

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 222

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO E DE
SEUS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS PARA
PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO**

Camila Maria Teixeira de Almeida

***Orientadores: Prof. Dr. José Geraldo de A. Pacheco Filho
Prof. Dr. Roger Thomas François Fréty***

Recife/PE

Fevereiro/2015

CAMILA MARIA TEIXEIRA DE ALMEIDA

**CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO
E DE SEUS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS PARA
PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos
Orientadores: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho e Prof. Dr. Roger Thomas François Fréty.

Recife
2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

- A447c Almeida, Camila Maria Teixeira de.
Craqueamento do óleo de pinhão-mansão e de seus principais ácidos graxos para produção de bio-óleo / Camila Maria Teixeira de Almeida. - Recife: O Autor, 2015.
112 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.
Coorientador: Prof. Dr. Roger Thomas François Fréty.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.
Inclui Referências e Apêndice.
1. Engenharia Química. 2. Craqueamento. 3. Pinhão-mansão. 4. Zeólitas. 5. Cinética. 6. Vyazovkin. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. (Orientador). II. Fréty, Roger Thomas François. (Orientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-116

CAMILA MARIA TEIXEIRA DE ALMEIDA

**CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO E DE SEUS PRINCIPAIS
ÁCIDOS GRAXOS PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO**

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 27 de fevereiro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho/DEQ - UFPE

Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva/DEQ - UFAL

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida/DEQ - UFPE

DEDICATÓRIA

A Cristina, minha mãe, sem a qual não alcançaria
minhas vitórias...

A Victor Vital, pelo amor imensurável...

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar a vida e realizar infinitamente mais do que eu possa pedir ou pensar.

A minha mãe, Cristina, que sempre foi a maior incentivadora das minhas realizações.

Ao meu melhor amigo e companheiro Victor Vital, pela compreensão, apoio e amor incondicional.

Aos meus irmãos, Ramon Teixeira, Rafaella Teixeira e Clovis Nemézio, por compartilharem momentos difíceis e prazerosos ao longo da minha trajetória.

Ao meu avô e minhas avós, por todo amor e carinho.

A Aparecida Melo e Sydia Vital, por todo amor e amizade.

Ao meu Pai, Gilmar, mesmo distante, por me acolher como filha.

Aos meus orientadores, José Geraldo de Andrade e Roger Thomas Frety, por todos os ensinamentos, conselhos, incentivos e amizade.

Aos amigos inesquecíveis de hoje e sempre: Thiago Pereira, Amanda Galindo, Katarine Lima, Eliene Mota, Larissa Lopes e Alianda Dantas.

Aos queridos amigos do Laboratório de Tecnologias e Processos Limpos: Marília Ramalho, Renata Santos, Ênio Bruce, Jacicleide Andrade, Dione Napoleão, Daniela Lea, Shyrlane Veras, Rosely Queiroz, Júlia Barbosa, Ana Paula, Wira Rodrigues, Jhonatan Douglas.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, CETENE, pela imensa contribuição na caracterização dos catalisadores.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) e a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e a Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

EPÍGRAFE

"... não é fácil ser bom, pois em todas as coisas é difícil encontrar o meio-termo. Por exemplo, (...) qualquer um pode encolerizar-se, dar ou gastar dinheiro - isso é fácil; mas fazê-lo a pessoa que convém, na medida, na ocasião, pelo motivo e da maneira que convém, eis o que não é para qualquer um e tampouco fácil. Por isso a bondade tanto é rara como nobre e louvável." (Aristóteles)

CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO E DE SEUS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO

RESUMO

Pesquisas estão sendo desenvolvidas com o intuito de minimizar as emissões de gases provenientes da queima de combustíveis de origem fóssil. Os óleos vegetais representam uma importante fonte de biomassa para produção de biocombustíveis que podem ser utilizados em substituição e/ou adição aos combustíveis derivados do petróleo. Esses óleos geralmente são submetidos a reações transesterificação ou esterificação para obtenção de biodiesel que é adicionado ao diesel do petróleo. No entanto, devido a sua baixa estabilidade o biodiesel não deve ser utilizado puro em motores a diesel. Óleos não comestíveis geralmente apresentam elevada acidez, afetando a produção de biodiesel via rota convencional alcalina devido a formação de sabão. Nesse sentido, o craqueamento de óleos vegetais de alta acidez surge como uma alternativa para a produção de combustíveis renováveis ricos em hidrocarbonetos. Este trabalho tem como objetivo realizar o estudo do craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-manso de elevada acidez e de seus principais ácidos graxos para obtenção de bio-óleo rico em hidrocarbonetos como fonte de biocombustível. A zeólita comercial HZSM-5 foi impregnada com diferentes percentuais de molibdênio através do método de umidade incipiente. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, adsorção/dessorção de nitrogênio e determinação da acidez. O óleo de pinhão-manso e os ácidos mirístico e oléico foram adsorvidos nos catalisador em uma proporção mássica catalisador:óleo de 5:1. Os parâmetros cinéticos da decomposição das biomassas foram obtidos a partir de dados termogravimétricos em diferentes taxas de aquecimento. As reações de craqueamento térmico e termocatalítico das biomassas foram realizadas através do sistema Py-GC/MS. Mecanismos simplificados foram propostos a cerca das principais reações presentes no craqueamento dos triglicerídeos que compõem o óleo estudado. Nos difratogramas dos catalisadores contendo molibdênio não foram observados picos característico do MoO_3 , de modo que a estrutura cristalina da HZSM-5 foi mantida após a incorporação do metal. As micrografias eletrônicas mostram que a morfologia da HZSM-5 não foi alterada após impregnação de metal. Observou-se que o aumento do teor de molibdênio acarretou na diminuição da acidez dos catalisadores. A análise textural ilustrou a redução do volume de microporos e da área superficial específica dos catalisadores ao se aumentar o teor de molibdênio. Os resultados do craqueamento térmico mostram a produção de hidrocarbonetos saturados e insaturados na faixa do diesel. O craqueamento termocatalítico produziu principalmente hidrocarbonetos aromáticos (BTX). Observou-se um aumento na produção de hidrocarboneto na faixa de gasolina com o aumentando do teor de molibdênio nos catalisadores. O estudo cinético da decomposição térmica das biomassas apresentou maiores valores de energia de ativação aparente quando comparado com o processo termocatalítico. O modelo de cinética livre de Vyazovkin mostrou-se satisfatório para prever o tempo de reação para a conversão de óleos vegetais para produção de biocombustíveis.

Palavras-chaves: Craqueamento. Pinhão-manso. Zeólitas. Cinética. Vyazovkin.

CRACKING OF JATROPHA OIL AND ITS MAJOR FATTY ACIDS FOR BIO-OIL PRODUCTION

ABSTRACT

Research is being developed in order to minimize emissions from the combustion of petroleum-based fuels, especially by the use of vegetable oil as a source of biomass for biofuels. The cracking of vegetable oils has attracted attention of many researchers as an alternative for the production of renewable fuel from high acidity feedstock, such as residue vegetables oils and jatropha oil. This work aims to study the thermal and catalytic cracking of high acid jatropha oil and its major free fatty acids as model compound for the production of biofuel. A commercial HZSM-5 was impregnated with different percentages of molybdenum by the incipient wetness impregnation method. The catalysts were characterized by diffraction of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, adsorption/desorption of nitrogen and determination of acidity. The oil or free fatty acid was impregnated to the catalyst using a catalyst:oil mass ratio of 5:1. The kinetic parameters of the decomposition of biomass were obtained from thermogravimetric data at different heating rates. The reactions of thermal cracking and termocatalítico of biomass were performed using the Py-GC / MS system. Simplified mechanisms have been proposed about the main reactions present in the cracking of biomass. From the XRD patterns of the catalysts Mo/HZSM-5 catalysts, peaks of the molybdenum oxide have not been observed. The crystalline structure of the HZSM-5 was retained after incorporation of the metal. The electron micrographs show that the HZSM-5 morphology did not change after metal impregnation. The higher the molybdenum content on the catalyst, the smaller is the acidity. Textural analysis shows that increasing the molybdenum content leads to the reduction of the micropore volume and the surface area of the catalysts. The results of the thermal cracking show the production of saturated and unsaturated hydrocarbons in the diesel range. The catalytic cracking produced mainly aromatic hydrocarbons. It was observed an increase in hydrocarbon production in the range of gasoline by increasing the molybdenum content in the catalysts. The kinetic study of the thermal decomposition of biomass showed a higher apparent activation energies when compared to the catalytic process. The model of free Vyazovkin kinetics has shown satisfactory prediction values of the reaction time for the conversion of vegetable oils to produce biofuels.

Keywords: Cracking. Jatropha Curcas. Zeolites. Kinetics. Vyazovkin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Reservas de petróleo segundo regiões geográficas (bilhões barris) em 2012	20
Figura 2.2	Evolução dos biocombustíveis no Brasil ao longo dos anos	21
Figura 2.3	Diferentes estágios da maturação da semente de pinhão-manso.....	23
Figura 2.4	(1) Craqueamento primário via mecanismo de eliminação de H beta; (2) desoxigenação dos produtos por (A) descarboxilação e (B) descarbonilação	25
Figura 2.5	Mecanismo da decomposição térmica de triglicerídeos	25
Figura 2.6	Representação dos sítios ácidos de Brönsted	29
Figura 2.7	Representação dos sítios ácidos de Lewis	29
Figura 2.8	Representação da estrutura da zeólita ZSM-5	30
Figura 2.9	Formação do dímero ditetraédrico $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$	32
Figura 2.10	Padrões de DRX do MoO_3 , HZSM-5 e $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ com diferentes percentuais de óxido de molibdênio	34
Figura 2.11	Microscopia eletrônica de varredura da ZSM-5	36
Figura 2.12	Representação das Curvas TG e DTG	37
Figura 2.13	Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC	39
Figura 2.14	Perfil das histereses segundo a IUPAC	40
Figura 3.1	Rampa de programação utilizada para medição da acidez dos catalisadores	45
Figura 3.2	Esquema contendo o filamento de platina do canhão do micropirólizador; tubo de quartzo contendo amostra delimitada por lã de quartzo; linha de transferência conectada ao injetor do GC; Cromatógrafo a gás (GC) acoplado a um espectrômetro de massa (MS)..	47
Figura 4.1	Curvas TG e DTG das biomassas em estudo, utilizando taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de N_2	50
Figura 4.2	Curvas de análise térmica diferencial (DTA) das biomassas em estudo, utilizando taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de N_2	51
Figura 4.3	Curvas termogravimétricas das biomassas nas taxas de aquecimento de 5, 10, 30 e $40^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de N_2	52
Figura 4.4	Retas isoconversionais da cinética de decomposição térmica do ácido mirístico	53
Figura 4.5	Retas isoconversionais da cinética de decomposição térmica do ácido oléico	54
Figura 4.6	Retas isoconversionais da cinética da decomposição térmica do óleo de pinhão-manso	55
Figura 4.7	Avaliação da energia de ativação efetiva em função da conversão na	

	decomposição térmica dos ácidos mirístico e oléico	56
Figura 4.8	Avaliação da energia de ativação efetiva em função da conversão na decomposição térmica do óleo de pinhão-manso	56
Figura 4.9	Pirograma dos produtos obtidos no craqueamento térmico do ácido mirístico a 650°C: (1) 1-hexeno, (2) 1-hepteno, (3) 1-octeno, (4) 1-noneno, (5) 1-deceno, (6) 2-dodeceno, (7) 3-tetradeceno, (8) tetradecano, (9) 3-hexadeceno, (10) ácido dodecanóico, (11) NI	58
Figura 4.10	Pirograma dos produtos obtidos no craqueamento térmico do ácido oléico a 650°C: (1) 1-hexeno, (2) 1-hepteno, (3) 1-octeno, (4) 1-noneno, (5) 1-deceno, (6) NI, (7) NI, (8) 2-dodeceno, (9) ácido n-decanóico, (10) 9-octadeceno, (11) ácido tetranóico, (12) ácido hexadecanóico	58
Figura 4.11	Pirograma dos produtos obtidos no craqueamento térmico do óleo ácido de pinhão-manso a 650°C: (1) 1-hexeno, (2) 1-hepteno, (3) 1-octeno, (4) 1-noneno, (5) 1-deceno, (6) 1-undeceno, (7) NI, (8) 2-dodeceno, (9) NI, (10) 1-trideceno, (11) 1-tetradeceno, (12) 1-pentadeceno, (13) NI, (14) NI, (15) NI, (16) ácido pentadecanóico, (17) NI, (18) NI	59
Figura 4.12	Tipos de hidrocarbonetos obtidos a partir do craqueamento térmico das biomassas	60
Figura 4.13	Distribuição dos hidrocarbonetos obtidos no craqueamento térmico das biomassas na faixa da gasolina e do diesel	61
Figura 4.14	Famílias orgânicas obtidas a partir do craqueamento térmico das biomassas	63
Figura 4.15	Mecanismo simplificado para o craqueamento térmico de triglicerídeos presentes na composição do óleo de pinhão-manso	64
Figura 4.16	DRX do trióxido de molibdênio (MoO_3) e dos catalisadores calcinados na faixa de 2θ entre 5 e 50°	66
Figura 4.17	DRX do suporte puro e impregnado com diferentes percentuais de molibdênio, na faixa de 2θ entre 5 e 10°	67
Figura 4.18	Espectro na região do infravermelho do MoO_3 na faixa de 1.200 a 600 cm^{-1}	68
Figura 4.19	Espectros na região do infravermelho dos catalisadores calcinados na faixa de 4.000 a 600 cm^{-1}	69
Figura 4.20	MEV da zeólita HZSM-5 com ampliação de 20.000 vezes	70
Figura 4.21	MEV do catalisador 7,5% MoO_3 /HZSM-5 com ampliação de 20.000 vezes	71
Figura 4.22	MEV do catalisador 15% MoO_3 /HZSM-5 com ampliação de 20.000 vezes	71
Figura 4.23	Espectro de EDS da zeólita HZSM-5 obtido a partir da micrografia eletrônica de varredura	72
Figura 4.24	Espectro de EDS do catalisador 7,5% MoO_3 /HZSM-5 obtido a partir da micrografia eletrônica de varredura	72
Figura 4.25	Espectro de EDS do catalisador 15% MoO_3 /HZSM-5 obtido a partir da	

