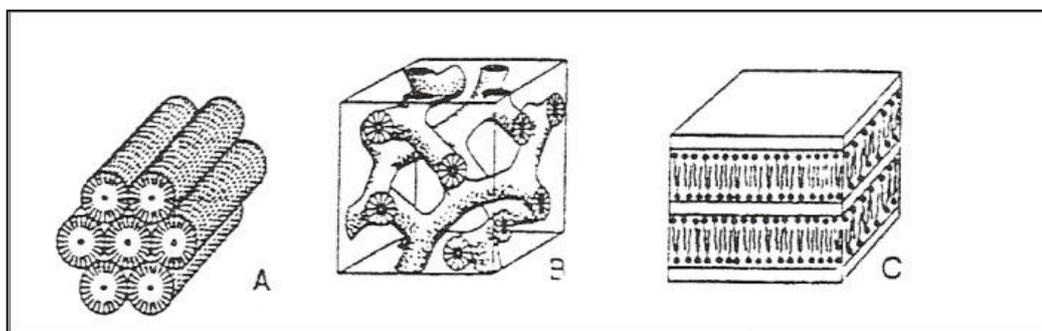


Figura 2.6: Representação esquemática das estruturas de cristal líquido, (A) MCM-41, (B) MCM-48 e (C) MCM-50.

Fonte - (SCHWANKE et al., 2010).

Produzida a partir de uma síntese mais simples, a MCM-41 é constituída puramente de silício com paredes amorfas em torno de um arranjo hexagonal de tubos paralelos, bem ordenado, o que lhe confere elevada área superficial específica, acima de 700 m²/g, sendo o tamanho de seus poros de 20 a 100 Å (ARAÚJO et al., 2017).

Para a síntese da MCM-41 utilizam--se três ingredientes principais: um solvente, geralmente uma base, uma fonte de sílica, onde também podem ser utilizadas fontes alternativas de silício e o agente direcionador da estrutura, o surfactante, que é responsável pela orientação da formação da estrutura (GARCI; CASTRUITA; MELE, 2012).

O mecanismo proposto pelos pesquisadores da Mobil para a síntese do MCM-41 ficou conhecido como o mecanismo de direcionamento por cristal líquido (Figura 2.7). Nesse mecanismo, o agente direcionador se auto-organiza dentro de uma fase de cristal líquido hexagonal, onde as micelas do tensoativo se agrupam em um ordenamento hexagonal antes de serem encapsulados por espécies inorgânicas, assim os ânions de silicato presentes no meio interagem com os grupamentos catiônicos do tensoativo e se condensam nas paredes das micelas. O direcionador é então retirado através da lavagem e calcinação do material (JIANG et al., 2012).

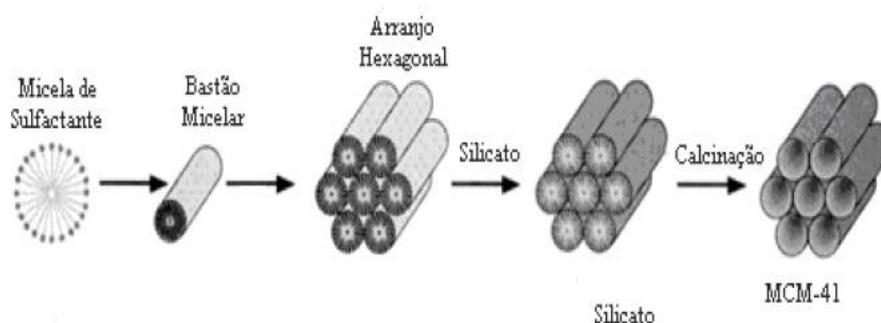


Figura 2.7: Mecanismo de direcionamento por cristal líquido.

Fonte - (FASOLO, 2006 apud BECK et. al., 1992)

O MCM-41 por ser constituído de sílica (átomos de Si, tetravalente, ligado a 4 átomos de oxigênio), com carga elétrica neutra, apresenta ausência de sítios ativos importantes para uma boa atividade catalítica. Esse fato pode ser melhorado pela introdução de íons metálicos na sua estrutura interna e externa (LIU et al., 2013).

2.4.2 Al-MCM-41

Materiais mesoporosos contendo alumínio, como o Al-MCM-41 com acidez aprimorada pelo aumento de sítios ácidos de Bronsted, são considerados de grande importância, uma vez que a presença de alumínio em

uma grande variedade de razões Si/Al no material pode gerar a acidez e as características necessárias para reações de craqueamento (ANTONAKOU et al., 2006).

A incorporação de heteroátomos nas paredes do MCM-41 permite o controle de suas características. Por exemplo, a incorporação de íons metálicos multivalentes na estrutura leva a formação de sítios ativos cataliticamente. Quando é adicionado um heteroátomo trivalente (M^{3+}), como o alumínio na Al-MCM-41 (Figura 2.7), é gerada uma densidade de carga negativa em torno do mesmo, fazendo-se necessário um cátion de compensação extra-estrutural. Quando um próton é utilizado como contraíon surge à acidez de Bronsted. O centro de Bronsted pode ser representado por um grupo hidroxila ligando o alumínio e o silício (MASCARENHAS & OLIVEIRA, 2001).

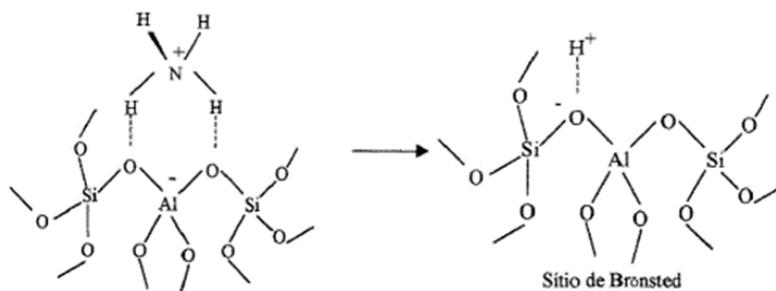


Figura 2.8: Representação esquemática do sítio de Bronsted no Al-MCM-41.

Fonte - (Pereira, 2010).

2.4.3 Impregnação com espécies metálicas

Para melhorar a atividade catalítica com o aumento de sítios ácidos, pode ser realizada a incorporação de uma variedade de metais na mesoestrutura por impregnação. Segundo Antonakou e colaboradores (2006) com a incorporação de vários metais (Ni, Al, Co, Mo, Fe, Cu), descobriu-se

que as propriedades catalíticas dos materiais mesoporosos poderiam ser melhoradas.

A impregnação consiste na introdução da fase ativa num sólido por um processo que depende necessariamente da superfície do suporte. No caso da peneira mesoporosa Al-MCM-41, o comportamento de adsorção dessas espécies é influenciado pelo teor de alumínio presente no suporte (LIU et al., 2013).

Os catalisadores impregnados podem ser preparados a partir da impregnação sem interação e com interação com o suporte. A impregnação sem interação, conhecida como impregnação úmida, é a molhagem do suporte sem excesso de solução. Consiste em adicionar um volume de solução que contém o metal a ser impregnado nas proporções desejadas a massa do catalisador (TURAGA; SONG, 2003).

A impregnação com interação é o método onde a fase ativa interage com o suporte formando vários tipos interações: ligações de Van der Waals, ligações iônicas e covalentes. O caso mais frequente é a formação de ligações iônicas, sendo esse método conhecido como permuta iônica. Consiste na troca estequiométrica de um íon por outro, obedecendo uma relação de equilíbrio (FIQUEIREDO & RIBEIRO., 2007).

Através da revisão da literatura, pode-se observar que pesquisas na área de produção de biocombustíveis a partir de subprodutos como os ácidos graxos com uso de catalisadores mesoporos é um assunto relevante, pois traz uma nova forma de produção alternativa de energia com geração de menos poluentes para o meio ambiente, utilizando matéria prima renovável.

2.5. Catalisadores ácidos

A catálise ácida está relacionada a reações catalisadas por centros ácidos do tipo protônicos (sítios ácidos de Bronsted) e centros de Lewis. A acidez de Bronsted é característico de materiais que possuem um grupo

doador de prótons representado de forma simplificada como H^+ ligado a um átomo de oxigênio (-OH) em superfícies de óxidos. A acidez de Bronsted é geralmente utilizada em mecanismos reacionais envolvendo craqueamento e hidrocraqueamento (MORENO & RAJAGOPAL, 2009).

A acidez de Lewis compreende os sistemas próticos e não próticos, onde uma ácido é a espécie que atua como receptor de elétrons e a base como a espécie doadora de par de elétrons. Como exemplo de sistema não prótico, tem-se a interação entre os metais de transição e diferentes ligantes, onde esses metais são capazes de receber elétrons devido a seus orbitais *d* incompletos. Os centros de Lewis do catalisador não atuam diretamente na reação, embora possam aumentar a força ácida dos centros de Bronsted. Logo, na catálise ácida, a atividade dos catalisadores depende da concentração dos centros protônicos (FIQUEIREDO & RIBEIRO, 2007).

As peneiras moleculares a base de sílica (SiO_2) praticamente não apresentam sítios ácidos de Lewis, pois produzem com facilidade grupos silanóis (Si-OH), centros de Bronsted, que cobrem a superfície interna e externa do material. Contudo, esses grupos não exibem uma acidez satisfatória, normalmente consiste numa acidez fraca ou no máximo moderada (NAIK et al., 2010).

A acidez protônica das peneiras moleculares depende essencialmente dos grupos hidroxilo em ponte da rede, T-(OH)-Si, onde T é um cátion de metal alcalino. Esses centros de Bronsted podem ser criados pela introdução de cátions de metais alcalinos (como Al, B, Ga) durante a síntese. Por exemplo, a acidez nas sílicas pode ser incrementada pela substituição isomórfica dos átomos de silício, que possuem carga formal +4, por cátions trivalentes, como alumínio, gerando uma carga negativa para cada átomo substituído. Cada carga negativa residual da rede é neutralizada na superfície do sólido por outros cátions, usualmente metais alcalinos ou alcalinos terrosos, chamados de "cátions de compensação" (FASOLO, 2006).

2.6 Catalisadores bifuncionais

Quando o suporte de um catalisador apresenta atividade catalítica, o catalisador se diz bifuncional. O catalisador é formado por uma fase monometálica (Mo, Ni, Co, Fe, Cu) ou bimetálica (CoMo, NiMo, Pt-Ir) disperso em um suporte que exibe uma função ácida. A fase metálica pode catalisar reações de hidrogenação e desidrogenação, enquanto que o suporte pode atuar em reações de isomerização (SOUZA, 2005).