	micrografia eletrônica de varredura	73
Figura 4.26	Curvas TG e DTG obtidas para zeólita em sua forma amoniacal com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar	75
Figura 4.27	Curvas TG, DTG e DTA obtidas para a decomposição térmica do heptamolibdato de amônio tetrahidratado com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar	75
Figura 4.28	Curvas de TG e DTG obtidas para a termodessorção de piridina nos catalisadores (a) HZSM-5, (b) $7,5\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ e (c) $15\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$, utilizando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera inerte	77
Figura 4.29	Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 obtidas a 77K para os catalisadores (a) HZSM-5, (b) $7,5\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ e (c) $15\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$	78
Figura 4.30	Curvas normalizadas de (a) TG e (b) DTG da decomposição do ácido mirístico puro e misturado aos catalisadores em estudo, utilizando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio	80
Figura 4.31	Curvas normalizadas de (a) TG e (b) DTG da decomposição do ácido oléico puro e misturado aos catalisadores em estudo, utilizando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio	80
Figura 4.32	Curvas normalizadas de (a) TG e (b) DTG da decomposição do óleo de pinhão-manso puro e misturado aos catalisadores em estudo, utilizando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio	81
Figura 4.33	Retas isoconversionais da cinética de decomposição termocatalítica do ácido mirístico em presença dos catalisadores (a) HZSM-5, (b) $7,5\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ e (c) $15\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$	84
Figura 4.34	Retas isoconversionais da cinética de decomposição termocatalítica do ácido oléico em presença dos catalisadores (a) HZSM-5, (b) $7,5\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ e (c) $15\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$	85
Figura 4.35	Retas isoconversionais da cinética de decomposição termocatalítica do óleo de pinhão-manso em presença dos catalisadores (a) HZSM-5, (b) $7,5\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ e (c) $15\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$	86
Figura 4.36	Curvas de conversão versus temperatura para a cinética de decomposição termocatalítica do ácido mirístico	88
Figura 4.37	Curvas de conversão versus temperatura para a cinética de decomposição termocatalítica do ácido oléico	89
Figura 4.38	Curvas de conversão versus temperatura para a cinética de decomposição termocatalítica do óleo ácido de pinhão-manso	89
Figura 4.39	Pirograma dos produtos obtidos no craqueamento do ácido mirístico a 650°C , frente aos catalisadores (a) HZSM-5, (b) $7,5\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ e (c) $15\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$: (1) isobutano, (2) pentano, (3) benzeno, (4) tolueno, (5) etilbenzeno, (6) e (7) p ou m-xileno, (8) o-xileno, (9) propilbenzeno, (10) m-metil-etilbenzeno, (11) p- metil-etilbenzeno, (12)	

	1,3,5-trimetilbenzeno, (13) o-dietilbenzeno, (14) naftaleno, (15) 2-metilnaftaleno, (16) 1-metilnaftaleno, (17) 2,6-dimetilnaftaleno, (18) NI	91
Figura 4.40	Pirograma dos produtos obtidos no craqueamento do ácido oléico a 650°C, frente aos catalisadores (a) HZSM-5, (b) 7,5%MoO ₃ /HZSM-5 e (c) 15%MoO ₃ /HZSM-5: (1) isobutano, (2) pentano, (3) benzeno, (4) tolueno, (5) etilbenzeno, (6) p-xileno, (8) o-xileno, (9) propilbenzeno, (10) m-metil-etilbenzeno, (11) p-metil-etilbenzeno, (12) 1,3,5-trimetilbenzeno, (13) o-dietilbenzeno, (14) naftaleno, (15) 2-metilnaftaleno, (16) 1-metilnaftaleno, (17) 2,6-dimetilnaftaleno, (18) 2-isopropilnaftaleno, (19)NI, (20) ácido mirístico, (21) ácido pentanóico ..	92
Figura 4.41	Pirograma dos produtos obtidos no craqueamento do óleo de pinhão-manso a 650°C, frente aos catalisadores (a) HZSM-5, (b) 7,5%MoO ₃ /HZSM-5 e (c) 15%MoO ₃ /HZSM-5: (1) isobutano, (2) pentano, (3) benzeno, (4) tolueno, (5) etilbenzeno, (6) p-xileno, (8) o-xileno, (9) propilbenzeno, (10) m-metil-etilbenzeno, (11) p-metil-etilbenzeno, (12) 1,3,5-trimetilbenzeno, (13) o-dietilbenzeno, (14) naftaleno, (15) 2-metilnaftaleno, (16) 1-metilnaftaleno, (17) 2,6-dimetilnaftaleno, (18) 2-isopropilnaftaleno, (19) NI	93
Figura 4.42	Principais hidrocarbonetos obtidos no craqueamento termocatalítico do ácido mirístico	96
Figura 4.43	Principais hidrocarbonetos obtidos no craqueamento termocatalítico do ácido oléico	97
Figura 4.44	Principais hidrocarbonetos obtidos no craqueamento termocatalítico do óleo de pinhão-manso	97
Figura 4.45	Faixa de hidrocarbonetos obtidos no craqueamento termocatalítico das biomassas na faixa da gasolina e do diesel	99
Figura 4.46	Mecanismo simplificado para o craqueamento termocatalítico de triglicerídeos presentes na composição do óleo de pinhão-manso	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Atribuições para as bandas do espectro FTIR da zeólita ZSM-5.....	35
Tabela 3.1	Especificações da zeólita comercial ZSM-5 cedidas pela Sentex Industrial Ltda	42
Tabela 4.1	Características das curvas DTG das biomassas em estudo	50
Tabela 4.2	Características das curvas DTA das biomassas em estudo	52
Tabela 4.3	Grupos de produtos obtidos a partir do craqueamento térmico das biomassas	59
Tabela 4.4	Tipos de hidrocarbonetos identificados no craqueamento térmico das biomassas	60
Tabela 4.5	Divisão dos hidrocarbonetos obtidos no craqueamento térmico das biomassas na faixa da gasolina e do diesel	61
Tabela 4.6	Famílias orgânicas identificadas no craqueamento térmico das biomassas	62
Tabela 4.7	Cristalinidade relativa dos catalisadores contendo molibdênio frente a HZSM-5.....	68
Tabela 4.8	Composição química por EDS dos catalisadores calcinados	73
Tabela 4.9	Valores de acidez dos catalisadores calcinados	77
Tabela 4.10	Parâmetros texturais dos catalisadores calcinados	79
Tabela 4.11	Características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica do ácido mirístico	82
Tabela 4.12	Características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica do ácido oléico	82
Tabela 4.13	Características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica do óleo de pinhão-manso.....	83
Tabela 4.14	Parâmetros cinéticos obtidos através da decomposição termocatalítica das biomassas utilizando o modelo de Vyazovkin	87
Tabela 4.15	Grupos de produtos obtidos a partir do craqueamento termocatalítico das biomassas	94
Tabela 4.16	Tipos de hidrocarbonetos identificados no craqueamento termocatalítico das biomassas	95
Tabela 4.17	Faixa de hidrocarbonetos obtidos no craqueamento termocatalítico das biomassas na faixa da gasolina e do diesel	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Fator Pré-exponencial de Arrhenius
ANP	Agencia Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
APROBIO	Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
α	Extensão da conversão
BET	Brunauer, Emmett, Teller - Modelo para o Cálculo da Área Superficial Específica de Sólidos Porosos
BJH	Barrett, Joyner, Halenda - Modelo para Determinação de Parâmetros Texturais de Sólidos Porosos
β	Taxa de Aquecimento
C ₁₁ a C ₂₀	Hidrocarbonetos Similares ao Diesel
C ₄ a C ₁₀	Hidrocarbonetos Similares a Gasolina
CR	Cristalinidade Relativa
d _p	Diâmetro do Poro
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Energia Dispersiva de Raios-X
E _{α}	Energia de Ativação Aparente ou Efetiva
f (α)	Modelo de Reação
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GEE	Gases do Efeito Estufa
(hkl)	Plano Cristalográfico com Índice de Miller
HMA	Heptamolibdato de Amônio Tetrahidratado
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração
IEA	Agencia Internacional de Energia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
k(T)	Constante de Velocidade
LOI	Perda ao Fogo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	" <i>Mobil Five</i> " - Denominação Topológica da IZA para a Estrutura Zeolítica
Py-GC/MS	Sistema: Pirolisador + Cromatógrafo a Gás + Espectrômetro de Massa
R	Constante Universal dos Gases

R^2	Coeficiente de Correlação Linear
r_p	Raio do Poro
SAR	Razão Sílica/Alumina
$S_{esp.}$	Área Superficial Específica
S_{micro}	Área de Microporos
T	Temperatura
t	Tempo
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
V_{micro}	Volume de Microporos
ΔH	Variação de Entalpia
Δm	Perda de Massa
ΔT	Faixa de Temperatura
$\Delta \alpha$	Faixa de Conversão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	CENÁRIO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS	20
2.2	BIOMASSAS OLEAGINOSAS	22
2.3	CRAQUEAMENTO TÉRMICO	24
2.4	CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO	26
2.4.1	Zeólitas	28
2.4.2	Zeólita ZSM-5	29
2.4.3	Catalisadores metálicos suportados	31
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	33
2.5.1	Difração de raios-X	33
2.5.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.	35
2.5.3	Microscopia eletrônica de varredura	36
2.5.4	Análise termogravimétrica	37
2.5.5	Determinação da acidez	38
2.5.6	Análise textural	38
2.6	DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO VIA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	42
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	43
3.2.1	Difração de raios-X	43
3.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.	43
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura	44
3.2.4	Determinação da acidez	44
3.2.5	Análise textural	45
3.3	OBTENÇÃO DAS BIOMASSAS	46
3.3.1	Preparação das amostras para o craqueamento catalítico	46
3.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS BIOMASSAS	46
3.5	REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO DAS BIOMASSAS	47
3.6	DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE CRAQUEAMENTO VIA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	48

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	AVALIAÇÃO DO PROCESSO TÉRMICO	49
4.1.1	Decomposição térmica das biomassas via análise termogravimétrica	49
4.1.2	Cinética de decomposição térmica	52
4.1.3	Craqueamento térmico das biomassas	57
4.1.4	Mecanismo simplificado do craqueamento térmico	63
4.2	AVALIAÇÃO DO PROCESSO TERMOCATALÍTICO	65
4.2.1	Caracterização dos catalisadores	65
4.2.1.1	<i>Difração de raios-X</i>	65
4.2.1.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier</i>	68
4.2.1.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	70
4.2.1.4	<i>Análise termogravimétrica</i>	74
4.2.1.5	<i>Determinação da acidez dos catalisadores</i>	76
4.2.1.6	<i>Análise textural</i>	78
4.2.2	Decomposição termocatalítica das biomassas via análise termogravimétrica	80
4.2.3	Cinética de decomposição termocatalítica	84
4.2.4	Craqueamento termocatalítico das biomassas	90
4.2.5	Mecanismo simplificado do craqueamento termocatalítico	100
5	CONCLUSÕES	101
	REFERÊNCIAS	103
	APÊNDICE	112

INTRODUÇÃO

A constante preocupação com o aquecimento global, aliado ao esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração e a busca por segurança energética tem incentivado o desenvolvimento de novos combustíveis renováveis. Estudos estão sendo realizados com o intuito de minimizar as emissões provenientes da utilização de combustíveis derivados de petróleo, destacando-se a utilização de biocombustíveis em substituição e/ou adição aos combustíveis de origem fóssil.

A utilização de biomassas para a geração de energia pode ser uma alternativa tecnológica viável para contornar os problemas acima citados. Nesse contexto, o Brasil apresenta grande potencial para o aproveitamento de biomassas em virtude de sua intensa radiação solar, além de sua elevada diversidade de culturas agrícolas. Pesquisas estão sendo desenvolvidas à utilização de espécies vegetais como fonte de biomassa para fins energéticos. Nesse trabalho foi escolhido o óleo ácido de pinhão-manso como oleaginosa de estudo, em função da mesma não apresentar competição com o setor alimentício, possuir longo ciclo produtivo e fácil adaptação a regiões que sofrem com a escassez de chuvas.