Os catalisadores bifuncionais promovem as reações de desidroisomerização, desidrogenação, isomerização e de desidrociclicização através de um mecanismo bifuncional. Por exemplo, esses catalisadores podem atuar na reforma da nafta (mistura de parafinas e naftenos na faixa de C₅-C₁₀) para obtenção de gasolina com maior índice de octanos. A reação de desidroisomerização de naftenos C₅ resulta em aromáticos, como o benzeno; a isomerização das parafinas lineares resulta em isoparafinas; a reação de desidrociclicização das parafinas lineares resulta em aromáticos, como o tolueno e a desidrogenação das parafinas e naftenos C₆ resulta em olefinas e aromáticos (YOSHIOKA, 2008).

Os catalisadores suportados em peneiras moleculares mesoporosas e zeólitas, a base de sílica, apresentam um mecanismo bifuncional, sendo amplamente aplicada em reações de craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e ácidos graxos. Os produtos gerados por esse processo apresentam maior qualidade devido à baixa quantidade de compostos oxigenados, indesejáveis em biocombustíveis (SILVA, 2014).

A combinação de espécies metálicas, seja por impregnação ou troca iônica, com a peneira molecular do tipo MCM-41 com grandes dimensões de poro, elevada área superficial e acidez específica, torna-os uma excelente alternativa para o craqueamento catalítico de óleos e seus subprodutos. Uma vez que produzem um produto líquido com menos compostos oxigenados pesados e possivelmente mais ricos em produtos de alto valor (ANTONAKOU et al., 2006).

Araújo e colaboradores (2017) estudaram a eficiência do catalisador Al-MCM-41 com razão Si/Al igual a 50 durante a pirólise de óleo de girassol. Observaram que na presença do catalisador houve uma redução na produção de compostos ácidos, indicando um aumento da descarbonilação/descarboxilação, melhorando assim a qualidade dos produtos gerados. Esse fato pode ser explicado pela presença de sítios ácidos moderados advindos da inserção de Al *in Situ*.

A utilização de catalisadores ácidos no processo de pirólise de óleos vegetais e seus subprodutos altera significativamente a quantidade e composição dos produtos em comparação ao craqueamento térmico. A seletividade para a reação também é alterada, a presença desses catalisadores favorece a formação de olefinas terminais e compostos aromáticos. As olefinas terminais estão presentes provavelmente devido a ocorrência de um grande número de reações de isomerização. Já os compostos aromáticos sugerem uma capacidade de transferência de hidrogênio atribuído aos sítios ácidos dos catalisadores (MORENO; RAJAGOPAL., 2009)

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais utilizados

3.1.1 Reagentes

- Sílica comercial (Aerosil 200)
- Aluminato de sódio (Aldrich)
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) (Aldrich)
- Hidróxido de sódio 50% p/p (NaOH) (Merck)
- Nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Vetec, p.a)
- Água destilada

3.1.2 Gases

- Hélio - AGA (99,995 %)
- Nitrogênio - AGA (99,999 %)
- Ar comprimido

3.2 Síntese do catalisador

Foi preparada amostra de Al-MCM-41 com razão Si/Al (SAR) igual a 60, segundo adaptação da metodologia posposta por Barbosa (2004). Para este preparo foram utilizados sílica comercial (Aerosil 200) e aluminato de sódio como fontes de Si e Al, respectivamente. Como direcionador da estrutura mesoporosa foi utilizado brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr), na forma de solução aquosa 25% p/p. Para manter o pH básico, utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio 50% p/p. A composição molar das principais espécies na solução foi de 1 SiO₂: 0,02 Al₂O₃: 0,1 Na₂O: 0,3 CTMA: 26 H₂O.

As amostras foram preparadas a partir de três soluções classificadas como A, B, C. Na solução A, 20,2 g de Sílica (SiO₂) foram dissolvidas em 38,3g de água destilada. Para a solução B, 2,8 g de hidróxido de sódio (NaOH) foram adicionadas a 2,8 g de água destilada e na solução C, 36,8 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) foram dissolvidos em 110,5 g de água destilada.

Adicionou-se a solução B, a quantidade de 0,9 g de aluminato de sódio e posteriormente a solução C, sob agitação vigorosa e constante até completa dissolução do aluminato de sódio. A solução A foi então adicionada, sob agitação vigorosa, a temperatura ambiente. A mistura foi então colocada em autoclaves sem agitação e aquecida a 150 °C por 48 horas.

Após esse processo, o produto sólido foi lavado com água destilada utilizando uma centrífuga e seco em estufa à temperatura de 100 °C durante 4 horas. Após esta etapa, o material foi calcinado para remoção do direcionador remanescente na estrutura porosa.

3.3 Calcinação dos catalisadores

A calcinação do material foi realizada em reator de quartzo, inicialmente sob atmosfera inerte (N_2 , 50 mL/min) até 370 °C a uma taxa de 10°C/min por 1h 33 min para remoção do direcionador remanescente na estrutura porosa, pois o uso de atmosfera inerte impede que haja a formação de vapores d'água, que seriam responsáveis pela remoção de todo ou parte do Al presente na estrutura do suporte Al-MCM-41(60). Após está etapa, o fluxo de N_2 foi substituído por ar sintético (50 mL/min) mantendo-se a temperatura de 550 °C por 18 horas, para queima restante do direcionador.

3.4 Impregnação

Depois de calcinado, o suporte Al-MCM-41 foi impregnado com os metais Mo e Ni. As fontes dos metais Mo e Ni foram heptamolibdato de amónio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) e nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), respectivamente. A composição desejada foi de 10% p/p de NiO e 10% p/p de MoO_3 .

Para a impregnação do suporte foi utilizado uma massa equivalente a 10% de heptamolibdato de amónio, que foi inicialmente submetido a uma ativação térmica a 400 °C por um período de 4 horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para obter o molibdênio na forma de óxido. Em seguida houve a impregnação do MoO_3 em Al-MCM-41 através da metodologia de mistura física. Após a impregnação a amostra foi ativada a 700 °C por 4 horas afim de eliminar os compostos nitrogenados oriundos dos precursores do metal utilizado.

A impregnação do metal Ni foi feita através da metodologia de ponto úmido, que consiste em adicionar um volume de solução que contém o metal a ser impregnado nas proporções desejadas a massa do catalisador, de acordo com o volume de poro estimado pela massa da amostra, de forma que

após a adição da solução, o suporte demostre estar apenas úmido. Após esta etapa, a amostra foi ativada a 700 °C por 4 horas.

3.5 Caracterização dos catalisadores

3.5.1 Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados num intervalo de 1° a 50° com uma velocidade de varredura de $0,25^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. As amostras em pó foram analisadas sem nenhum tratamento prévio.

3.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR)

Os espectros dos complexos na região do infravermelho foram registrados usando o aparelho BOMEM-MB-102, na faixa de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, usando pastilhas de KBr, para as análises em fase sólida.

3.5.3 Fluorescência de raios X (FRX)

As medidas de fluorescência de raios X foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRF-1800. As amostras foram analisadas em forma de pastilhas prensadas formadas a partir de uma mistura de 0,15 g de ácido bórico e 0,15 g do material a ser analisado.

3.5.4 Adsorção e dessorção de N₂

A área específica foi calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), considerando a porção linear do gráfico BET ($p/p_0 = 0,05-0,25$). O tipo de porosidade, o volume e diâmetro dos poros foi determinado por meio do método Barret-Joyner-Halenda (BJH). As medidas foram realizadas por meio de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K em um equipamento ASAP 2000. As amostras foram pré-tratadas a 350 °C, por 3 horas, sob vácuo a fim de promover a limpeza das superfícies.

3.5.5 Análise termogravimétrica (ATG)

As amostras foram submetidas em equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, sob vazão constante de 50 mL/min de nitrogênio a temperatura de 700 °C sendo utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Foram utilizadas aproximadamente 2 mg de amostra.

3.5.6 Redução à temperatura programada (RTP)

As propriedades redox dos catalisadores sintetizados foram estudadas por meio de redução com hidrogênio a temperatura programada. Para realização dessas medidas as amostras foram submetidas a aquecimento sob fluxo de uma mistura 5% de H₂ em He (25 mL. min⁻¹), numa taxa de 10 °C.min⁻¹ até 1000 °C. As medidas foram conduzidas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200, no qual a concentração de hidrogênio na saída do reator foi monitorada através do sinal do fragmento de massa $m/z = 2$.

3.5.7 Termodessorção de amônia (TPD-NH₃)

A medida da densidade dos sítios ácidos da amostra foi realizada pela análise de termodessorção de amônia (TPD-NH₃). Inicialmente a amônia foi adsorvida a temperatura ambiente por 1 hora, em seguida as amostras foram aquecidas numa taxa de 10 °C/min até 150 °C por 1 hora sob fluxo de He. A etapa de dessorção de amônia foi realizada sob fluxo constante de 25 mL/min até 700 °C, sendo utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O equipamento utilizado foi o Chemisorb 2720, Pulse Chemisorption System, Micromeritics, dotado de um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases.

3.6 Caracterização do ácido graxo

3.6.1 Análise termogravimétrica (ATG)

As amostras foram submetidas em equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, sob vazão constante de 50 mL/min de nitrogênio e aquecidas até 1000 °C, sob uma taxa de 10°C/min. Foram utilizadas aproximadamente 2 mg de amostra.

3.6.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O equipamento utilizado para realização das análises foi o Shimadzu Differential Scanning Calorimeter, modelo DSC – 60. As amostras foram aquecidas até 600 °C, taxa de 10 °C. min⁻¹ e vazão de nitrogênio (50 mL/min). Foram utilizadas 2 mg de amostra.

3.7 Teste Catalítico

O teste catalítico ocorreu em um modelo multi-shot pyrolyzer EGA/Py-3030d (Frontier Laboratories LTD) conectado com um GC-MS-5799A (Agilent). Aproximadamente 1,1 miligramas da amostra foi introduzida em um porta amostra de titânio. A temperatura de reação utilizada foi de 650 °C e as amostras foram mantidas na temperatura de reação durante 20 s. Para análise cromatografica dos produtos foi usada uma coluna HP-5MS (30 m de comprimento, 250 µm de diâmetro, 0,25 µm de espessura do filme) com uma rampa de aquecimento compreendendo uma temperatura inicial de 40 °C durante 3 minutos. A taxa do fluxo de hélio através da coluna foi de 2 mL/min. A temperatura da interface do pirolisador foi de 320 °C.

3.7.1 Preparação dos catalisadores com o composto graxo

Inicialmente houve a adição do ácido graxo ao catalisador na proporção 1:10, sendo realizada uma mistura mecânica. Posteriormente, a mistura foi aquecida até uma temperatura superior à de fusão do ácido dodecanóico (60 °C), e constantemente homogeneizada. Tal tratamento permitiu ao composto orgânico migrar na superfície e nos poros do catalisador. Após esta etapa, a mistura, ainda na forma de pó, foi guardada ao abrigo da umidade e depois adicionada ao porta-amostra de titânio, e coberto por lã de quartzo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos catalisadores utilizados nos testes catalíticos e da biomassa, o ácido dodecanóico. E os resultados dos testes de flash pirólise do ácido dodecanóico sem e com a presença dos catalisadores.

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

A análise de DRX permite determinar quais fases estão presentes na estrutura dos catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41. Na Figura 4.1 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41.

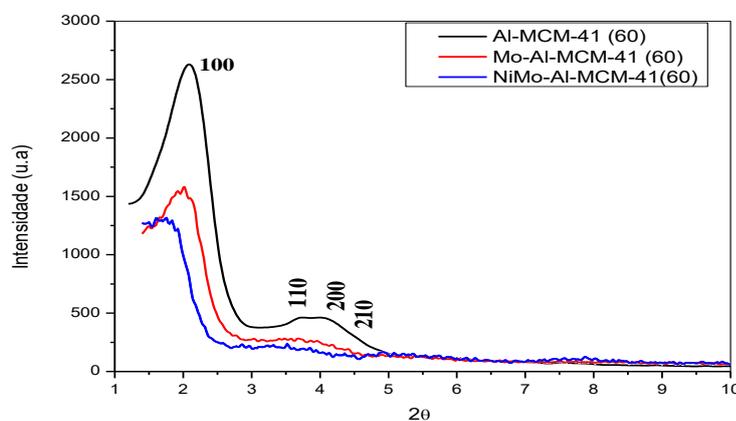


Figura 4.1. Difratogramas de raios X da Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41.

Como pode ser visto a partir da Figura 4.1, o difratograma do catalisador Al-MCM-41 exibiu um pico de maior intensidade em baixo ângulo, tal como $2\theta = 2,1^\circ$, característico do plano de reflexão (100) e um pico de menor intensidade e maior largura ($2\theta = 3-4^\circ$) relacionados aos planos de reflexão (110), (200) e (210), que sugere uma perda de homogeneidade e simetria hexagonal da estrutura cristalina devido a quantidade de alumínio presente na sua estrutura. Todos os picos presentes indicam a ordenação da mesofase hexagonal do material (YU et al., 2013).

Os picos relacionados aos catalisadores Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41 sugerem que o arranjo hexagonal dos mesoporos foi mantido após a incorporação dos íons metálicos (Mo e Ni) na estrutura. Contudo, a inserção desses íons metálicos nas amostras podem resultar na destruição parcial da ordenação hexagonal, como pode se verificar a partir da diminuição da intensidade e alargamento dos picos do plano (100) das amostras Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41 (BARBOSA et al., 2004).

4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR)

A análise por espectroscopia na região do infravermelho foi gerada em um alcance de 4000 a 400 cm^{-1} . A Figura 4.2 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras de Al-MCM-41 com razão Si/Al igual a 60 calcinada (a) e não calcinada (b). A análise foi conduzida com a finalidade de verificar a remoção do direcionador da estrutura do material e as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições na estrutura da peneira molecular Al-MCM-41.

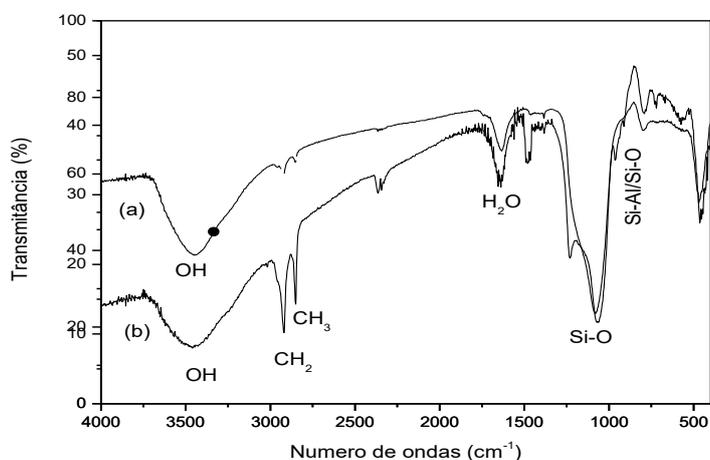


Figura 4.2. Espectro de infravermelho para o Al-MCM-41 nas formas calcinada (a) e não calcinada (b).

Pode-se observar que a calcinação do material foi eficiente, pois a não observância da banda na faixa de 2750 a 3000 cm^{-1} , no espectro da amostra calcinada, possibilita concluir que todo o surfactante foi removido dos poros da peneira molecular. Foram observadas também bandas típicas referentes à estiramentos assimétricos da ligação Si-O na faixa de 1000 - 1250 cm^{-1} e de 750 -1000 cm^{-1} relacionadas a estiramentos simétricos das ligações T-O (T = Si, Al), muito comuns em silicatos e aluminosilicatos. A banda de absorção na faixa de 1500 – 1750 cm^{-1} é atribuída à água adsorvida no material (ARAÚJO et al., 2017).

4.1.3 Fluorescência de raios X (FRX)

A análise de fluorescência de raios X dos catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e Ni-Al-MCM-41 foi conduzida afim de investigar a razão Si/Al (SAR) do suporte. Como também a quantidade de íons metálicos incorporados a estrutura mesoporosa dos catalisadores. Os resultados obtidos pela análise por FRX podem ser observadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química do suporte e catalisadores

Catalisadores	Si%	Al%	Mo%	Ni%	Si / Al
Al-MCM-41	73,2	1,98	-	-	37,0
Mo-Al-MCM-41	82,0	2,01	4,75	-	40,8
NiMo-Al-MCM-41	79,5	1,79	-	8,09	44,4

A análise por FRX mostrou uma razão Si/Al (SAR) inferior ao teórico, indicando que uma parte maior de alumínio foi incorporada na estrutura. O resultado obtido para o suporte foi aproximadamente igual a 37 em vez de 60. A quantidade de Ni na estrutura foi próximo ao esperado, e a quantidade de Mo foi aproximadamente metade do planejado. Os valores de Si/Al foram alterados pelo procedimento de impregnação (LIU et al., 2013).

4.1.4 Adsorção e dessorção de N₂

A Figura 4.3 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ referentes ao suporte Al-MCM-41 calcinado obtidas pelo método BJH (Barret, Joyner and Halenda).

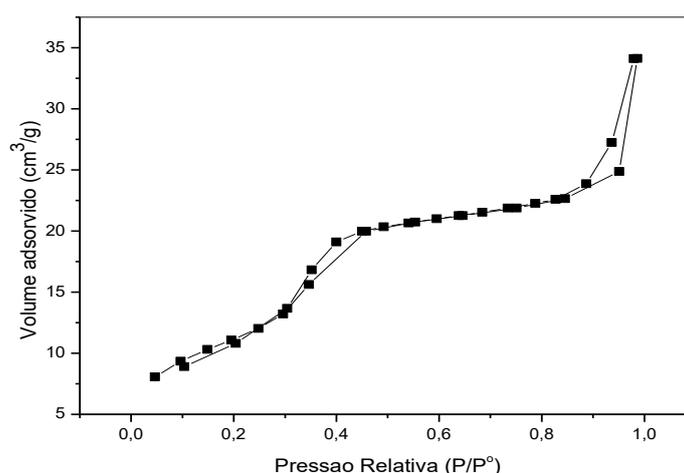


Figura 4.3. Adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K da amostra calcinada de Al-MCM-41.

Segundo as regras da IUPAC e baseado nas isotermas obtidas para o suporte Al-MCM-41, pode-se classificar as isotermas como do tipo IV, característica de matérias mesoporosas. A isoterma é do tipo IV com histerese do tipo H1 entre uma faixa estreita de pressão relativa ($P/P_0 = 0,35-0,6$), resultante de processos diferentes de condensação capilar. Este tipo de histerese confirma a geometria cilíndrica dos poros (ARAÚJO et al., 2017).

A Tabela 4.2 apresenta a área superficial medida pelo método BET (Brunauer, Emmett and Teller), volume total de poros e o diâmetro médio dos poros das amostras Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41, NiMo-Al-MCM-41.

Tabela 4.2: Resultados de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro.

Catalisador	V_p (cc/g)	D_p (nm)	S_{BET}
Al-MCM-41	0,9	4,5	849
Mo-Al-MCM-41	0,9	4,3	780
NiMo-Al-MCM-41	0,7	4,4	593

Comparando os resultados da análise textural do Al-MCM-41 impregnado com os metais Mo e Ni com o do suporte Al-MCM-41 e os resultados obtidos com o difratograma das amostras, pode-se observar que houve uma diminuição significativa da área superficial e no volume de poros, provavelmente resultado da diminuição da intensidade e alargamento dos picos do plano (100) da mesofase hexagonal das amostras. Esse fato, pode ser explicado pela incorporação das fases metálicas (Mo e Ni) nos poros do suporte, o que sugere uma perda de homogeneidade e simetria hexagonal da estrutura cristalina, sendo os valores semelhantes aos apresentados por Badoga e colaboradores, 2017.

4.1.5 Análise Termogravimétrica (ATG)

Os perfis das curvas da análise termogravimétrica das amostras de Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41 estão apresentados respectivamente nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 e as regiões de perda de massa em função da temperatura estão indicadas na Tabela 4.3.

Para a amostra Al-MCM-41 são observadas três regiões de perda de massa. E para as amostras Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41 apenas duas regiões.

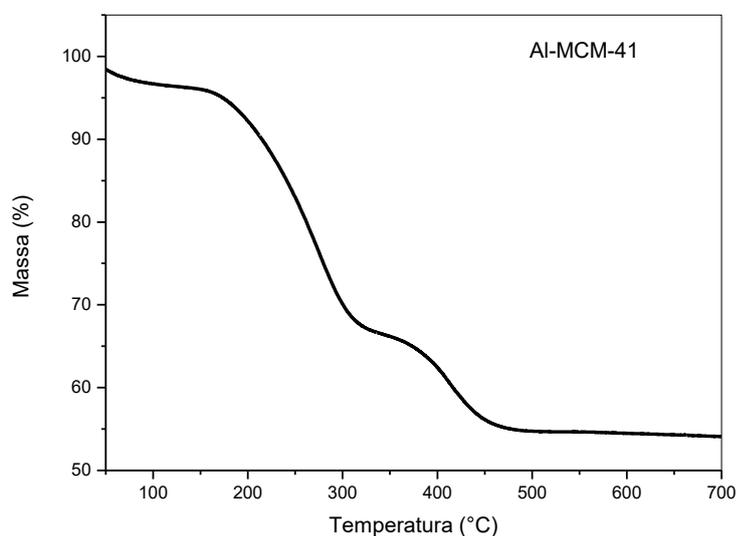


Figura 4.4 - Perfis da análise TG da Al-MCM-41.