Entretanto, óleos vegetais *in natura* não devem ser utilizados em motores devido a diversos problemas, tais como elevada viscosidade, formação de gomas em virtude da ocorrência de reações de oxidação e polimerização durante o armazenamento, bem como combustão incompleta que contribui para a deposição de carbono nos motores, entupimento dos filtros e bicos injetores.

Uma alternativa a não utilização de óleos vegetais puros em motores diesel é a transformação desses em biodiesel, que consiste em uma reação de transesterificação catalisada envolvendo óleo vegetal e um álcool para se obter alquil ésteres de ácidos graxos como produto principal e glicerol como produto secundário. Esse processo apresenta algumas desvantagens, a citar a considerável quantidade de energia requerida para purificação dos produtos, além de elevada geração de resíduos. Além disso, a acidez dos óleos vegetais diminui o rendimento em biodiesel, pois os ácidos graxos livres reagem com o catalisador convencional alcalino formando sabões.

Nesse sentido, o craqueamento de óleos vegetais surge como uma alternativa promissora para a produção de combustíveis renováveis derivados de oleaginosas de alta acidez. A grande vantagem das reações de craqueamento é a produção de moléculas

fortemente desoxigenadas, tais como alcanos, alcenos e aromáticos, que podem ser adicionadas aos combustíveis derivados do petróleo, sem tratamento prévio.

Estudos a respeito da conversão térmica e termocatalítica de biomassas têm se intensificado nos últimos anos. As reações de craqueamento de óleos ácidos podem ser: térmica, quando provocam a quebra das moléculas devido ao aquecimento na ausência de oxigênio; ou termocatalítica, quando a quebra das moléculas é auxiliada além da temperatura, pela presença de um catalisador em atmosfera inerte.

Entre as vantagens em se utilizar o craqueamento termocatalítico está uma maior desoxigenação, isto é, um aumento na seletividade dos produtos de interesse. A utilização de zeólitas ácidas como catalisador nas reações de craqueamento para conversão de óleos vegetais em biocombustíveis tem sido bastante abordada na literatura, em função do seu caráter desoxigenante.

Segundo Botas *et al.* (2012), a incorporação de metais na estrutura da HZSM-5 provoca mudanças significativas em suas propriedades ácidas e texturais, modificando também seu comportamento catalítico. Nesse sentido, a incorporação de molibdênio na estrutura da HZSM-5 é realizada com o objetivo de promover a extensão das reações de aromatização e ciclização, aumentando a produção de hidrocarbonetos aromáticos próximos aos da faixa da gasolina.

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo do craqueamento térmico e termocatalítico dos ácidos mirístico e oléico e do óleo ácido de pinhão-mansão, para obtenção de bio-óleo como fonte de biocombustível. Para este fim, serão utilizados catalisadores impregnados com diferentes percentuais de molibdênio sobre HZSM-5 comercial, além do próprio suporte (HZSM-5).

Os compostos modelos, ácidos mirístico e oléico, foram escolhidos por se tratarem de ácidos graxos de menor cadeia saturada e insaturada, respectivamente, que fazem parte da composição do óleo de pinhão-mansão.

Dentre os objetivos específicos desse trabalho, destacam-se:

- Preparar catalisadores contendo 7,5 e 15% de MoO_3 impregnado sobre uma zeólita comercial (ZSM-5);
- Caracterizar os catalisadores obtidos utilizando os métodos de difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR),

análise termogravimétrica (TGA), adsorção/dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação da acidez via TGA;

- Realizar as reações de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo ácido de pinhão-manso e dos compostos modelos, ácidos mirístico e oléico, através de um micropirolisador acoplado a um GC/MS;
- Determinar as cinéticas de decomposição térmica e termocatalítica do óleo ácido de pinhão-manso e dos compostos modelos, ácidos mirístico e oléico, através da análise termogravimétrica;
- Propor um mecanismo simplificado para avaliar as principais reações presentes no craqueamento térmico e termocatalítico dos triglicerídeos que compõem o óleo ácido de pinhão-manso.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CENÁRIO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

As reservas de petróleo estão distribuídas ao longo do globo de forma bastante irregular em virtude de algumas áreas geográficas possuírem características geológicas propícias à formação e acumulação de quantidades significativas de petróleo. Segundo dados do *BP Statistical Review of World Energy* (2013), o Oriente Médio é a região que concentra a maior parte das reservas mundiais de petróleo, cerca de 50%, enquanto que a América do Norte possui 13,2% e a África 7,8%. A Europa e ex-União Soviética somam juntas 8,4% do total mundial, enquanto que as reservas das Américas do Sul e Central totalizam 19,7%, conforme Figura 2.1.

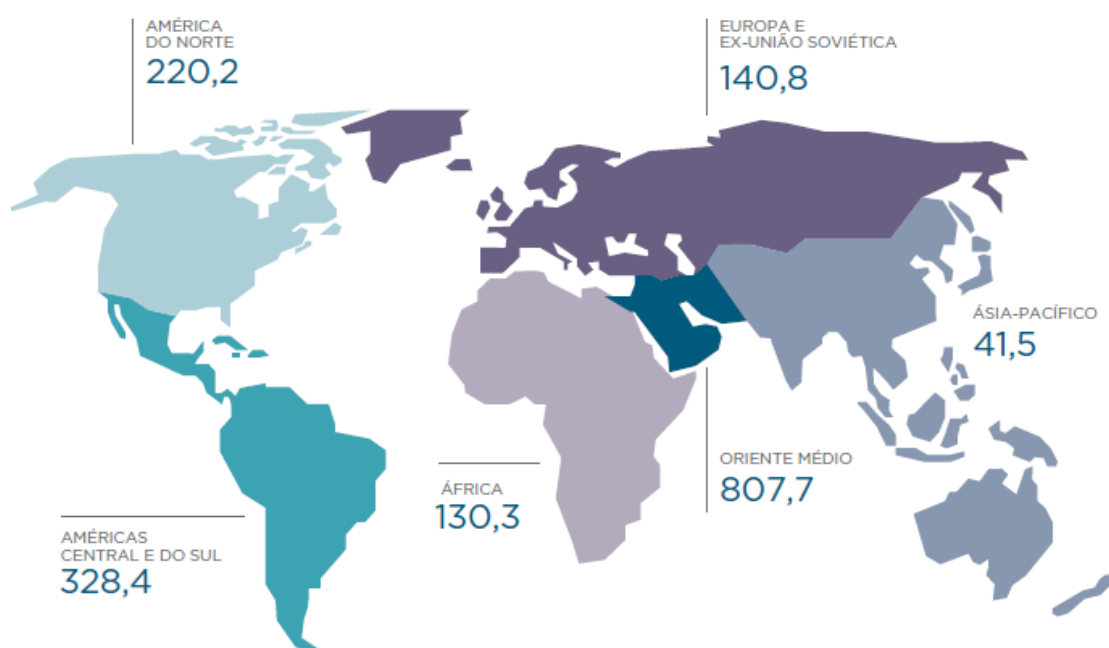


Figura 2.1 – Reservas de petróleo segundo regiões geográficas (bilhões barris) em 2012.
Fonte: BP Statistical Review of World Energy (2013).

Segundo dados da Agência Internacional de Energia (2009), entre os anos de 2007 e 2030, a demanda mundial de energia deverá aumentar 1,5% ao ano, o que representa um aumento global de 40%. Para atender o elevado aumento na demanda energética do globo, tem-se buscado fontes alternativas de energia que possam manter as necessidades do desenvolvimento econômico equilibradas como desenvolvimento sustentável.

Muita atenção tem sido dada ao uso de combustíveis renováveis por parte dos governos ao redor do mundo. Os defensores do uso de biocombustíveis argumentam que eles

oferecem várias vantagens sobre os combustíveis de origem fósseis, especialmente no que diz respeito à redução da dependência do petróleo, minimizando gases de efeito estufa (GEE), e assegurando a continuidade financeira e o estilo de vida para agricultores e comunidades agrícolas dependentes (CHARLES E RYAN, 2007).

Segundo a Lei N° 9.478, de 06.08.1997, biocombustíveis são definidos como derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados do petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2014). A Figura 2.2 ilustra o desenvolvimento dos biocombustíveis ao longo dos anos no Brasil.

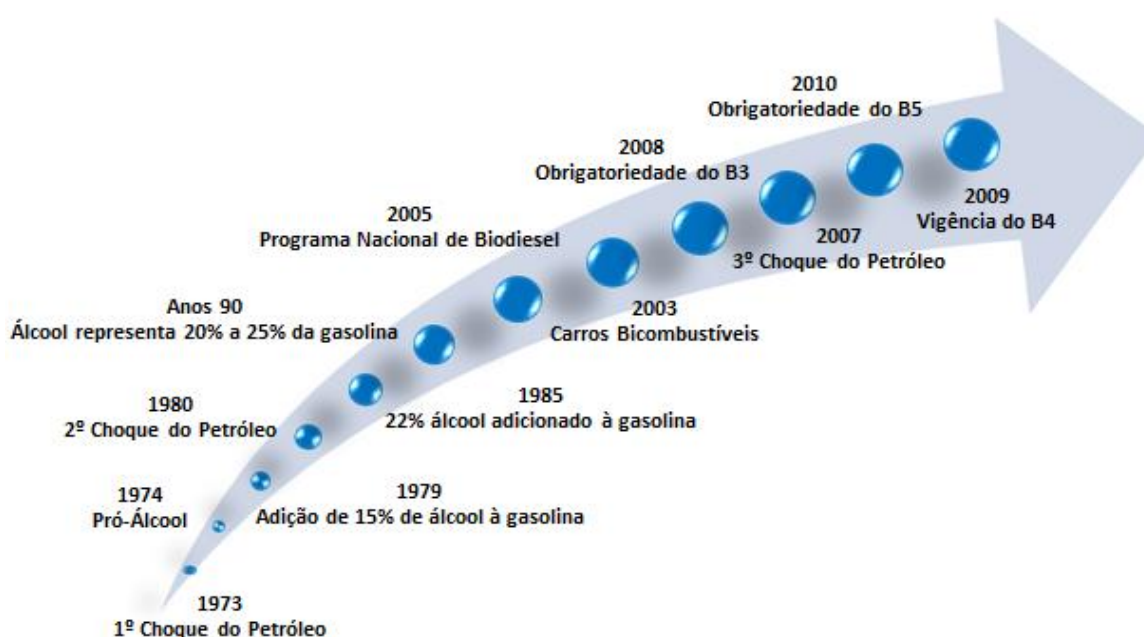


Figura 2.2 – Evolução dos biocombustíveis no Brasil ao longo dos anos.
Adaptado: (ANP, 2014).

Os choques do petróleo ocorridos nas décadas de 70 e 80 conduziram o Governo a criar um programa de produção de etanol para substituir o uso de gasolina, o Pró-Álcool. O programa durou três décadas e conseguiu criar um mercado economicamente competitivo entre o etanol e a gasolina. No entanto, o final de 1980 marcou um período de crise para o Pro-Álcool devido ao aumento excessivo no preço do açúcar, matéria-prima utilizada na produção de etanol (RAELE *et al.*, 2014).

Em 2005 foi lançado o primeiro programa nacional de biodiesel, que previa a adição de biodiesel a todo o diesel mineral consumido no Brasil. Segundo a Lei N° 11.097/2005, a partir de janeiro de 2008, o uso de 2% de biodiesel misturado ao diesel de petróleo (B2) tornou-se obrigatório no Brasil e o aumento do percentual de biodiesel misturado ao diesel

será necessário e crescente ao longo dos anos (BERGMANN *et al.*, 2013). Desde novembro de 2014 o Brasil está usando diesel B7, elevando a produção anual estimada em 4,3 bilhões de litros biodiesel (PORTAL BRASIL, 2014). Este aumento pode devolver ao Brasil a segunda colocação no ranking mundial de produção de biodiesel, atrás dos Estados Unidos (APROBIO, 2014).

Outro combustível renovável que vem ganhando bastante espaço no cenário nacional e internacional é o bio-óleo, combustível líquido renovável originado através do processo de termoconversão de biomassas. A utilização de derivados do bio-óleo como combustível é possível. Estudos visando à estabilidade do bio-óleo ao longo de sua estocagem, assim como a avaliação do seu desempenho e possibilidade de mistura com combustíveis de origem fóssil estão sendo realizados (GUEDES *et al.*, 2010).

2.2 BIOMASSAS OLEAGINOSAS

Segundo informações do Ministério do Meio Ambiente (2014), o Brasil possui uma posição estratégica no cenário internacional de produção e consumo de biomassa para fins energéticos. Isso é possível devido à situação geográfica privilegiada do país, que recebe intensa radiação solar ao longo de todo o ano. Outro ponto importante é a grande disponibilidade de terra disponível para agricultura, com solos que apresentam boas características e condições climáticas favoráveis.

Conforme trabalho publicado por Zanetti, Monti e Berti (2013), o uso de biomassas oleaginosas que não competem com a alimentação têm atraído um crescente interesse ao longo das duas últimas décadas. Araújo *et al.* (2014) afirmam que a utilização de óleos vegetais alimentícios para produção de combustíveis renováveis poderá acarretar a escassez desses óleos, além da elevação de seus preços.