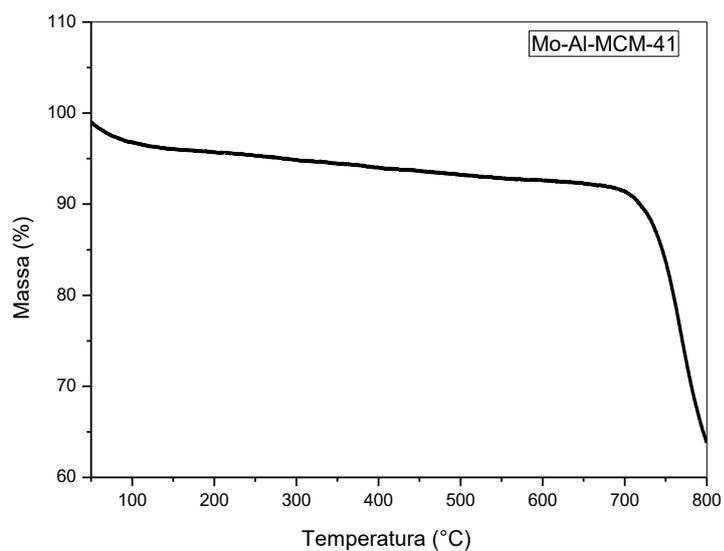


Figura 4.5 - Perfis da análise TG da Mo-Al-MCM-41.

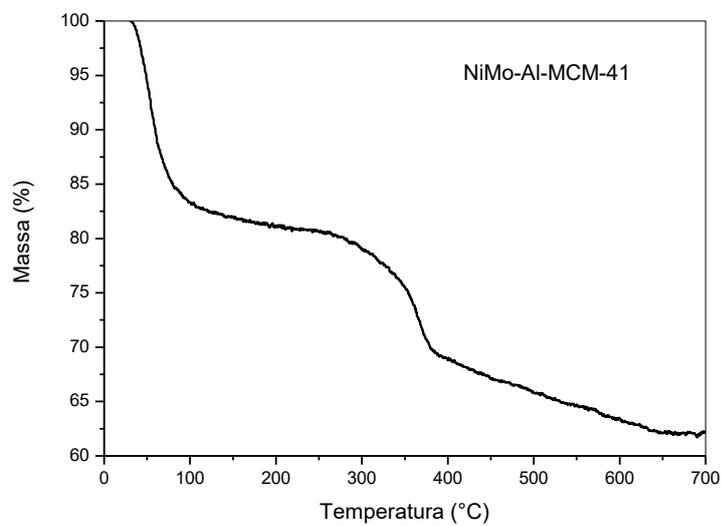


Figura 4.6 - Perfis da análise TG da NiMoAl-MCM-41.

Tabela 4.3 - Dados da análise térmica dos catalisadores

Amostras	Perda de massa (%)		
	<101 °C	101-350 °C	350-500 °C
Al-MCM-41	2,0	33,0	10,0
Mo-Al-MCM-41	<100°C	>550°C	----
	7,0	29,0	
NiMo-Al-MCM-41	<100°C	>200°C	----
	18,0	20,0	

Para a amostra Al-MCM-41 a primeira região de perda de massa, igual a 2%, está relacionada à perda de umidade que estava fisicamente adsorvida nos poros do material. A segunda região de perda, com 33%, é atribuída à degradação das moléculas orgânicas do direcionador (CTMABr). A terceira região de perda, em média 10%, está associada à remoção residual do direcionador e liberação de água resultante da condensação secundária dos grupos silanóis, semelhante a literatura (ARAÚJO et al., 2017).

As amostras Mo-Al-MCM-41 e NiMo-al-MCM-41, tem a primeira região de perda de massa, com 7 e 18%, sendo atribuída à evaporação de água presente na amostra. A segunda região, com 29% e 20%, atribuída a decomposição dos sais de molibdênio e níquel nos seus respectivos óxido (BASTON, 2011).

4.1.6 Redução à temperatura programada (RTP)

As propriedades redox dos catalisadores sintetizados foram estudadas por meio de redução com hidrogênio à temperatura programada. A Figura 4.7 e 4.8 apresentam os perfis de RTP dos catalisadores Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41, respectivamente.

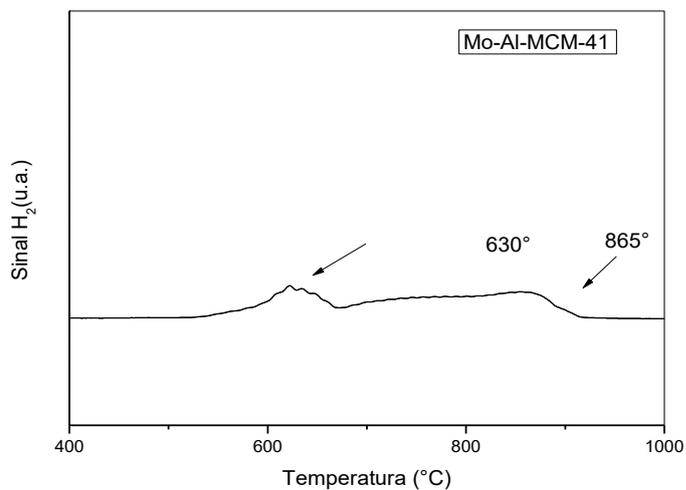


Figura 4.7 – Perfil de RTP do catalisador Mo-Al-MCM-41.

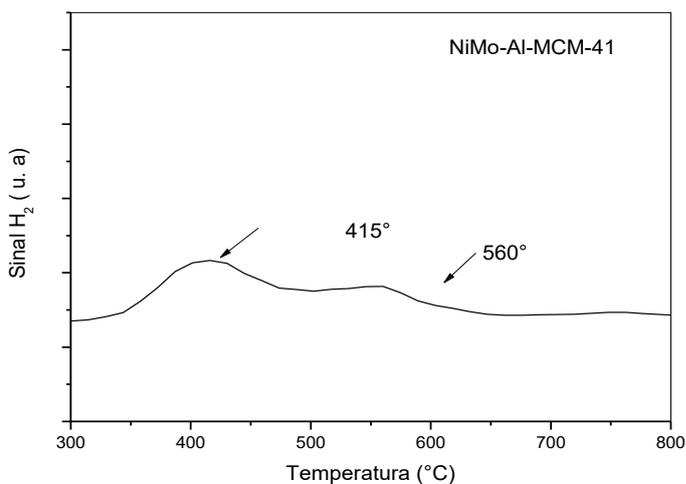


Figura 4.8 – Perfil de RTP do catalisador NiMo-Al-MCM-41.

Para o perfil do catalisador Mo-Al-MCM-41 pode-se observar duas etapas de redução: a primeira, em torno de 550-700 °C, ocorre a redução da espécie MoO₃ a MoO₂ e na segunda em torno de 865 °C, a redução desta última a Mo⁰ (KLIMOVA; CALDERÓN; RAM, 2003; MASALSKA; GRZECHOWIAK; MROZIN, 2006).

Já para o perfil do catalisador NiMo-Al-MCM-41, a redução da espécie Mo ocorreu a temperaturas mais baixas comparado ao catalisador Mo-Al-MCM-41, indicando que houve uma melhora na redutibilidade da espécie.

O catalisador NiMo-Al-MCM-41 exibe também uma região de redução de baixa temperatura (300-500 °C) que pode ser atribuído à redução de NiO de Ni²⁺ para Ni⁰ fracamente ligado a superfície do suporte. A presença espécie Al no suporte MCM-41 é um fator importante para que ocorra uma melhor dispersão das fases metálicas Ni e Mo, devido as interações com o alumínio há uma redução no consumo de H₂ e nas temperaturas de redução (KLIMOVA; CALDERÓN; RAM, 2003).

4.1.7 Termodessorção de amônia (TPD-NH₃)

Esta análise tem por finalidade estudar as propriedades ácidas dos catalisadores por meio de medidas por dessorção à temperatura programa de NH₃. As Figuras 4.9, 4,10 e 4.11 apresentam os perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41. As concentrações de sítios ácidos podem ser observadas na Tabela 4.4.

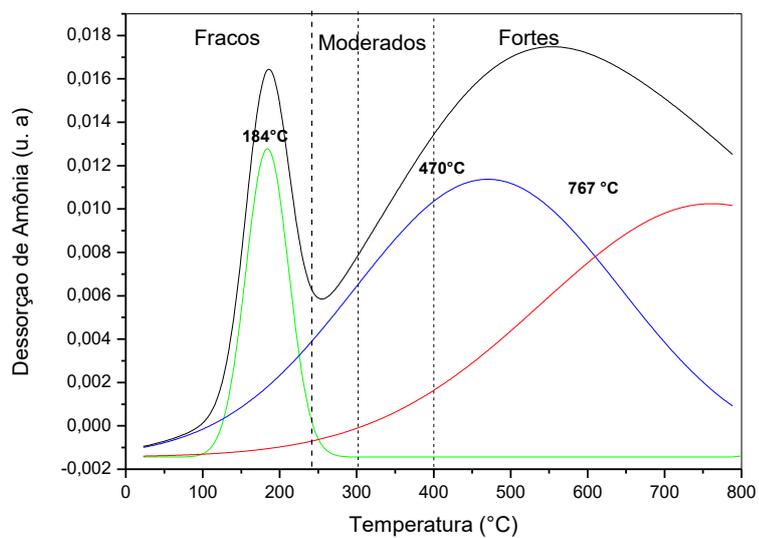


Figura 4.9 – Análise de TPD de amônia do Al-MCM- 41.

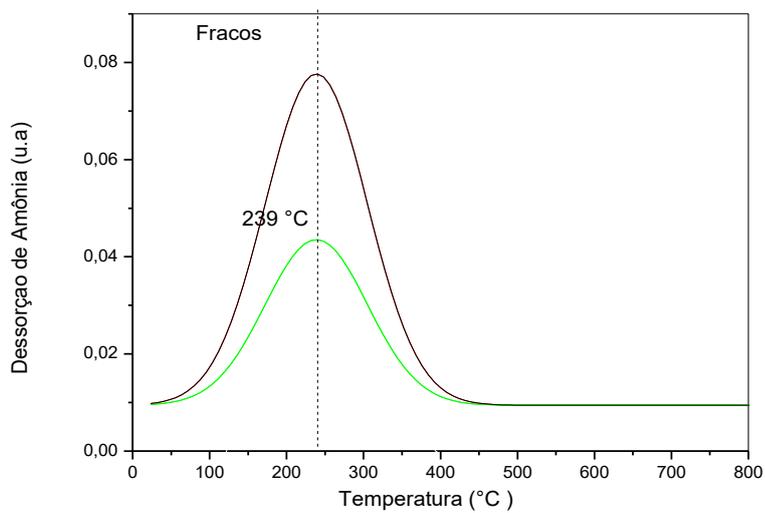


Figura 4.10 – Análise de TPD de amônia do Mo-Al-MCM- 41.

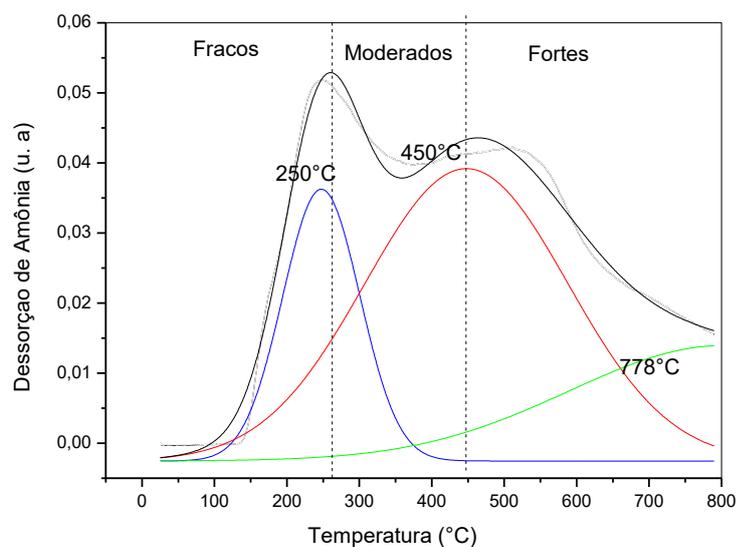


Figura 4.11 – Análise de TPD de amônia do NiMo-Al-MCM- 41.

Tabela 4.4 Concentração (mmol/g) de sítios ácidos dos catalisadores

Amostra	Fracos	Moderados	Fortes
Al-MCM-41	0,11	0,55	0,41
Mo-Al-MCM-41	0,53	-	-
NiMo-Al-MCM-41	0,43	0,85	0,30

A quantidade de sítios ácidos nas peneiras moleculares está relacionada à razão Si/Al, quanto maior esta relação, menor será a quantidade de alumínio presente e menor a quantidade de cátions de compensação, resultando num menor número de sítios ácidos. É possível incrementar a acidez de catalisadores sólidos pela ancoragem ou impregnação superficial de compostos com propriedades ácidas, como metais, óxidos metálicos ou heteropoliácidos. A partir da impregnação com óxidos metálicos é concebível a presença de sítios de Bronsted (KARNJANAKOM et al., 2017; INTANA et al., 2015).

De acordo com a Tabela 4.4, a maior concentração, em mmol/g, encontrada para o catalisador Al-MCM-41 foi em sítios ácidos moderados. O pico de dessorção a baixa temperatura ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) se refere provavelmente a sítios ácidos de Bronsted de meio fraco que estão ligados ao alumínio com coordenação tetraédrica (AlO_4^-). E a dessorção a alta temperatura ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) pode representar sítios ácidos de Lewis na superfície da peneira molecular que são criados pela desidratação do alumínio substituído isomorficamente pelo silício (sítio ácido de Bronsted) (INTANA et al., 2015; PODILA et al., 2017) .

Para o catalisador Mo-Al-MCM-41 não foram observados sítios ácidos moderados e fortes, esse fato pode se relacionar a quantidade presente de óxido de molibdênio na superfície, o que proporcionou a formação de polimolibdatos de molebdênio no lugar de MoO_3 , gerando possivelmente a redução no número de sítios ácidos, já que os óxidos de MoO_3 são responsáveis pelos centros ácidos do catalisador. Em relação ao catalisador NiMo-Al-MCM-41 observou-se um aumento na concentração de sítios ácidos fracos e moderados em comparação com o Al-MCM-41 característica dos orbitais *d* vazios do níquel metálico que conferem-lhe a acidez de Lewis (KLIMOVA; CALDERÓN; RAM, 2003).

4.2 Caracterização do ácido graxo

4.2.2 Análise termogravimétrica (ATG)

As curvas ATG/DTG apresentadas na Figura 4.12 representam o comportamento térmico do ácido dodecanóico puro.

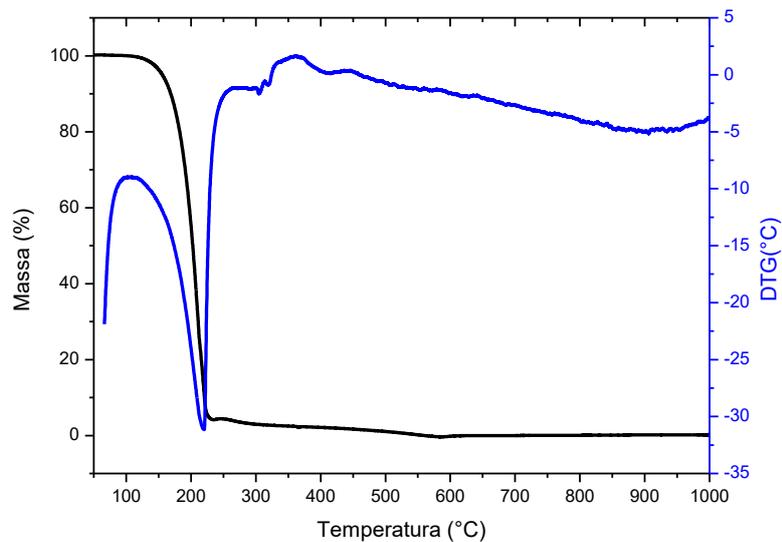


Figura 4.12 – Curvas ATG/DTG do ácido dodecanóico.

Observou-se a partir da curva ATG/DTG do ácido dodecanóico puro apenas uma região de perda de massa, provavelmente relacionada a degradação da matéria orgânica e formação de olefinas. Iniciando-se em 115 °C com perda de aproximadamente 90% de sua massa até atingir 280 °C. Este resultado pode ser apontado pela análise derivativa com temperatura máxima de dessorção a 220 °C.

4.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O perfil de DSC do ácido dodecanóico puro, Figura 4.13, apresenta as propriedades de consumo de energia semelhante ao processo de pirólise térmica.

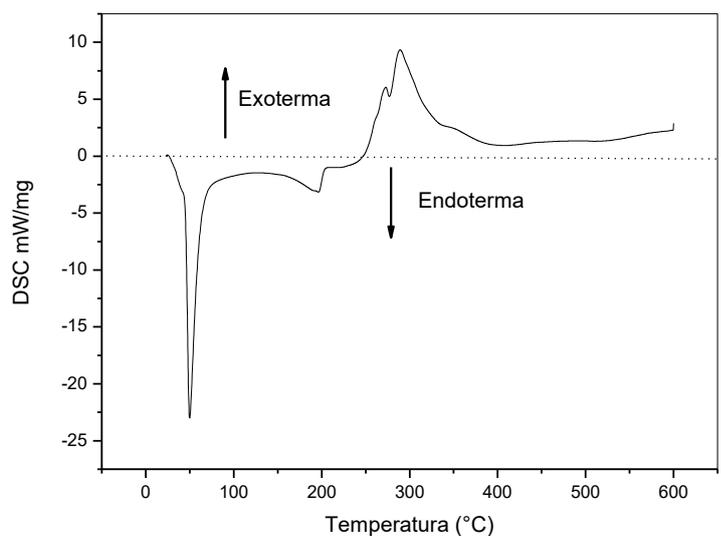


Figura 4.13 – DSC do ácido dodecanóico.

O perfil de DSC do ácido dodecanóico puro apresenta reações endotérmicas em temperaturas inferiores a 200 °C, fato que pode estar associado à remoção de umidade. A curva acima de 250 °C é atribuída a reações exotérmicas possivelmente associada à degradação de matéria orgânica.

4.3 Flash pirólise do ácido dodecanóico puro e adsorvido sobre os catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41.

A flash pirólise térmica e termocatalítica do ácido dodecanóico foi realizada a temperatura de 650 °C. Os catalisadores avaliados foram o Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41.

A pirólise do ácido dodecanóico puro e adsorvido sobre os catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41 foi realizada a 650°C sob fluxo de hélio numa taxa de aquecimento de 1000 °C.s⁻¹.

A fim de facilitar a análise dos produtos obtidos com a pirólise térmica e termocatalítica, estão apresentados nas Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 os compostos detectados por GC/MS e identificados com base nos tempos de retenção e por comparação com os fragmentos padrões de espectro de massa do banco de dados da National Institute of Standards and Testing (NIST).

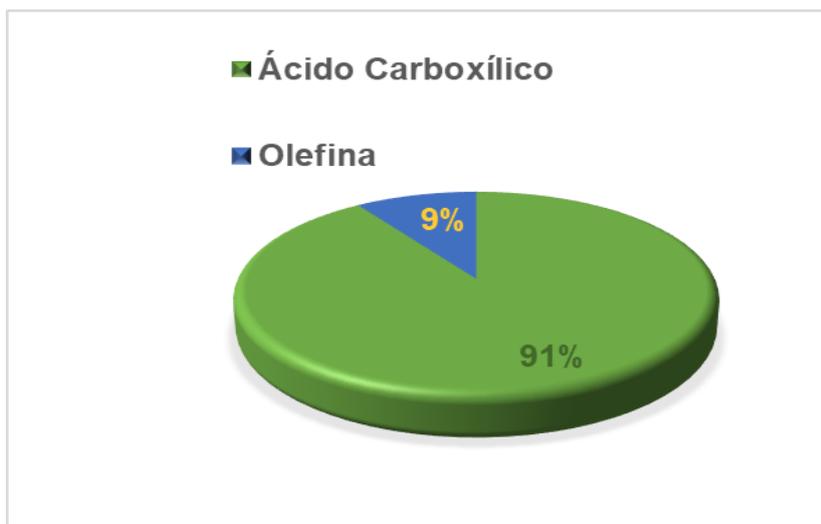


Figura 4.14 Rendimento dos produtos da pirólise do ácido puro

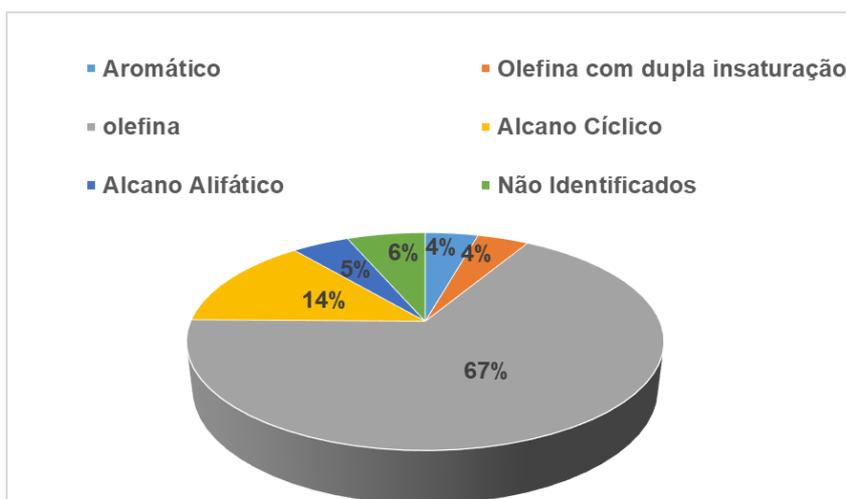


Figura 4.15 Rendimento dos produtos da pirólise do ácido puro + Al-MCM-41.