No Brasil, existem diversas oleaginosas cujas sementes possuem óleo com alto potencial para serem empregadas na produção de biocombustível. Nesse cenário, o pinhão-mansão (*Jatropha curcas* L.) tem sido apontado como uma promissora biomassa, apresentando alto rendimento de óleo em comparação com outras oleaginosas não comestíveis (FASSINOU *et al.*, 2010).

Conforme trabalho publicado por Rashid *et al.* (2010), o pinhão-mansão pode ser visto, em termos de disponibilidade e custo, como uma das oleaginosas não comestíveis mais

adequadas para produção de combustíveis renováveis. Além disso, essa oleaginosa se apresenta como uma planta perene, de fácil cultivo e resistência ao clima semi-árido, podendo crescer sob uma ampla gama de chuvas regionais (200-1500 mm/ano).

Segundo Dranski *et al.* (2010), a produtividade do pinhão-mansó varia com a região de plantio, o método de cultivo, a irrigação e a fertilidade do solo. Sua produtividade máxima ocorre em cinco anos e a planta pode sobreviver por até 50 anos. A maturação de seus frutos ocorre em média de 30 a 45 dias, observando-se as alterações na cor, do verde ao amarelo, ao marrom e, por fim, para o preto, conforme Figura 2.3.



Figura 2.3 – Diferentes estágios da maturação da semente de pinhão-mansó.
Adaptado: (DRANSKI *et al.*, 2010).

Contudo, Quintero *et al.* (2011) afirmam que o pinhão-mansó ainda está em fase de domesticação. Segundo os autores, a margem de lucro observada a partir do cultivo dessa cultura ainda é pequena. Além disso, a ingestão das folhas e sementes do pinhão-mansó é considerada inadequada, podendo causar diarreia devido à presença de toxinas como a curcina, além de ésteres de forbol, responsável pela proliferação de promotores de tumores nas células (ARAÚJO *et al.*, 2014).

Segundo Srivastava e Prasad (2000), os óleos vegetais compreendem 90-98% de triglicerídeos e pequenas quantidades de mono- e diglicerídeos. Os triglicerídeos são ésteres de três ácidos graxos e um glicerol, que contêm quantidades substanciais de oxigênio em sua estrutura. Os ácidos graxos diferem na quantidade de carbonos que compõem a cadeia e pela presença, ou ausência, de insaturações.

Dependendo do local de origem da cultura as frações médias dos ácidos graxos encontrados nas sementes do óleo de pinhão-mansó poderão variar. Em trabalho publicado por Sarin *et al.* (2007), a composição média do óleo de pinhão-mansó é dada por: ácido cáprico C10:0 (0,0-0,1%), ácido mirístico C14:0 (0,0-1,4%), ácido palmítico C16:0 (13,0-19,5%), ácido palmitoléico C16:1 (0,8-1,4%), ácido esteárico C18:0 (6,8-9,7%), ácido oléico C18:1 (34,3-53,0%), ácido linoléico C18:2 (20,0-43,2%), ácido linolênico C18:3 (0,0-3,0%), ácido araquídico C20:0 (0,0-0,4%) e ácido beênico C22:0 (0,0-0,2%).

No Brasil, a composição do óleo de pinhão-mansão relatada para os ácidos oléico e linoléico é em média de 30 e 50%, respectivamente, indicando uma predominância de ácidos graxos insaturados e uma suscetibilidade à oxidação (KNOTHE, 2007).

2.3 CRAQUEAMENTO TÉRMICO

Segundo Mota *et al.* (2014), o craqueamento térmico, ou pirólise, constitui um processo alternativo para produção de biocombustíveis a partir de fontes renováveis. Ao longo do craqueamento a degradação do composto é realizada em atmosfera ausente de oxigênio ou de quaisquer outros compostos oxigenados (FRÉTY *et al.*, 2011).

As reações poderão ocorrer de forma lenta ou rápida, a depender da taxa de aquecimento, do tempo de permanência da amostra e da velocidade de condensação dos produtos obtidos. A partir do craqueamento é possível obter uma mistura de gases leves não condensáveis, produtos líquidos condensados (bio-óleo) e compostos sólidos (bio-carvão) (ALSBOU E HELLEUR, 2013).

As reações de craqueamento são extremamente complexas e envolvem muitas reações paralelas e consecutivas. Desse modo, vários produtos podem ser obtidos, desde parafinas, olefinas cíclicas e lineares, até compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres e aldeídos (DEMIRBAS, 2009).

Diversas reações orgânicas estão envolvidas ao longo do craqueamento térmico de óleos vegetais, dificultando a descrição de todas as etapas presentes no decorrer do processo. Alguns autores tentaram descrever as reações de craqueamento por meio de esquemas e mecanismos de reações, inclusive radicalares.

Em trabalho publicado por Prado e Filho (2009) foi constatado que no craqueamento de óleos vegetais observa-se a presença de duas etapas sucessivas e distintas. A primeira etapa é conhecida como craqueamento primário, onde ocorre a formação de ácidos carboxílicos a partir da cisão das ligações C-O entre a parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo. Na segunda etapa, também conhecida como craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos durante o craqueamento primário, conduzindo à formação de hidrocarbonetos com características semelhantes aquelas dos produtos de origem fóssil.

Martins, Melo e Suarez (2013) afirmam que os triglicerídeos sofrem uma decomposição primária segundo o mecanismo de eliminação do hidrogênio em posição beta a

carbonila presente no fragmento glicerol, que após rearranjo leva à formação de ácidos graxos, cetenos e acroleína (propenal), conforme reação (1) da Figura 2.4.

Em seguida, na segunda etapa do craqueamento, ocorre a decomposição dos ácidos graxos livres, reação (2), que pode acontecer por: (A) descarboxilação, formando CO_2 e hidrocarbonetos saturados, ou (B) descarbonilação, formando CO , H_2O e hidrocarboneto insaturados.

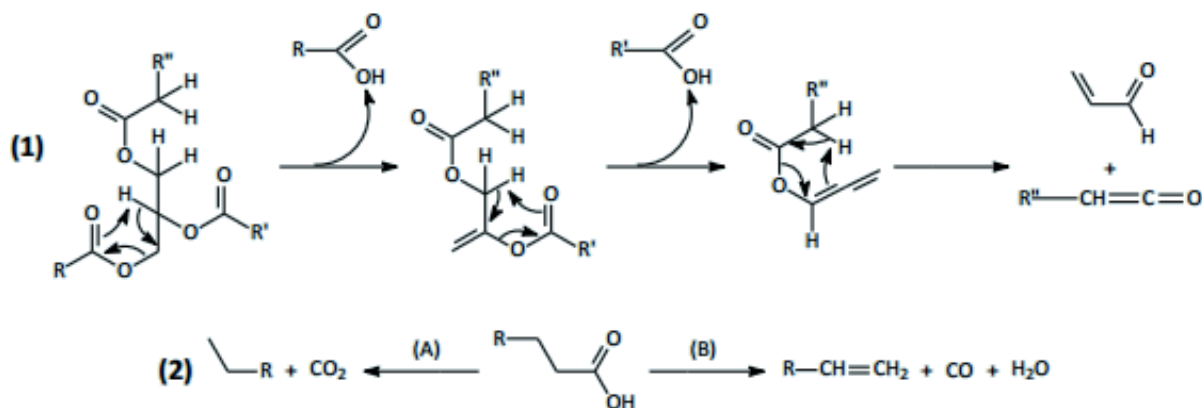


Figura 2.4 – (1) Craqueamento primário via mecanismo de eliminação de H beta; (2) desoxigenação dos produtos por (A) descarboxilação e (B) descarbonilação.

Fonte: (MARTINS, MELO E SUAREZ, 2013).

Kubátová *et al.* (2011) afirmam que ao longo do craqueamento de óleos vegetais podem ocorrer reações de ciclização das cadeias dos hidrocarbonetos produzidos, além da formação de aromáticos devido as reações de ciclização seguidas de desidrogenação, como pode ser observado na Figura 2.5.

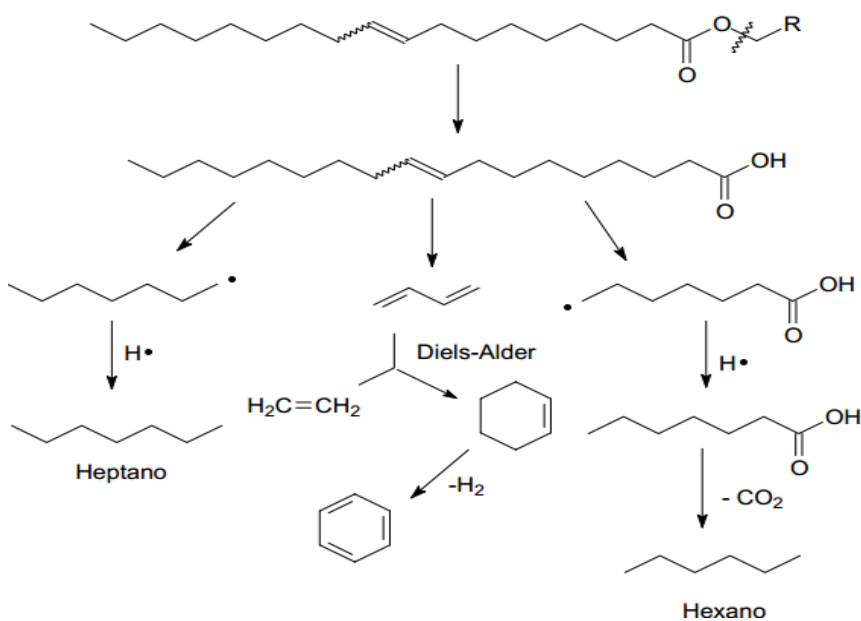


Figura 2.5 – Mecanismo da decomposição térmica de triglicerídeos.

Fonte: MA E HANNA (1999).

É comum a ocorrência de reações radicalares em ácidos graxos insaturados em virtude da estabilização que as insaturações conferem aos radicais formados. Desse modo, segundo Ma e Hanna (1999), os radicais são formados devido à retirada de um hidrogênio ligado ao carbono alfa da dupla ligação.

Biswas e Sharma (2013) estudaram o craqueamento térmico do óleo de pinhão-manso em um reator fechado. O produto líquido obtido apresentou em sua composição alcanos, alcenos, cicloalcanos e ácidos carboxílicos. O produto gasoso consistia em metano, pentano, iso-butano e componentes não condensáveis. O carvão obtido apresentou teor de carbono elevado e presença de K, Mg, Fe. Foi observado também que a degradação do óleo foi completa no intervalo de 350 a 500°C.

Biradar, Subramanian e Dastidar (2014) avaliaram a conversão em bio-óleo e bio-carvão do resíduo obtido após extração do óleo da semente de pinhão-manso, através do processo de craqueamento térmico. Foi utilizado um sistema de leito fluidizado operando a 450°C, vazão de gás de 8 L.min⁻¹ e tamanho de partícula variando na faixa de 0,5 a 0,99 mm. Rendimentos de 48% de bio-óleo e 35,1% de carvão foram obtidos. O bio-óleo bruto apresentou viscosidade de 1,98 cSt, teor de umidade de 31% e densidade de 1.040 kg.m³.

Raja *et al.* (2010) realizaram experimentos de pirólise rápida em um reator de leito fluidizado utilizando como biomassa a torta residual das sementes de pinhão-manso, com o objetivo de determinar os efeitos do tamanho de partícula, da temperatura da reação e da vazão de gás sobre o rendimento da pirólise. O rendimento máximo de bio-óleo obtido foi de 64,2% utilizando-se vazão de gás de 1,75 m³.h⁻¹, tamanho de partícula de 0,7-1,0 mm e temperatura de reação de 500°C. O poder calorífico do bio-óleo obtido foi de 19,7 MJ.kg⁻¹, valor esse correspondente a 46,5% do poder calorífico do diesel petroquímico (42,3 MJ.kg⁻¹).

2.4 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO

O elevado teor de compostos oxigenados presentes na composição do bio-óleo obtido via craqueamento térmico eleva sua acidez e impossibilita seu uso como combustível. Desse modo, a eliminação do oxigênio é necessário para transformar o bio-óleo em um combustível líquido amplamente aceito e economicamente atraente (FRENCH E CZERNIK, 2010).

Nesse contexto, o craqueamento termocatalítico surge como alternativa para remoção do oxigênio presente no bio-óleo. Essa desoxigenação ocorre com o auxílio de catalisadores

que atuam de forma seletiva através de reações de desidratação, descarboxilação e descarbonilação.

Vale ressaltar que a incorporação de catalisadores ao processo de craqueamento térmico de óleos vegetais poderá alterar significativamente a composição final dos produtos, facilitando ou dificultando determinadas rotas do processo (KUBICKA E KALUZA, 2010).

Segundo Idem, Katikaneni e Bakhshi (1997), a presença de catalisadores interfere apenas no craqueamento secundário e nas reações de aromatização e desidrogenação. Assim, a presença de catalisadores no processo de craqueamento irá favorecer a formação da fração líquida de produto e as reações de desoxigenação, visto que haverá uma maior facilidade na difusão das moléculas de triglicerídeos pelos canais de poros bem estruturados desses catalisadores (SUAREZ *et al.*, 2007).

Biswas e Sharma (2014) estudaram o craqueamento termocatalítico do óleo de pinhão-mansoso em um reator de leito fixo operando a pressão atmosférica, a temperatura de 375°C em atmosfera inerte. Três catalisadores foram utilizados nas reações: ZSM-5, ZSM-5 + SiO₂-Al₂O₃ e NiMo/SiO₂-Al₂O₃. O catalisador ZSM-5 + SiO₂-Al₂O₃ apresentou melhor desempenho catalítico, uma vez que o bio-óleo obtido apresentou em sua composição 36% de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e 58% de hidrocarbonetos na faixa do diesel. O rendimento total em hidrocarbonetos foi de aproximadamente 49%.

Saxena e Viswanadham (2014) estudaram o craqueamento do óleo de pinhão-mansoso na presença de quatro zeólitas diferentes: ultra estável Y (HY), Beta (BEA), ZSM-5 microcristalina (MZ) e ZSM-5 nanocristalina (R). A zeólita nanocristalina apresentou as melhores propriedades catalíticas, moderada acidez e seletividade de 77,4% para produção de gasolina verde.

Kaewpengkrow, Atong e Sricharoenchaikul (2014) avaliaram o uso de catalisadores no craqueamento de resíduos de pinhão-mansoso utilizando um Py-GC/MS. Os testes catalíticos foram realizados em presença de Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ (rutilo, T₁), TiO₂ (anatase, T₂) e catalisadores modificados com metais de transição (Pd, Ru ou Ni). O craqueamento térmico apresentou 60,74% de ácidos graxos entre seus produtos. Na presença de Al₂O₃, melhor catalisador, os ácidos carboxílicos foram reduzidos para faixa de 0,76-19,61%, enquanto que os hidrocarbonetos foram os principais produtos (42,0-64,1%). Os suportes Al₂O₃ e T₂, apresentaram melhor eficiência na formação de hidrocarbonetos e diminuição dos compostos oxigenados.

Ramya *et al.* (2012) analisaram a influência do catalisador mesoporoso AlMCM-41, com diferentes razões Si/Al, ao longo do craqueamento do óleo de pinhão-mansão. O melhor resultado ocorreu ao se utilizar razão Si/Al igual a 18, alcançando-se uma conversão de 65% de óleo e um rendimento de 39% em combustível líquido, dos quais 47% encontram-se na faixa do diesel e 36% na faixa da gasolina.

2.4.1 Zeólitas

De acordo com Ferraz *et al.* (2014), zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados que apresentam estrutura tridimensional, podendo ocorrer na natureza ou serem sinteticamente fabricadas. Sua estrutura é composta por tetraedros de TO_4 ($T=Si, Al$), onde os átomos de oxigênio estão ligados aos tetraedros adjacentes da estrutura cristalina.

A razão Si/Al das zeólitas pode variar de 1 a infinito, onde a forma completamente siliciosa produz um sólido neutro. Caso haja adição de espécies de alumínio, esta se tornará negativamente carregada, requerendo a presença de cátions de compensação extra-estruturais para que a neutralidade seja novamente atingida (PAYRA E DUTTA, 2003).

Segundo Souza-Aguiar, Trigueiro e Zotin (2013), as zeólitas possuem uma estrutura de poros regulares e são particularmente adequadas para a catálise heterogênea. Com o intuito de garantir a neutralidade elétrica da estrutura, cátions de compensação são obrigados a respeitar o equilíbrio de carga entre os átomos de silício e alumínio na estrutura. Dessa forma, a atividade catalítica das zeólitas é fortemente influenciada pela natureza do cátion que ocupa os sítios de troca da estrutura cristalina.

Conforme trabalho publicado por Caovilla *et al.* (2009), a fórmula estrutural de uma zeólita, baseada em sua cela unitária cristalográfica, é dada pela Equação 1, onde n é a valência do cátion M , $x + y$ representa o número total de tetraedros por malha elementar e w é o número de moléculas de água por célula unitária.

$$\frac{M_x}{n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot wH_2O \quad (1)$$

A razão Si/Al influencia algumas propriedades das zeólitas, como acidez, temperatura de decomposição e solubilidade na presença de compostos ácidos e básicos. Nesse contexto, zeólitas com baixo teor de sílica são instáveis em presença de compostos ácidos, decompondo-se em temperaturas próximas a 700°C, tendendo ao caráter hidrofílico. Em contrapartida, zeólitas mais siliciosas sofrem decomposição a temperaturas mais elevadas,

apresentando maior estabilidade em presença de compostos ácidos, mas não em presença de compostos básicos (PAYRA E DUTTA, 2003).

Na catálise ácida, a atividade das zeólitas é determinada pelos centros ácidos de Brönsted e de Lewis, que se devem principalmente à presença de alumínio na estrutura da zeólita. Segundo Cejka *et al.* (2012), os centros ácidos de Brönsted estão associados à presença de cargas negativas dos tetraedros de alumínio, as quais são normalmente compensadas por cátions. Em zeólitas ácidas (HZSM-5), as cargas negativas são neutralizadas por prótons (H^+), resultando na formação de grupos OH em ponte $[Al(OH)Si]$, estando o próton ligado ao átomo de O da rede e este aos átomos Si e Al, conforme Figura 2.6.

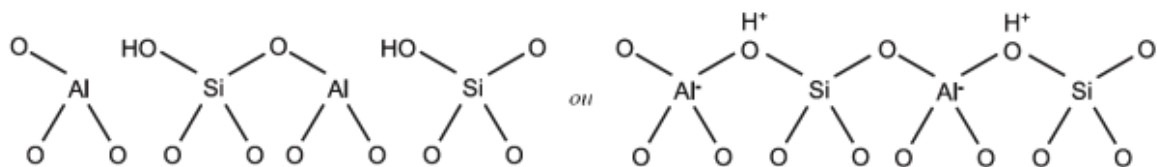


Figura 2.6 – Representação dos sítios ácidos de Brönsted.

Adaptado: MORENO E RAJAGOPAL (2009).

Moreno e Rajagopal (2009) afirmam que a acidez de Lewis está associada à capacidade da zeólita de receber pares de elétrons formando ligações coordenadas através de seus orbitais d incompletos com moléculas adsorvidas. Normalmente, os centros de Lewis estão relacionados com a formação de espécies de alumínio extra rede, oriundas de processos de desaluminação, além da presença de átomos de alumínio coordenados de forma trigonal em defeitos estruturais da rede da zeólita, conforme Figura 2.7.

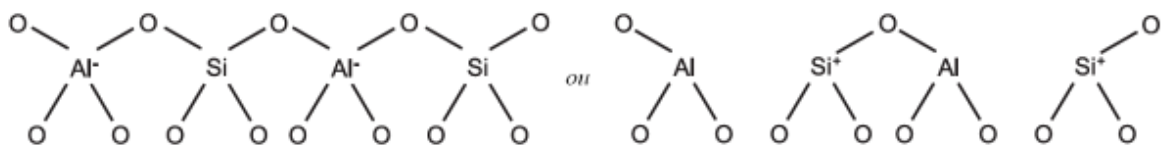


Figura 2.7 – Representação dos sítios ácidos de Lewis.

Adaptado: MORENO E RAJAGOPAL (2009).

2.4.2 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5, Zeolite Socony Mobil, onde 5 é referente a abertura dos poros em angström, é uma das zeólitas mais importante da família Pentasil devido a sua atividade catalítica, estabilidade, força ácida e aplicações comerciais (FOLETTTO, KUHNEN E JOSÉ, 2000).

Segundo Mignoni, Detoni e Pergher (2007), a ZSM-5 apresenta-se em um sistema ortorrômbico, com poros formados por anéis de 10 membros divididos em dois sistemas de canais que se cruzam, sendo um retilíneo ($5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$) e outro sinusoidal ($5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$), conforme Figura 2.8.

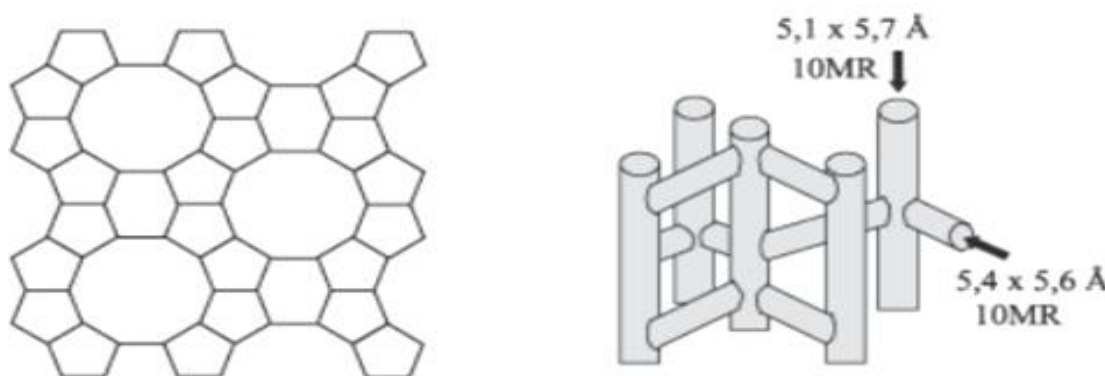


Figura 2.8 – Representação da estrutura da zeólita ZSM-5.

Fonte: MIGNONI, DETONI E PERGHER (2007).

A forma ácida da ZSM-5 é obtida quando o cátion de compensação que irá neutralizar as cargas negativas da estrutura da zeólita é um próton. Desse modo, cátions de sódio que compensam as cargas da estrutura zeolítica são substituídos pelos prótons H^+ .

Segundo Ali *et al.* (2014), a HZSM-5 tem encontrado ampla aplicação como catalisador ácido nas indústrias de refino de petróleo e petroquímicas, substituindo gradualmente os catalisadores homogêneos e heterogêneos convencionais.

Perego e Bianchi (2010) afirmam que a seletividade e as propriedades ácidas da HZSM-5 são parâmetros importantes para as reações de craqueamento de óleos. Foi constatado que os sítios ácidos presentes na HZSM-5 promovem a conversão dos compostos oxigenados em compostos aromáticos mais estáveis, além de proporcionar um aumento de até 74% na fração aromática do bio-óleo sob as seguintes condições: temperatura (550°C), vazão de gás ($3,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) e tamanho de partícula ($1,0\text{-}2,0 \text{ mm}$).

Vichaphund *et al.* (2014) estudaram o craqueamento termocatalítico de resíduos de pinhão-mansão em presença de HZSM-5 utilizando o sistema Py-GC/MS. A reação foi realizada a 500°C utilizando uma proporção catalisador:biomassa de 5:1. A presença da HZSM-5 contribuiu para eliminação de compostos oxigenados, como cetonas e ácidos carboxílicos, além de influenciar no rendimento de 95% em hidrocarbonetos, principalmente, tolueno e xilenos.

Murata *et al.* (2012) avaliaram o craqueamento termocatalítico de resíduos de pinhão-mansão (casca e semente) em presença da HZSM-5 em um reator de quartzo a 550°C. Foi obtida uma conversão de 90% de biomassa em compostos aromáticos (xilenos, naftaleno e tolueno). A mesma biomassa também foi submetida ao craqueamento térmico, produzindo uma variedade de hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, alcoóis, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e éteres.

Ngo e Bhatia (2010) estudaram o craqueamento termocatalítico do óleo de soja em presença de zeólitas HZSM-5 com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (28, 40, e 180). As reações foram processadas em um reator de leito fixo sob fluxo de nitrogênio, na faixa de temperatura de 420 a 450°C. Os principais produtos obtidos na corrente gasosa foram metano, etano, propano e propileno. Na corrente líquida foi observada a presença de componentes aromáticos com alto percentual de benzeno, tolueno e xileno.

2.4.3 Catalisadores metálicos suportados

O molibdênio (Mo) é um metal de transição pertencente ao grupo 6B da classificação periódica. Sua química é caracterizada pela distribuição eletrônica $[\text{Kr}]4d^55s^1$. Materiais contendo molibdênio possuem ampla relevância na catálise heterogênea, onde o metal é utilizado em pequenas quantidades ao catalisador, ou mesmo como componente deste (ZIOLEK *et al.*, 1999).

Weckhuysen *et al.* (1998) testaram diversos elementos de transição isoladamente (Cr, V, Fe, W e Mo) sobre HZSM-5 para conversão de metano em aromáticos. Catalisadores contendo 2% de cada elemento citado acima apresentaram atividade crescente na mencionada sequência, com destaque para o molibdênio. Através do método de caracterização do teor de metal na superfície do catalisador, via XPS, o catalisador 2%Mo/HZSM-5 apresentou molibdênio na forma de cristais MoO_3 dispersos na superfície do suporte.

Segundo Li *et al.* (2014), os cristais de MoO_3 migram para os canais internos da zeólita durante a calcinação, em temperatura maior ou igual a 500°C. Esses cristais reagem com os íons H^+ dos sítios ácidos de Brönsted, formando a espécie $[\text{MoO}_2(\text{OH})]^+$ que reage com outra formando o dímero ditetraédrico $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$ e H_2O , conforme Figura 2.9.