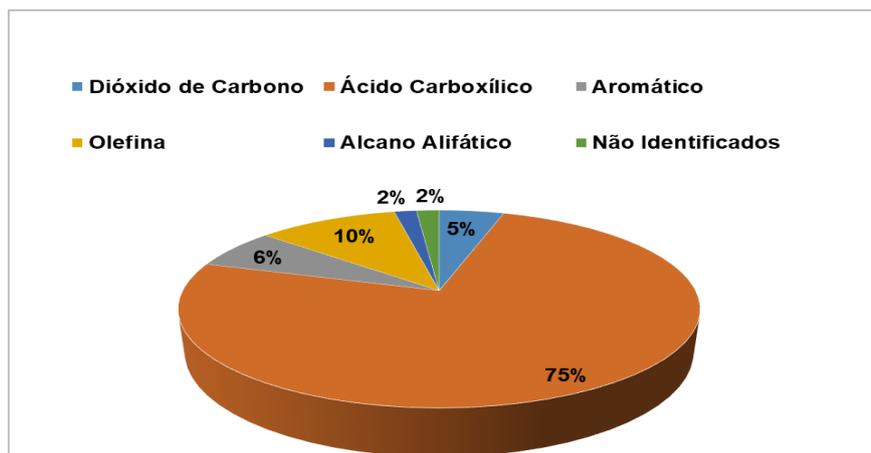


Figura 4.16 Rendimento dos produtos da pirólise do ácido puro + Mo-Al-MCM-41.

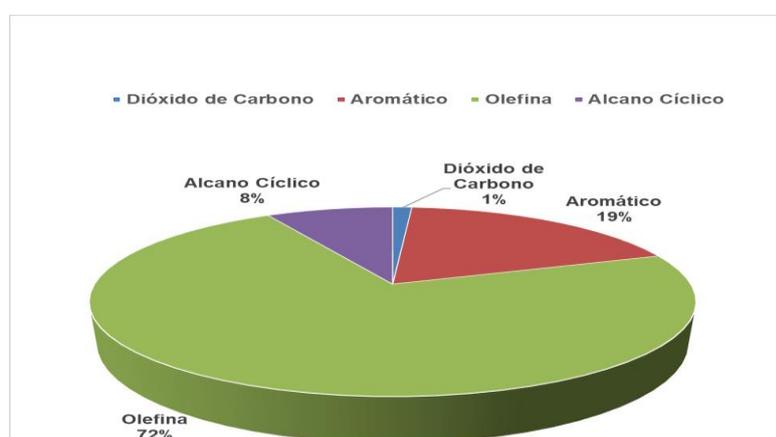


Figura 4.17 Rendimento dos produtos da pirólise do ácido puro + NiMo-Al-MCM-41.

O ácido graxo quando aquecido na quase ausência de oxigênio, a uma temperatura igual a 650 °C, pode realizar um processo conhecido como desoxigenação, que ocorre pela rota de descarbonização fornecendo como produtos olefinas terminais (WU et al., 2017). No caso do ácido dodecanóico foram gerados olefinas na faixa de C3 a C11 (9 %), tendo ainda como resíduo, apresentando uma alta porcentagem (91 %), o ácido não convertido, como pode ser observado na Figura 4.14.

No teste de flash pirólise catalítica com o catalisador Al-MCM-41, foram identificados como produtos, olefinas terminais C3-C11 (67 %) na faixa da gasolina,

alcanos cíclicos (14 %), alcanos alifáticos (4%), aromáticos (benzeno, tolueno e p-xileno) (4%) e compostos não identificáveis (6%), conforme Figura 4.15. A formação de compostos aromáticos pode ser atribuída a acidez do catalisador Al-MCM-41 que deve gerar o aumento de reações de transferência de hidrogênio, o que está de acordo com os resultados de TPD-NH₃ em relação a sítios ácidos moderados (ARAÚJO et al., 2017).

Foram observados como produtos da pirólise termocatalítica com o catalisador Mo-Al-MCM-41, ácido residual (75%), olefinas (10%), aromáticos (6%), dióxido de carbono (5%), alcanos alifáticos (2%) e compostos não identificáveis (NI) (2%). Diferente dos catalisadores Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41, O catalisador Mo-Al-MCM-41 não apresentou uma conversão em produtos favorável. Esse fato pode ser explicado, possivelmente pela presença da espécie Mo na estrutura do suporte Al-MCM-41, pois tal catalisador apresenta sítios ácidos fracos, de acordo com os resultados de TPD-NH₃. Logo, restou claro que é importante a presença de sítios ácidos moderados para obtenção de uma conversão elevada em produtos.

Os produtos gerados na pirólise catalítica com o catalisador NiMo-Al-MCM-41 foram: olefinas (72%), aromáticos (19%), alcano cíclico (8%) e dióxido de carbono (1%). Dentre os catalisadores, o NiMo-Al-MCM-41 apresentou maior conversão em olefinas e aromáticos. Pela análise dos resultados de TPD-NH₃, observou-se que a presença da espécie Ni no suporte Al-MCM-41 resultou em uma maior concentração em mmol/g de sítios ácidos moderados, o que provavelmente contribuiu para uma maior conversão em produtos na flash pirólise.

A pirólise do ácido dodecanóico puro e sobre os catalisadores produziu olefinas, hidrocarbonetos saturados, cíclicos, ramificados e aromáticos, ácido carboxílico, além de compostos não identificados (NI). A presença de dióxido de carbono nos produtos da pirólise termocatalítica sugere que ocorreu a desoxigenação, por via da descarboxilação do ácido graxo. A distribuição dos produtos está apresentada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Compostos identificados na pirólise térmica e termocatalítica a 650°C.

Compostos	Ácido dodecanóico		Al-MCM-41	Mo-Al-MCM-41	NiMo-Al-MCM-41
	T _R (min)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)
Dióxido de carbono	1,201	–	1,13	5,53	1,17
2-metil-1-Propeno	1,263	–	–	4,53	–
Propeno	1,253	1,50	3,68	–	2,71
1-Buteno	1,290	1,81	–	–	6,90
2-Buteno	1,294	–	7,20	–	–
1-Penteno	1,395	–	–	1,48	–
(E)-2-Penteno	1,425	–	–	–	0,78
2-Penteno	1,483	1,07	2,69	–	–
1,4-Pentadieno	1,492	–	–	–	2,40
Cis-1,2-dimetil-Ciclopropano	1,504	–	2,91	–	1,71
etilideno-Ciclopropano	1,574	–	–	–	0,67
1,3-Ciclopentadieno	1,577	–	0,83	–	–
Ciclopenteno	1,637	–	1,10	–	–
4-metil-2-Penteno	1,685	–	0,86	–	–

Continuação Tabela 4.5

2-metil-1-Penteno	1,775	–	2,38	1,64	1,20
3-metil-Pentano	1,879	–	3,26	–	–
1-Hexeno	1,881	1,60	–	–	–
(E)-3-Hexeno	1,882	–	–	–	1,87
(z)-3-Hexeno	1,936	–	1,42	–	0,95
3-metil-2-Penteno	1,994	–	1,26	–	–
1-metil-1,3- Ciclopentadieno	2,180	–	1,03	–	–
1-metil-Ciclopenteno	2,267	–	1,88	–	0,93
Benzeno	2,397	–	1,81	–	2,28
Ciclohexeno	2,572	–	0,78	–	–
1-Hepteno	2,694	0,60	1,36	1,12	1,15
(Z)-3-Hepteno	2,830	–	1,08	–	0,60
2-etil-3-metil-1- Buteno	2,890	–	2,84	–	–
(Z)-2-metil-3-Hexeno	3,082	–	–	–	0,68
2-Hepteno	3,811	–	1,20	–	–
2,4-dimetil-1,3- Pentadieno	4,079	–	2,17	–	–
Tolueno	4.079	–	2,01	–	1,82

Continuação Tabela 4.5

(Z)-2-Octeno	4,419	–	0,65	–	–
1-Octeno	4,535	0,70	1,24	1,33	–
(Z)-3-Octeno	4,649	–	1,88	–	–
(E)-3-Octeno	4,662	–	–	–	1,01
(Z)-4-Octeno	4,871	–	0,74	–	0,54
2,6-dimetil-3-Hepteno	5,650	–	0,75	–	–
Etilbenzeno	5,845	–	1,23	–	–
1,3-dimetil-Benzeno	5,822	–	–	–	0,78
p-Xileno	5,969	–	1,10	–	1,01
1-Nonano	6,238	–	–	0,81	–
1-metil-2-pentil- Ciclopropano	6,240	–	1,04	–	–
1-Noneno	6,247	–	–	–	0,70
trans-4-Noneno	6,314	–	0,81	–	–
(E)-3-Noneno	6,358	–	–	–	1,29
Nonano	6,368	–	2,21	–	–
3-Noneno	6,488	–	1,05	–	–
2-Noneno	6,498	–	–	–	0,64
(E)-2-Noneno	6,616	–	0,67	–	–

Continuação Tabela 4.5

(Z)- 3-metil-4-Noneno	6,986	–	0,83	–	–
2,6-dimetil-1-Octeno	7,401	–	0,99	–	–
1-etil-3-metil-Benzeno	7,426	–	–	–	0,89
1-etil-2-pentil- Ciclopropano	7,483	–	1,07	–	–
4-Deceno	7,628	–	1,04	–	–
1-Deceno	7,689	1,36	0,86	1,56	–
Cis-3-Deceno	7,702	–	–	–	0,81
trans-4-Deceno	7,728	–	1,45	–	–
trans-3-Deceno	7,779	–	1,93	–	–
(Z)-5-Deceno	7,888	–	1,43	–	–
(E)-2-Deceno	8,087	–	0,76	–	0,53
5-Undeceno	8,231	–	–	–	0,64
(E)-4-Undeceno	8,257	–	0,69	–	–
(E)-5-Undeceno	8,258	–	–	–	0,80
hexil-Ciclopentano	8,314	–	0,78	–	0,78
(Z)-4-Undeceno	8,385	–	0,63	–	0,96
1,2-dimetil-1-pentil- Ciclopropano	8,454	–	1,12	–	1,32