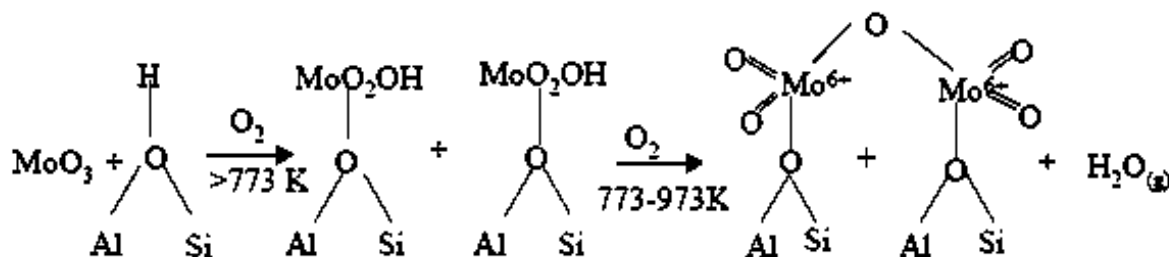


Figura 2.9 – Formação do dímero ditetraédrico $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$.

Fonte: BORRY *et al.*, (1999).

Ma *et al.* (2000) identificaram duas espécies diferentes de Mo no catalisador Mo/HZSM-5. A primeira espécie, MoO_3 , apresenta-se sob a forma polinuclear sendo encontrada como cristalitos octaédricos coordenados localizados na superfície externa da zeólita. A segunda espécie apresenta-se sob a forma mononuclear, estando associada a átomos de alumínio dos canais da zeólita, difundindo-se para o interior dos canais durante a calcinação.

Nesse contexto, vale ressaltar que uma parte dos íons de Mo difundem-se para o interior dos canais das zeólitas ao longo dos processos de preparação e pré-tratamento do catalisador. Desse modo, a quantidade de íons de Mo presentes dentro dos canais irá depender de parâmetros como temperatura, tempo de preparação e atmosfera de calcinação (Li *et al.*, 2014).

Tan *et al.* (2002) estudaram a temperatura adequada para calcinação do catalisador 2%Mo/HZSM-5. Foi observado que acima de 750°C ocorre desativação do catalisador em função da destruição da estrutura interna da zeólita e dos seus sítios ácidos de Brønsted pelo processo de desaluminação do suporte. Além disso, constatou-se que no intervalo de 500°C a 700°C ocorre migração de espécies de Mo dispersas na superfície para os canais internos da zeólita.

Em reações de craqueamento que englobam moléculas grandes, como triglicerídeos, a acessibilidade dessas moléculas aos poros do catalisador apresenta uma forte influência sobre o desempenho catalítico global da reação, podendo ocorrer limitações estereoquímicas e de difusão (BOTAS *et al.*, 2014).

Nesse sentido, catalisadores bifuncionais contendo zeólitas modificadas com íons de metais de transição vêm sendo investigados para uso em reações de craqueamento de óleos vegetais. No entanto, a atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores irão depender não apenas da estrutura porosa da zeólita, mas também de fatores como densidade dos sítios ácidos, além da distribuição e interação do metal com o suporte (YIN E LIU, 2004).

Segundo Botas *et al.* (2012), a incorporação de metais como Ni e Mo na estrutura da HZSM-5 irá repercutir em suas propriedades ácidas e texturais. Esses efeitos são mais pronunciados para o catalisador Mo/HZSM-5, visto que o óxido de Mo (MoO_3) é distribuído de forma homogênea ao longo do suporte, localizando-se principalmente no interior dos microporos.

Botas *et al.* (2014) investigaram a conversão catalítica do óleo de colza sobre zeólitas nanocristalinas impregnadas com níquel. Foi alcançada uma conversão total do óleo em estudo, além de um alto grau de desoxigenação dos produtos formados, fato evidenciado pela presença de CO_2 e H_2O na corrente gasosa. Os principais produtos obtidos foram olefinas gasosas (eteno e propeno) e compostos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos).

Em trabalho semelhante, Botas *et al.* (2012) estudaram o craqueamento termocatalítico do óleo de colza na presença de catalisadores bi-funcionais, em atmosfera inerte. Observou-se que as reações realizadas com o catalisador Mo/HZSM-5 tendem a favorecer à formação de hidrocarbonetos aromáticos na faixa da gasolina (BTX). Isso é justificado em função da menor atividade catalítica e menor acidez, quando comparado ao suporte HZSM-5. Em contrapartida, as reações que ocorrem na presença do catalisador Ni/HZSM-5 conduzem à formação de hidrocarbonetos gasosos com elevado teor de olefinas.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

2.5.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X baseia-se no resultados das interferências construtivas e destrutivas dos raios-X espalhados ao longo de sólido cristalino. Assim, quando um feixe de raios-X atinge a superfície de um cristal, em um determinado ângulo θ , parte da radiação é espalhada pela camada de átomos e o restante penetra na camada seguinte (SKOOG, HOLLER E CROUCH, 2009).

A Lei de Bragg é descrita conforme Equação 2, que trata a difração de raios-X através da interferência construtiva do feixe espalhado pelos planos do cristal a um ângulo θ .

$$n\lambda = 2d\sin\theta; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

nessa equação, n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda característico da radiação incidente, d é a distância interplanar para um dado conjunto de planos de reflexão

identificados pelos índices de Miller (h,k,l) e θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano em questão. Se o ângulo de incidência satisfaz a Equação 3, os raios-X serão refletidos pelo cristal. Caso contrário, a interferência será destrutiva (KACHER *et al.*, 2009).

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (3)$$

Burton *et al.* (2009) afirmam que o tamanho dos cristalitos de um sólido pode ser determinado através da expressão de Scherrer, que relaciona o alargamento das linhas de difração com a espessura da partícula, conforme Equação 4.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (4)$$

sendo L é dimensão média dos cristalitos, $\beta_{1/2}$ é a largura a meia altura do pico, λ é o comprimento de onda do raio-X e K é a constante que apresenta dependência com a forma dos cristalitos.

Segundo o *International Centre for Diffraction Data* (ICDD, 2014), a zeólita HZSM-5 apresenta em seu difratograma de raios-X picos característicos que variam no intervalo 20:7°-9° e 22°-25°. Li *et al.* (2006) afirmam que a intensidade dos picos de baixo ângulo no padrão da HZSM-5 é sensível a presença de espécies no interior de seus canais. Desse modo, diminuições de intensidade nos picos de baixo ângulo são constatadas nos difratogramas dos catalisadores Mo/ZSM-5, conforme Figura 2.10.

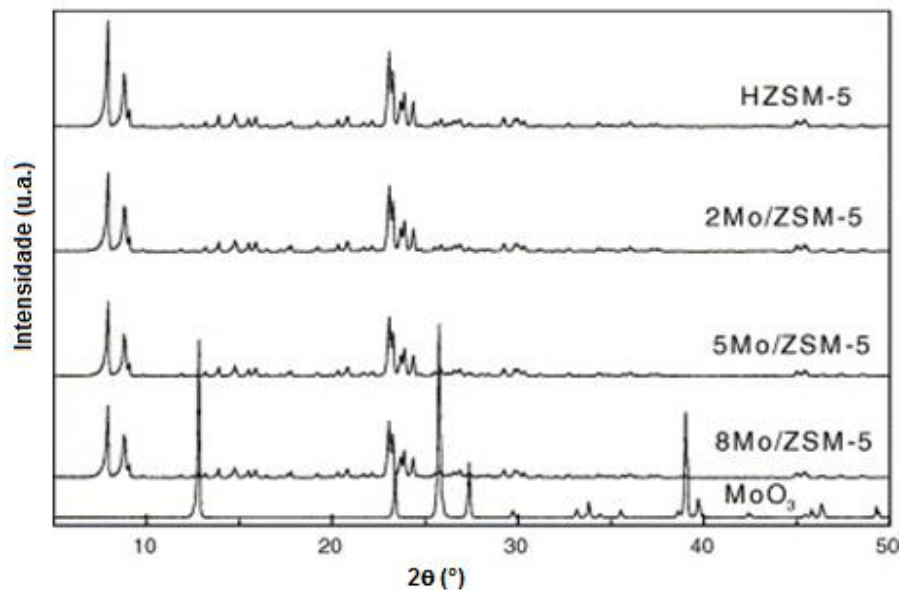


Figura 2.10 – Padrões de DRX do MoO₃, HZSM-5 e MoO₃/HZSM-5 com diferentes percentuais de óxido de molibdênio.

Fonte: LI *et al.*, (2006).

2.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Segundo Madejová (2003), a análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) baseia-se na medida de absorção em frequências do infravermelho (12.800 a 10 cm^{-1}), proporcionando a identificação de grupos funcionais presentes no material em estudo. Por meio dessa técnica, os grupos funcionais absorvem em frequências características no infravermelho, relacionando a absorbância com a transmitância por meio da Lei de Beer (Equação 5).

$$A_b = \log_{10} \left(\frac{1}{T_r} \right) \quad (5)$$

de modo que A_b e T_r representam a absorbância e transmitância, respectivamente.

Segundo Silverstein, Webster e Kiemle (2007), as zeólitas apresentam bandas que podem ser atribuídas aos tetraedros internos, que não são sensíveis à estrutura, e bandas relativas às ligações externas, sensíveis à estrutura. Desse modo, essa técnica pode ser aplicada às zeólitas, cujas vibrações características do espectro na região do infravermelho encontram-se detalhadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Atribuições para as bandas do espectro FTIR da zeólita ZSM-5.

TIPO DE VIBRAÇÃO	NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})
Tipo de vibração	
Grupo OH interno e externo	3600 - 3400
H ₂ O adsorvida	1645 - 1630
Interna aos Tetraedros	
Estiramento assimétrico TO ₄ (T = Si ou Al)	1250 - 950
Flexão da Ligação T-O (T = Si ou Al)	420 - 500
Externa aos Tetraedros	
Anel duplo	650 - 500
Abertura do poro	300 - 420
Estiramento simétrico dos tetraedros TO ₄	750 - 820

Adaptado: OLIVEIRA *et al.*, (2014).

2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível obter informações morfológicas e topográficas a respeito da superfície de sólido, observando a dispersão dos compostos presentes em sua superfície (NAGATANI *et al.*, 1987).

Segundo Dedavid, Gomes e Machado (2007), a microscopia eletrônica de varredura utiliza um feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra, transmitindo o sinal do detector para uma tela. O sinal da imagem é resultado da interação entre o feixe incidente e a superfície da amostra. Entretanto, a imagem formada poderá apresentar diferentes características, visto que a mesma resulta da amplificação de um sinal obtido a partir de interações.

Segundo Feng, Li e Shan (2009), a zeólita ZSM-5 tradicionalmente apresenta uma morfologia em forma de prismas hexagonais como pode ser observado através do MEV da Figura 2.11.

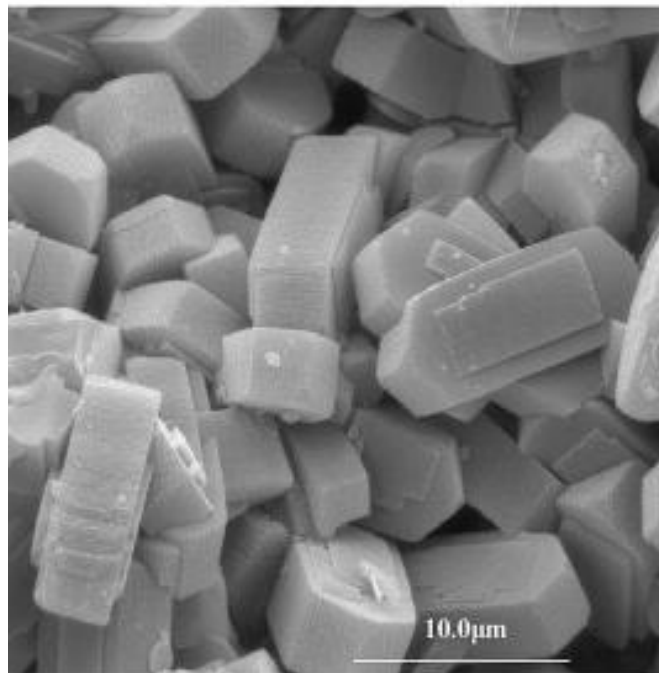


Figura 2.11 – Microscopia eletrônica de varredura da ZSM-5.

Fonte: FENG, LI E SHAN (2009).

2.5.4 Análise termogravimétrica

Segundo Jeske, Schirp e Cornelius (2012), a análise termogravimétrica (TGA) baseia-se no estudo da variação da massa de uma determinada amostra em função do tempo e da temperatura, em consequência da ocorrência de transformações químicas ou físicas.

A partir da termogravimetria é possível obter informações relevantes sobre a estabilidade térmica de compostos por meio de ensaios que são realizados com o auxílio de uma termobalança, em atmosfera inerte ou oxidante (MOTHÉ E AZEVEDO 2002).

A termogravimetria derivada (DTG) consiste na derivada da curva TG. A mesma foi desenvolvida com o intuito de melhorar a visualização e avaliação dos eventos existentes na curva TG, conforme Figura 2.12. Cada pico da curva DTG corresponde ao respectivo evento da curva TG, onde a área do pico é proporcional a massa perdida pela amostra (MOTHÉ E AZEVEDO 2002).

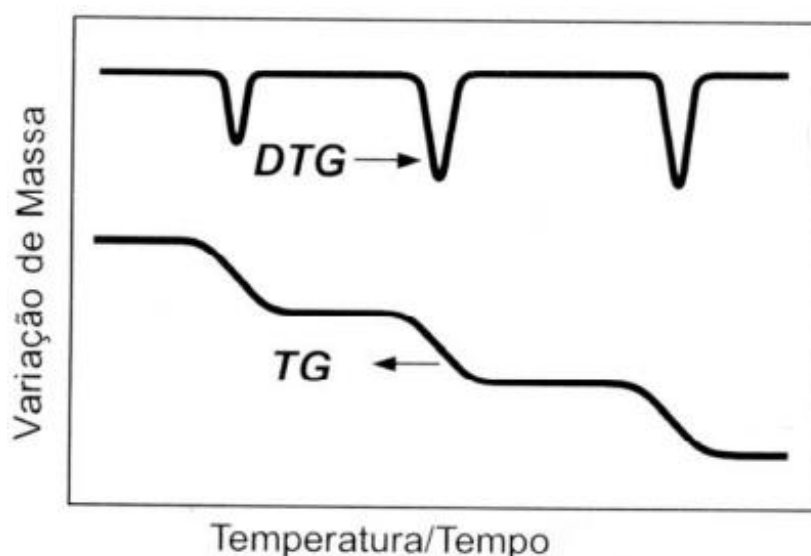


Figura 2.12 – Representação das Curvas TG e DTG.
Adaptado: MOTHÉ E AZEVEDO (2002).

Segundo Chaudhary *et al.* (2014), a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que se baseia na medição da diferença de temperatura entre um composto e um material de referência, submetidos a uma programação controlada de temperatura. No decorrer do aquecimento as temperaturas do composto e do material referencial são iguais até que haja alguma modificação física ou química no composto. Assim, a curva DTA é registrada em função da temperatura ou do tempo na abscissa, e mW na ordenada.

2.5.5 Determinação da acidez

Araujo *et al.* (1993) afirmam que os sítios ácidos são caracterizados por sua capacidade de transferir um próton para uma molécula adsorvida (sítios ácidos de Brönsted) ou um par de elétrons da superfície de um sólido à molécula adsorvida (sítios ácidos de Lewis). Desse modo, as zeólitas podem apresentar sítios ácidos de Brönsted e de Lewis, dependendo dos tratamentos de troca iônica e térmicos realizados.

Bases orgânicas têm sido utilizadas para determinação de centros ácidos em catalisadores. Nesse contexto, a piridina apresenta-se como uma molécula sonda que pode ser utilizada na determinação da acidez total do catalisador em estudo, através da técnica de análise termogravimétrica (COSTA, 2008).

Segundo Costa (2008), o número de moléculas de piridina é calculado a partir da massa de base (mg) termodessorvida em cada evento, dividido pela massa molecular da base ($MM_{piridina}$: 79,1 g.mol⁻¹), conforme Equação 6.

$$n_{piridina} = \frac{m_{piridina}}{MM_{piridina}} \quad (6)$$

O número de sítios ácidos adsorvidos pela piridina (N , mmol.g⁻¹) através do número de moléculas da base (mmol) dividido pela massa de catalisador livre de umidade e de base (mg), pode ser obtido segundo Equação 7.

$$N = \frac{n_{piridina}}{m_{seca}} \quad (7)$$

A acidez total ($Acidez_{total}$) é obtida a partir do somatório dos sítios ácidos quimissorvidos pela piridina em mmol.g⁻¹, conforme Equação 8.

$$Acidez_{total} = \sum Sítios_{quimissorvidos} \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)} \quad (8)$$

2.5.6 Análise textural

O fenômeno da adsorção é a base da medição das propriedades superficiais de materiais, como área superficial, volume e distribuição de poros. Em um catalisador, quanto maior a superfície disponível para os reagentes, maior será a conversão dos produtos, caso fenômenos difusivos não estejam envolvidos (SONWANE E LUDOVICE, 2005).

Para determinação da área superficial de um sólido, um dos métodos mais comuns se baseia na medição da quantidade necessária de adsorvato para formar uma monocamada sobre a superfície a ser medida. Normalmente são utilizados gases como adsorvatos, tornando-se necessário o estudo das interações entre o gás e o sólido ao longo do processo adsorptivo (TEIXEIRA, COUTINHO E GOMES, 2001).

Segundo Silva, Rodrigues e Nono (2008), isotermas de adsorção apresentam uma relação entre a quantidade molar de gás (n) adsorvido ou desorvido por um sólido, a temperatura constante, em função da pressão do gás. A quantidade de gás adsorvido é dada em função de seu volume (V_a) em condições padrões (T : 0°C e P : 760 torr), enquanto que a pressão é expressa em termos de pressão relativa (P/P_0).

Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram a Equação 9 para adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos, que se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás também são responsáveis pela atração de diversas moléculas na formação de multicamadas (SKANLNY, BODOR E BRUNAUER, 1971).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[\frac{(C-1)}{CV_m} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad (9)$$

sendo: V é volume de gás adsorvido (normalmente N_2) à pressão parcial P/P_0 ; V_m é volume de N_2 para cobrir o adsorvato com uma monocamada; P_0 é a pressão de saturação do N_2 líquido e C é uma constante na qual haja a energia de condensação.

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1982), os sólidos obedecem a um dos seis tipos de isotermas de adsorção, conforme Figura 2.13.

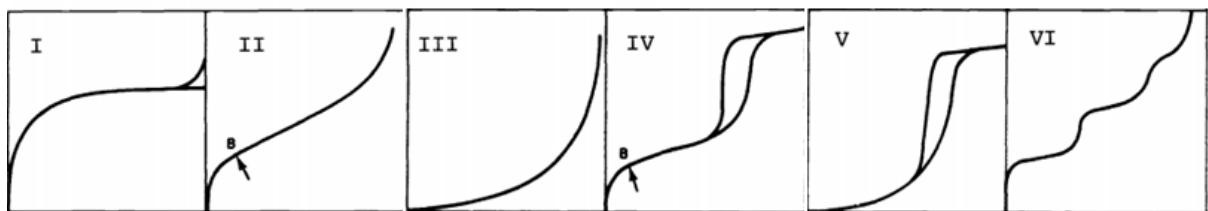


Figura 2.13 – Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.

Adaptado: IUPAC (1982).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma

do tipo VI é obtida durante a adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície uniforme (TEIXEIRA, COUTINHO E GOMES, 2001).

Histereses apresentam-se como um fenômeno que surge quando a evaporação do gás condensado nos mesoporos não ocorre tão facilmente como a sua condensação (WANG *et al.*, 2012). Segundo IUPAC (1982), as histereses apresentam-se de quatro modos diferentes, como pode ser observado na Figura 2.14.

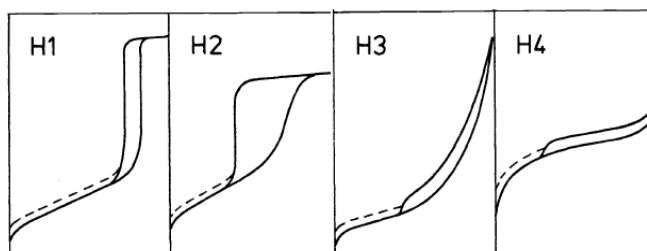


Figura 2.14 – Perfil das histereses segundo a IUPAC.
Adaptado: IUPAC (1982).

Histerese do tipo H_1 é frequentemente encontrada em materiais que possuem poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. A do tipo H_2 é formada pela composição de poros cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, resultando em uma morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H_3 os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. As do tipo H_4 ocorrem em sólidos cujo raio do poro (r_p) é menor que 1,3 nm (WANG *et al.*, 2012).

2.6 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO VIA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A avaliação dos parâmetros cinéticos a partir de dados obtidos através de técnicas termogravimétricas tem sido bastante explorada nos últimos anos (FERRARI *et al.*, 2014). O método isoconversional estudado por Vyazovkin, também conhecido como modelo de cinética livre, pode ser utilizado para prever o processo cinético, além de determinar o mecanismo reacional de processos com complexidade limitada (RAMANI, SRIVASTAVA E ALAM, 2010).

Segundo Vyazovkin *et al.* (2011), as taxas globais de uma reação de múltiplos passos podem ser representadas a partir da combinação de uma equação de um único passo. Nesse contexto, a velocidade de uma reação, seja ela térmica ou catalítica, irá depender da extensão da conversão (α), da temperatura (T) e do tempo (t), conforme Equação 10.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (10)$$

De modo que (T) representa a temperatura, (t) o tempo, (α) a extensão da conversão e $f(\alpha)$ o modelo de reação. A constante de velocidade $k(T)$ pode ser expressa segundo Equação 11 (Arrhenius).

$$k(T) = A \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (11)$$

nessa expressão, E é a energia de ativação, A é o fator pré-exponencial de Arrhenius e R é a constante universal dos gases. Combinando as Equações 10 e 11, obtém-se a Equação 12.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (12)$$

Ao longo dos experimentos a amostra será aquecida a uma taxa de aquecimento constante $\left(\beta = \frac{dT}{dt}\right)$. Substituindo essa expressão na Equação 12, obtém-se a Equação 13.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (13)$$

Separando as variáveis e tomando os limites de integração, encontra-se a Equação 14.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_\alpha} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT \quad (14)$$

Aplicando a técnica de integração por partes e reorganizando os termos, obtém-se a Equação 15, que representa o modelo de cinética livre proposto por Vyazovkin.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (15)$$

Para cada conversão (α), plota-se $\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right)$ versus $\left(\frac{1}{T_\alpha}\right)$ obtendo-se uma reta cujo coeficiente angular fornecerá a energia de ativação efetiva (E_α), e o coeficiente linear fornecerá o fator pré-exponencial de Arrhenius (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

Segundo Bianchi *et al.* (2010), através da aplicação do princípio isoconversional não é necessário o conhecimento da função matemática $[g(\alpha)]$, que descreve o mecanismo da reação, para o cálculo da energia de ativação. Entretanto, o fator pré-exponencial de Arrhenius está condicionado à função matemática que descreve o mecanismo reacional. Com o objetivo de simplificar o estudo das reações envolvidas nesse trabalho, assumiu-se que as reações de craqueamento obedecem a uma cinética de primeira ordem, de modo que $g(\alpha)$ assume a expressão da Equação 16.

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (16)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Foram utilizados três catalisadores nesse trabalho: HZSM-5, 7,5%MoO₃/HZSM-5 e 15%MoO₃/HZSM-5. A zeólita comercial ZSM-5 foi obtida em sua forma amoniacal através da Sentex Industrial Ltda e suas especificações encontram-se dispostas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Especificações da zeólita comercial ZSM-5 cedidas pela Sentex Industrial Ltda.

Especificações	ZSM-5
SAR	23,81
LOI	40,80
Al ₂ O ₃	6,60
SiO ₂	92,60
Na ₂ O	0,05
Cristalinidade	100%

A razão Si/Al (SAR) é um parâmetro calculado para definir a composição estequiométrica molar da zeólita. Desse modo, a quantidade de alumínio na rede zeolítica é inversamente proporcional a SAR (ALVES *et al.*, 2012).

Segundo a Norma ASTM D7348-13, o termo LOI refere-se à perda de massa de um material devido à combustão em atmosfera de ar ou oxigênio, em temperaturas elevadas (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013).

Para obtenção da zeólita em sua forma ácida (HZSM-5), o suporte comercial foi seco em estufa a 110°C por 12 horas, e em seguida foi submetido a aquecimento em uma mufla, na presença de ar, a 650°C por 4 horas, sob taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

Os catalisadores foram preparados fazendo-se uso da técnica de impregnação a umidade incipiente de uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio tetrahidratado [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O] (MERCK, 99,9%). A massa de sal precursor foi calculada de forma a se obter concentrações finais de 7,5 e 15% de MoO₃ nos catalisadores calcinados.

Os suportes impregnados foram secos a 110°C por 2 horas e em seguida calcinados em uma mufla, na presença de ar, a 650°C por 6 horas sob taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹. O MoO₃ utilizado como referência foi obtido via decomposição térmica do sal precursor a 650°C, utilizando taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ durante 4 horas, em atmosfera de ar.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Esse trabalho limitou-se a determinar as caracterizações mais relevantes dos catalisadores obtidos, como: DRX, FTIR, MEV-EDS, BET, *t-plot* e medida de acidez por dessorção de piridina via TGA.

3.2.1 Difração de raios-X

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X empregando-se o método de pó, em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advanced, utilizando radiações de Cu-K α ($\lambda=1,5406$ Å), filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA. As análises foram realizadas com uma varredura angular 2 θ de 5° a 50°, passo angular de 0,02° e tempo de passo igual a 1 s.

A identificação dos picos de difração foi realizada de modo qualitativo por comparação do espectro de difração de raios-X da amostra com padrões do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A aplicação da técnica de FTIR é bastante utilizada no estudo de zeólitas, uma vez que na região mediana do infravermelho ocorrem vibrações fundamentais dos tetraedros TO₄, descrevendo a estrutura do retículo cristalino.