Continuação Tabela 4.5

1-pentil-2-propil- Ciclopropano	8,538	—	1,91	—	1,34
1-Etil-2,2,6- trimetilciclohexano	8,610	—	1,58	—	1,83
1-butil-2-(2- metilpropil)- Ciclopropano	8,685	—	0,93	—	0,81
2-metil-3-metileno- Nonano	8,698	—	—	—	1,16
(Z)-2-metil-3-Deceno	8,770	—	—	—	0,74
		—	0,73		
(E)-4-Undeceno	8,830	—	—	—	0,89
5-Undeceno	8,837	—	0,70	—	—
(Z)-4-metil-2-Deceno	8,847	—	—	—	1,07
3-Undeceno	8,935	—	4,24	—	13,94
(E)-3-Undeceno	8,979	—	—	—	10,98
pentil-Ciclopentano	9,001	—	2,02	—	—
1-Undeceno	9,009	0,77	—	—	—
Undecano	9,069	—	2,28	0,72	6,61
(Z)-3-Undeceno	9,168	—	—	—	4,42
1-pentil-Ciclohexeno	9,227	—	—	—	0,66

Continuação Tabela 4.5

(Z)-Cicloundeceno	9,334	–	–	–	1,01
1-metil-4-(1-metil-propil)-Benzeno	9,472	–	–	–	1,32
(1,1-dimetilpropil)-Benzeno	9,570	–	–	–	1,47
(2,2-dimetilpropil)-Benzeno	9,641	–	–	–	0,86
pentil-Benzeno	9,691	–	–	–	2,12
1-metil-4-(2-metil-propil)-Benzeno	9,809	–	–	–	1,23
1-butenil-2-metil-Benzeno	10,733	–	–	–	0,97
2-metil-1-butenil-Benzeno	10,177	–	–	0,85	–
1,3-dimetil-1H-Indeno	11,133	–	–	6,20	0,70
Benzocicloheptatrieno	11,235	–	–	–	0,53
3-dihidro-1,2-dimetil-1H-Indeno	11,353	–	–	–	0,88
NI	12,064	–	–	0,55	–
NI	12,461	–	–	0,51	–
Ácido Dodecanóico	13,766	90,6	–	69,9	–

A pirólise térmica do ácido dodecanóico produziu olefinas terminais, a partir da desoxigenação do ácido graxo pela rota de descarbonilização, fornecendo principalmente olefinas terminais (C3 à C11). Porém, compostos de C7 à C9, não foram observados, sugerindo que a cisão nas ligações C-C, ocorreu próximo ao grupo carboxila.

Na pirólise catalítica com o Al-MCM-41, observou-se a formação de olefinas terminais (C3 à C11), olefinas com dupla instauração, alcanos cíclicos ramificados, alcanos alifáticos (C9) e aromáticos (Benzeno, etil-benzeno, p-xileno, tolueno). Esse fato pode estar relacionado a presença de sítios ácidos moderados na superfície do catalisador que contribuem para ocorrência de reações de isomerização com a produção de olefinas e reações de transferência de hidrogênio na superfície do catalisador gerando compostos aromáticos.

Na presença do catalisador Mo-Al-MCM-41, observou uma quantidade menor de olefinas, como produtos da pirólise catalítica do ácido graxo. Além de aromáticos ramificados, alcanos alifáticos (1-nonano e undecano) e compostos não identificados (NI) devido à presença de picos muitos próximos no cromatograma, o que dificultou sua análise pelo programa.

A pirólise realizada sobre o catalisador NiMo-Al-MCM-41 gerou além das olefinas terminais, hidrocarbonetos cíclicos e aromáticos. Quando comparado com o catalisador Al-MCM-41 pode se observar que a quantidade de olefinas e aromáticos gerados se deu em maior quantidade, existindo também entre eles olefinas e aromáticos em comum. A presença de óxidos metálicos na superfície do catalisador favorece as reações de hidrogenação de olefinas formadas gerando hidrocarbonetos saturados (MORENO; RAJAGOPAL., 2009).

As Figuras 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21 mostram os cromatogramas da pirólise à 650°C do ácido dodecanóico puro e adsorvido sobre os catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41.

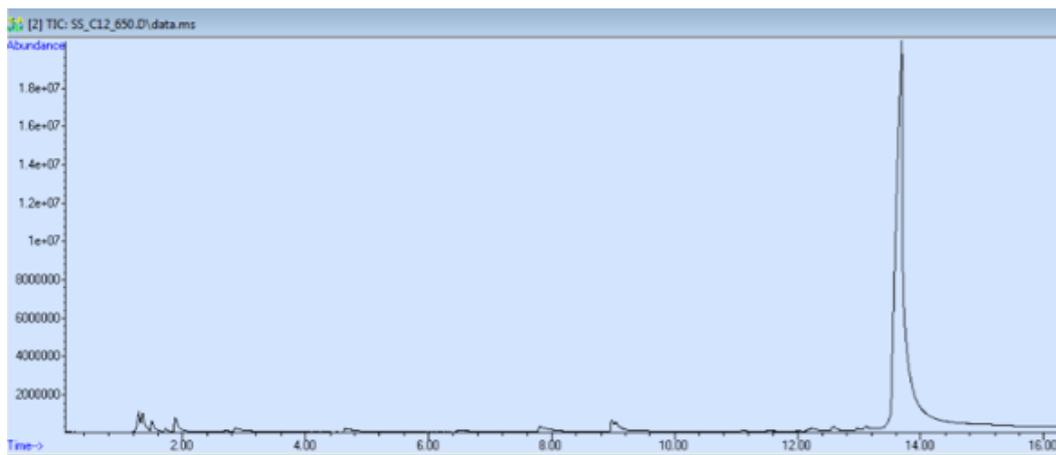


Figura 4.18 Cromatograma dos produtos de pirólise do ácido dodecanóico.

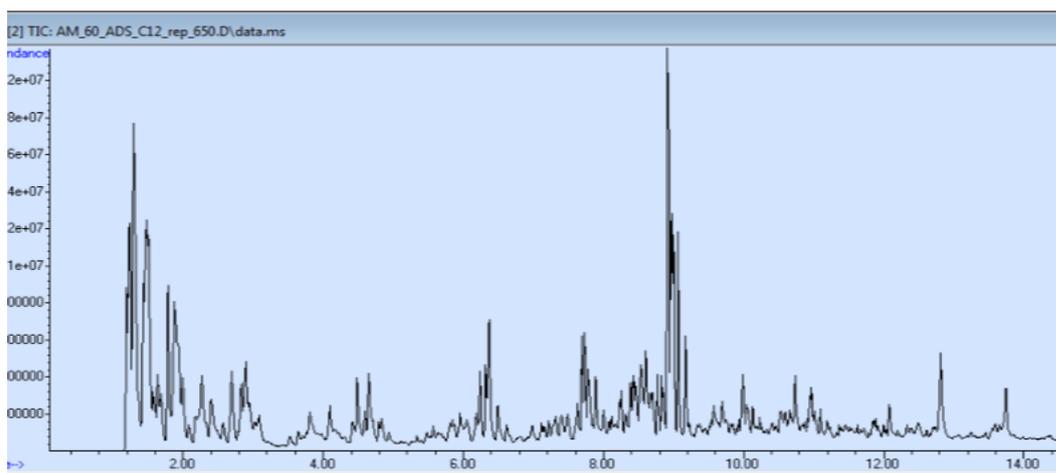


Figura 4.19 Cromatograma dos produtos de pirólise do ácido dodecanóico + Al-MCM-41.

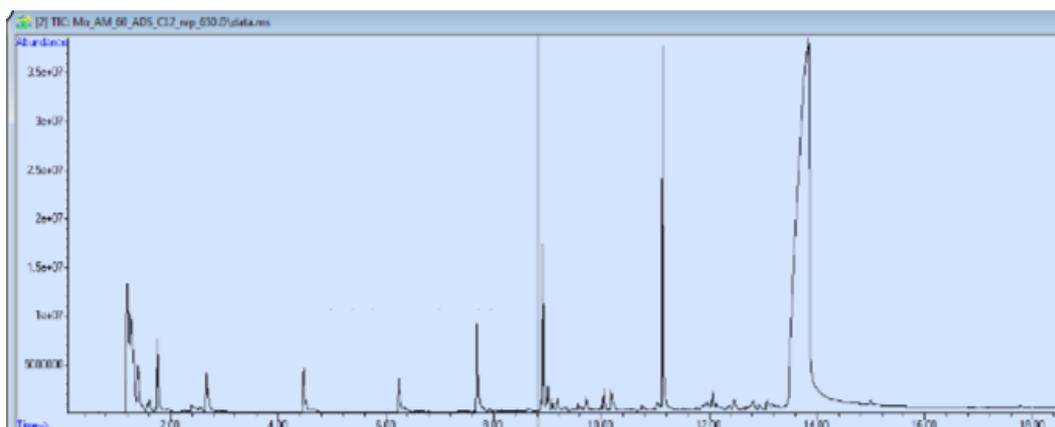


Figura 4.20 Cromatograma dos produtos de pirólise do ácido dodecanóico + Mo-Al-MCM-41.

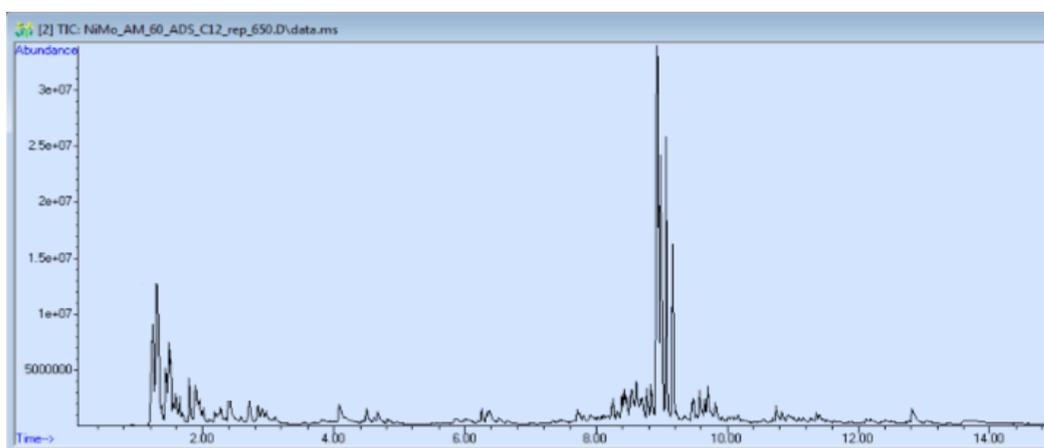


Figura 4.21 Cromatograma dos produtos de pirólise do ácido dodecanóico + NiMo-Al-MCM-41.

Nos cromatogramas são observados os picos característicos dos compostos obtidos com a pirólise do ácido dodecanóico puro e adsorvido sobre os catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41 realizada à 650°C e o tempo de retenção em minutos. Observa-se nos cromatogramas do ácido puro e sobre o catalisador Mo-Al-MCM-41, o pico característico do ácido residual com tempo de retenção (T_r) de 13,766 minutos, de acordo com a tabela 4.5. Todos os testes apresentaram em comum os compostos 2-metil-1-penteno, 1-hepteno e undecano.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

A análise de difração de raios X dos catalisadores sintetizados permitiu verificar a formação das mesofases cristalinas (100), (110), (200) e (210) característica de uma estrutura hexagonal. Com a impregnação das espécies metálicas Mo e Ni, pode-se observar que a fase cristalina do Al-MCM-41 foi mantido. Contudo, observou-se uma perda parcial da cristalinidade do suporte, caracterizado pela diminuição e alargamentos dos picos, provavelmente causada pelos sucessivos tratamentos térmicos e inserção das espécies metálicas na estrutura.

Através da análise de espectroscopia na região do infravermelho foi possível verificar a remoção do direcionador da estrutura do suporte, a partir da ausência da banda específica na faixa de 2750 a 3000 cm^{-1} .

A análise por fluorescência de raios X permitiu confirmar a composição química dos catalisadores, como a razão Si/Al (SAR) e a quantidade de espécies metálicas presente na estrutura do suporte. Verificou-se que o valor real encontrado para a razão Si/Al foi diferente do esperado pelos cálculos teóricos, sendo o teórico igual a 60 e o real igual a 37. A quantidade de óxidos dos metais Mo e Ni impregnados foi próximo a taxa de 10%.

Pela técnica de adsorção e dessorção de N_2 foi possível identificar o tipo de porosidade, volume e diâmetro de poro do suporte pelo método BJH. E através do método BET verificou-se a área superficial do suporte puro e depois de impregnado com os metais Mo e Ni. Pode-se constatar através da análise a formação de isotermas do tipo IV característico de materiais mesoporosos e uma diminuição da área superficial após a impregnação com os óxidos metálicos.

As análises termogravimétricas dos catalisadores possibilitaram identificar as regiões de perda de massa em função da temperatura. As regiões de perda de massa estão associadas a perda de água, surfactante, combustão do direcionador e grupos silanóis e formação de óxidos metálicos.

Por meio da análise de redução com hidrogênio a temperatura programada observou-se as propriedades redox dos metais Mo e Ni. A presença do metal Ni na amostra NiMo-Al-MCM-41 possibilitou uma diminuição na temperatura de redução do metal Mo.

A análise de termodessorção de amônia permitiu estudar as propriedades ácidas dos catalisadores. Foi possível observar a presença em maior concentração (mmol/g) de sítios ácidos moderados para os catalisadores Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41. O catalisador Mo-Al-MCM-41 apresentou somente sítios ácidos fracos.

A análise termogravimétrica e de calorimetria exploratória diferencial possibilitaram identificar as regiões de perda de massa e os fluxos de calor relacionados a degradação da matéria orgânica e perda de umidade para o ácido dodecanóico.

A partir da análise dos produtos gerados pela flash pirólise do ácido dodecanóico permitiu-se verificar que a presença dos catalisadores na reação modificou a quantidade e distribuição de compostos obtidos.

Na presença dos catalisadores Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41 verificou-se total conversão do ácido graxo em produtos, principalmente olefinas terminais e aromáticos (benzeno, tolueno e p-xileno). Foi gerado uma maior quantidade de compostos na faixa da gasolina (72%) na presença do catalisador NiMo-Al-MCM-41.

A reação de pirólise sobre o catalisador Mo-Al-MCM-41 não apresentou quantidades significativas de olefinas (10%) e aromáticos (6%). O ácido residual apareceu em maior quantidade (75%), demonstrando que a reação com este catalisador não foi satisfatória. Esse fato pode ser explicado pela presença de apenas sítios ácidos fracos nesse catalisador.

A degradação do ácido graxo exibiu uma maior conversão, desoxigenação e seletividade para olefinas terminais e aromáticos, demonstrando viabilidade para obtenção de hidrocarbonetos renováveis de interesse para combustíveis líquidos e para a química fina.

A partir dos testes catalíticos com os catalisadores mesoporosos foi possível a obtenção de produtos (olefinas) na faixa da gasolina. O que está

de acordo com o objetivo que é a produção de biocombustíveis através de matéria-prima renovável (ácidos graxos). O uso de catalisadores do tipo MCM-41 modificados com os metais Al por via *in situ* e a impregnados com os óxidos dos metais Mo e Ni possibilitaram a geração de catalisadores ácidos que atuaram através de reações de isomerização e transferência de hidrogênio na superfície.

CAPÍTULO 6

PESPECTIVAS FUTURAS

6. PESPECTIVAS FUTURAS

- Sintetizar os catalisadores Al-MCM-41, Mo-Al-MCM-41 e NiMo-Al-MCM-41 com diferentes razões Si/Al;
- Caracterizar os catalisadores por Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- Estudar a presença de sítios ácidos em diferentes razões Si/Al;
- Aplicar os catalisadores na reação de pirólise de diferentes tipos de matéria-prima vegetal;
- Estudar as condições reacionais na pirólise em diferentes temperaturas;
- Comparar a atividade e seletividade dos catalisadores na pirólise de diferentes tipos de matéria-prima vegetal.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELFATTAH, M. S. H. et al. On biodiesels from castor raw oil using catalytic pyrolysis. **Energy**, v. 143, p. 950–960, 2018.
- AHMADI, S. et al. Effects of nano-structured CoMo catalysts on hydrodeoxygenation of fast pyrolysis oil in supercritical ethanol. **Catalysis Today**, v. 269, p. 182–194, 2016.
- ANTONAKOU, E. et al. Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. **Fuel**, v. 85, n. 14–15, p. 2202–2212, 2006.
- ARAÚJO, A. M. DE M. et al. Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AlMCM-41. **Renewable Energy**, v. 101, p. 900–906, 2017.
- BARBOSA, F. A. et al. Resistance to poisoning by nitrogen compounds of NiMo/Al-MCM-41 hydrocracking catalysts. **Catalysis Today**, v. 98, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 109–113, 2004.
- BASTON, E. P. **Eduardo Prado Baston Avaliação na Hidrodessulfurização do Tiofeno . Eduardo Prado Baston**, 2011.
- CARVALHO, P. D. O. et al. Revisão. v. 26, n. 1, p. 75–80, 2003.
- CHANG, J. S. et al. Low acid value bio-gasoline and bio-diesel made from waste cooking oils using a fast pyrolysis process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 73, p. 1–11, 2017.
- CHIARAMONTI, D. et al. Bio-hydrocarbons through catalytic pyrolysis of used cooking oils and fatty acids for sustainable jet and road fuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 424–435, 2016.
- GARCI, L. A.; CASTRUITA, G.; MELE, H. I. Preparation of spherical MCM-41 molecular sieve at room temperature : Influence of the synthesis conditions in the structural properties. v. 38, p. 6353–6358, 2012.
- HUSSAIN, M.; SONG, S.; IHM, S. Synthesis of hydrothermally stable MCM-41 by the seed crystallization and its application as a catalyst support for hydrodesulfurization. **FUEL**, 2012.
- ILIOPOULOU, E. F. et al. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials : Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts.

v. 134, p. 51–57, 2007.

INTANA, T. et al. Physicochemical properties of Cu loaded onto core-shell Al-MCM-41: Effect of loading methods. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 467, p. 157–165, 2015.

JIANG, Y. et al. Applied Catalysis A : General Fe-MCM-41 nanoparticles as versatile catalysts for phenol hydroxylation and for Friedel – Crafts alkylation. “**Applied Catalysis A, General**”, v. 445–446, p. 172–179, 2012.

KARNJANAKOM, S. et al. High selectivity and stability of Mg-doped Al-MCM-41 for in-situ catalytic upgrading fast pyrolysis bio-oil. **Energy Conversion and Management**, v. 142, p. 272–285, 2017.

KLIMOVA, T.; CALDERÓN, M.; RAM, J. Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization. v. 240, p. 29–40, 2003.

LHAMAS, D. E. L. ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa* L .) PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC**, p. 218, 2013.

LIU, W. W. et al. Study on the effect of metal types in (Me)-Al-MCM-41 on the mesoporous structure and catalytic behavior during the vapor-catalyzed co-pyrolysis of pubescens and LDPE. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 202–213, 2013.

MARTINS, G. B. C.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. Processos térmicos em óleos e gorduras. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 16–25, 2013.

MARTINS, L. et al. *Divulgação*. v. 29, n. 2, p. 358–364, 2006.

MASALSKA, A.; GRZECHOWIAK, J. R.; MROZIN, K. Effect of MCM-41 on the physicochemical properties of Mo and NiMo catalysts and their performance in DBT conversion. v. 114, p. 272–280, 2006.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C. *Materiais porosos formam-*. 2001.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL., K. *Quim. Nova.*, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.

NAIK, S. P. et al. Applied Catalysis A : General Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. “**Applied Catalysis A, General**”, v. 381, n. 1–2, p. 183–190, 2010.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. Artigo Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel- Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras From Peanut Oil to Biodiesel- History and Brazilian Policy for the Energetic Use of Fats and Oils Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel- Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. v. 9, n. 1, p. 39–51, 2017.

PODILA, S. et al. High performance of bulk Mo₂N and Co₃Mo₃N catalysts for hydrogen production from ammonia: Role of citric acid to Mo molar ratio in preparation of high surface area nitride catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 12, p. 8006–8020, 2017.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. Artigo A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. v. 5, n. 1, p. 2–15, 2013.

SCHWANKE, A. J. et al. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS TIPO Si-MCM-41 E AL-MCM-41. **Persp. Erechim**, v. 34, p. 99–104, 2010.

SHEN, S. et al. Applied Catalysis B: Environmental Activation of MCM-41 mesoporous silica by transition-metal incorporation for photocatalytic hydrogen production. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 150–151, n. x, p. 138–146, 2014.

SILVA, M. J. B. S. A. O. S. ISOMERIZAÇÃO DE N-PRAFINAS. n. 3, 2005.

TURAGA, U. T.; SONG, C. MCM-41-supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil. **Catalysis Today**, v. 86, n. 1–4, p. 129–140, 2003.

VIA, V. et al. BIODIESEL PRODUCTION FROM FATTY ACIDS OF REFINED VEGETABLE OILS BY HETEROGENEOUS ACID Artigo. v. 38, n. 10, p. 1307–1312, 2015.

WU, X. et al. Production of jet fuel range biofuels by catalytic transformation of triglycerides based oils. **Fuel**, v. 188, p. 205–211, 2017.

YOSHIOKA, C. M. N. ISOMERIZAÇÃO DO n-HEXANO. 2008.

YU, F. et al. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 325–329, 2013.