As análises foram realizadas em um espectrômetro de marca Bruker Tensor 27, utilizando a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR), que consiste basicamente em uma espectroscopia de reflexão interna onde a amostra é colocada em contato com um elemento de alto índice de refração (ZnSe, Ge ou diamante) (HIND, BHARGAVA E MCKINNON 2001).

Os espectros de absorção foram obtidos na região do infravermelho de (4000 a 600 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} . Os resultados obtidos foram tratados através do software OPUS - Versão 7.2.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Os catalisadores foram observados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV da FEI, modelo Quanta 200F) com a finalidade de identificar a morfologia, o tamanho das partículas e a homogeneidade do material.

O procedimento de preparação do material, anterior ao MEV, consistiu no recobrimento da amostra, seca e dispersa, com uma fita de carbono levemente prensada. Em seguida, a amostra foi submetida a vácuo de argônio para remoção de possíveis impurezas e logo depois, a metalização para recobrimento com uma fina camada de ouro para proporcionar a condutividade elétrica necessária para a análise.

As micrografias foram obtidas com uma tensão de 30 kV, detector ETD no modo de elétrons secundários e ampliação de 20.000 vezes. Acoplado ao MEV está um analisador EDAX utilizado para realizar análises químicas locais nos catalisadores e mapear a localização dos seus principais elementos.

Os espectros de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) apresentam-se como uma importante ferramenta para a caracterização e distribuição espacial dos picos referentes aos elementos químicos de interesse, com intensidades proporcionais às quantidades presentes na área analisada (BURDET, CROXALL E MIDGLEY *et al.*, 2015).

3.2.4 Determinação da acidez

A acidez total dos catalisadores foi determinada pelo método de adsorção de piridina seguido de termodesorção, física e química, realizada em uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000, sob fluxo de 20 mL.min^{-1} de N_2 . A quantidade de sítios ácidos foi calculada em função do número de moles de piridina quimissorvida. O método de determinação da acidez dos catalisadores seguiu a programação abaixo, conforme Figura 3.1.

- (1) Aquecimento do catalisador de 30 a 110°C;

- (2) Permanência de 60 minutos a 110°C para remoção da água fissorvida dos catalisadores (Tempo suficiente para ocorrência do equilíbrio de perda de massa);
- (3) Aquecimento do catalisador de 110 a 550°C;
- (4) Permanência de 30 min a 550°C para remoção de água quimissorvida (Tempo suficiente para ocorrência do equilíbrio de perda de massa);
- (5) Resfriamento do catalisador de 550 a 120°C;
- (6) Adição de piridina a 120°C, com o auxílio de uma micropipeta, para completa saturação dos sítios ácidos. No início dessa etapa uma pequena quantidade de ar entra em contato com o catalisador, devido à abertura da tampa da termobalança para injeção da base. Em seguida, o sistema é mantido a 120°C ao longo de 60 minutos para remoção do excesso de piridina (base fisicamente adsorvida);
- (7) Aquecimento do catalisador de 120 a 550°C para remoção da piridina quimissorvida;
- (8) Resfriamento do catalisador de 550 a 30°C;

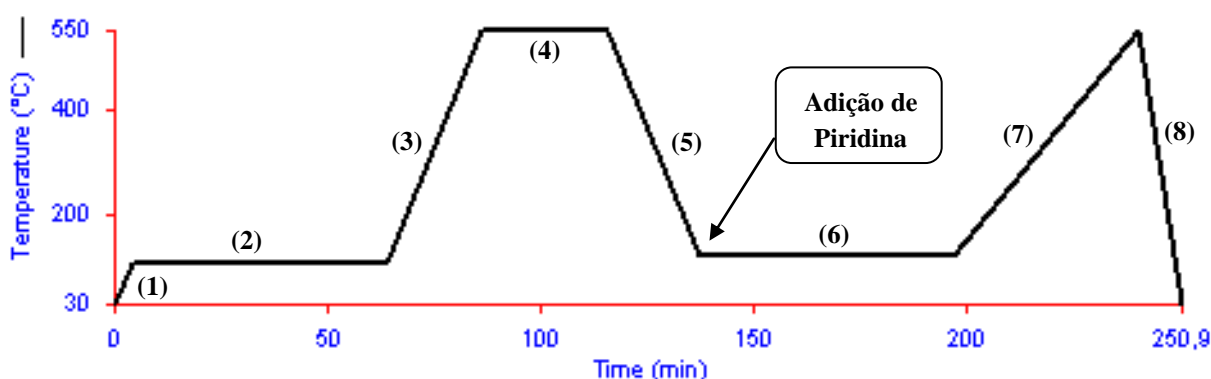


Figura 3.1 – Rampa de programação utilizada para medição da acidez dos catalisadores.

3.2.5 Análise textural

Os catalisadores foram submetidos à análise de adsorção e dessorção de N_2 para medição das seguintes propriedades superficiais: área específica, volume de microporos e mesoporos e distribuição do diâmetro de poros.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram obtidas em um equipamento Quantachrome modelo NOVA-2000. Os catalisadores foram pré-tratados a 300°C, sob vácuo

por 3 horas, com o intuito de remover impurezas presentes nos poros. As isotermas a 77 K foram obtidas na faixa de pressão parcial (P/P_0) de 0,01 a 0,99.

A área específica dos catalisadores foi determinada pelo método BET e o volume de microporos foi calculado pelo método *t-plot*.

3.3 OBTENÇÃO DAS BIOMASSAS

Os compostos modelos utilizados nesse trabalho foram os ácidos mirístico e oléico, obtidos a partir da empresa Sigma-Aldrich, ambos com pureza de 99%. O óleo de pinhão manso foi fornecido pela empresa Bioauto e por se tratar de um óleo bruto passou por processo de degomagem.

Moretto e Fett (1998) recomendam que o processo de degomagem seja realizado com a adição 3% (m/m) de água ao óleo aquecido a 80°C e posterior agitação durante 30 minutos. Entretanto, como o óleo apresentava grande quantidade de fosfatídeos, a proporção de água foi aumentada para 8% em relação à massa de óleo. Em seguida, o óleo foi centrifugado durante 30 minutos para remoção total dos fosfatídeos e seco a 105°C em estufa por 1 hora. O índice de acidez do óleo de pinhão-manso após degomagem foi determinado segundo a norma ASTM D664.

3.3.1 Preparação das amostras para o craqueamento catalítico

As amostras utilizadas nas reações de craqueamento termocatalítico foram preparadas por adsorção das biomassas sobre os catalisadores, em uma relação mássica catalisador:biomassa de 5:1. Foram realizadas misturas mecânicas manuais entre o catalisador e a biomassa, em chapa de aquecimento ($T \approx 50^\circ\text{C}$), de modo a garantir um melhor contato entre os mesmos. No final desse processo, as amostras mantiveram-se sob a forma de pó.

3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS BIOMASSAS

As biomassas desse trabalho foram submetidas a ensaios termogravimétricos para obtenção dos intervalos e percentuais de perdas de massa e avaliação das entalpias da reação. Os experimentos foram realizados em uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000,

com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $20 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de N_2 . A massa de material utilizado nos cadinhos de platina foi fixada em 5 mg e as mesmas foram aquecidas de 30 a 900°C . Os resultados obtidos foram tratados com o auxílio do software Pyris Data Analysis, versão 11.

3.5 REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO DAS BIOMASSAS

As reações de craqueamento térmico e termocatalítico foram realizadas em um micropirolisador CDS Analytical Pyroprobe-5200, conectado a um cromatógrafo a gás, acoplado a um espectrômetro de massa Shimadzu GC-MS QP 2010 Plus. Cerca de $200 \mu\text{g}$ de amostra foi utilizada nas reações de craqueamento. As mesmas foram dispostas em tubos de quartzo, com diâmetro interno de 2 milímetros, delimitadas por lã de quartzo, em ambos os lados, conforme Figura 3.2.

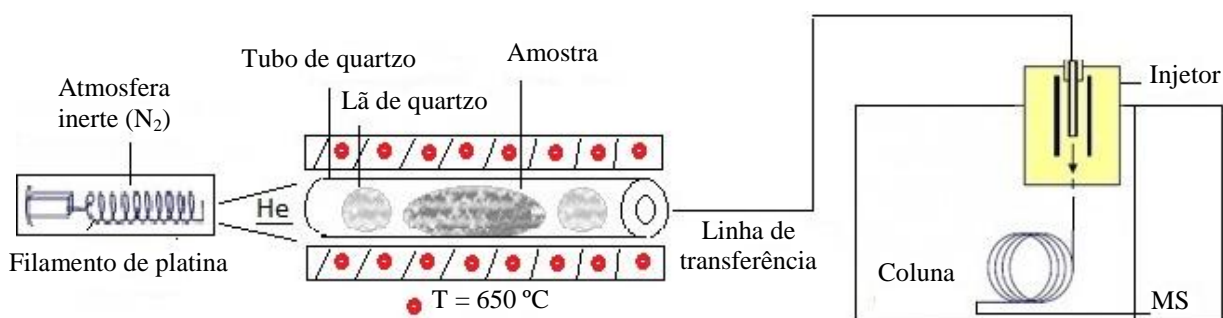


Figura 3.2 – Esquema contendo o filamento de platina do canhão do micropirolisador; tubo de quartzo contendo amostra delimitada por lã de quartzo; linha de transferência conectada ao injetor do GC; Cromatógrafo a gás (GC) acoplado a um espectrômetro de massa (MS).

Adaptado: FRÉTY *et al.*, (2014).

No micropirolisador, foi utilizada a temperatura de 650°C , que aumentou a uma taxa de aquecimento estimada em $1.000^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, permanecendo por 15 segundos, sob um vazão de hélio de $150 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ através da amostra. Na programação da interface teve-se uma temperatura inicial de 110°C por 1 minuto, a qual aumentou para 275°C e permaneceu por 4 minutos. A linha de transferência foi mantida a 275°C .

A separação dos produtos do craqueamento foi realizada em uma coluna cromatográfica DB-5MS com espessura de filme $0,25 \mu\text{m}$, $0,25 \text{ mm}$ de diâmetro, 30 m de comprimento e vazão de hélio de $1 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ através da mesma. A coluna foi submetida inicialmente a 45°C por 5 minutos, e em seguida a 280°C , a uma taxa de $4^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, por 10 minutos. O injetor operou a temperatura de 250°C , com *split ratio* de 150. As temperaturas de

operação da fonte de íons e da interface foram 280°C e 290°C, respectivamente. A faixa de detecção utilizada nas reações de craqueamento variou de 40 a 400 m/z.

Os picos dos pirogramas obtidos nas reações de craqueamento foram identificados utilizando um banco de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), bem como comparando os resultados com dados da literatura. A probabilidade de identificação dos produtos foi igual ou superior a 90% para a grande maioria dos picos.

3.6 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE CRAQUEAMENTO VIA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As biomassas, puras e misturadas aos catalisadores, foram submetidas a ensaios termogravimétricos não isotérmicos, para obtenção dos parâmetros cinéticos das reações de craqueamento térmico e termocatalítico das biomassas estudadas.

Os testes foram realizados em uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000, sob fluxo de 20 mL.min⁻¹ de N₂, em uma faixa de temperatura de 30 a 900°C, utilizando quatro taxas de aquecimento diferentes (5, 10, 30 e 40°C.min⁻¹). A massa de cada amostra utilizada nos cadinhos de platina foi fixada em 5 mg, de modo a diminuir os erros experimentais. Os dados obtidos foram tratados com o auxílio dos softwares Pyris Data Analysis, versão 11 e Excel 2010.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSO TÉRMICO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos ao longo da decomposição térmica dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão-manso via análise termogravimétrica. Esses resultados foram posteriormente utilizados para determinar a cinética de decomposição térmica das biomassas avaliadas.

Também são apresentados os resultados obtidos através das reações de craqueamento térmico das biomassas utilizando o sistema Py-GC/MS. A partir desses resultados, foi desenvolvido um mecanismo simplificado das possíveis reações presentes ao longo do craqueamento térmico.

4.1.1 Decomposição térmica das biomassas via análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas de perda de massa (TG) e as curvas de termogravimetria derivada (DTG) dos ácidos mirístico e oléico e do óleo ácido de pinhão-manso, obtidas utilizando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio, podem ser observadas na Figura 4.1.

Como observado por Fréty *et al.* (2014), constata-se a presença de dois eventos de perda de massa nas curvas TG e DTG dos ácidos mirístico e oléico. Esses eventos podem ser associados à volatilização e quebra dos triglicerídeos em moléculas orgânicas menores.

O óleo de pinhão-manso apresenta três eventos de perda de massa. O primeiro pode ser associado à perda de massa rápida devido aos ácidos graxos livres presentes na composição do óleo, de acordo com a acidez medida (10,2% em peso). No entanto, esse fato ainda é uma hipótese que precisaria ser comprovada através de outro tipo de medida.

O segundo e terceiro eventos podem ser associados à perda de massa, mais difícil, dos ácidos graxos ligados ao glicerol, conforme sugerido por Biswas e Sharma (2013). Vale ressaltar que os três eventos listados para o óleo em estudo podem ser relacionados, também, a fenômenos de volatilização simples associados à quebra parcial das moléculas primárias geradas.

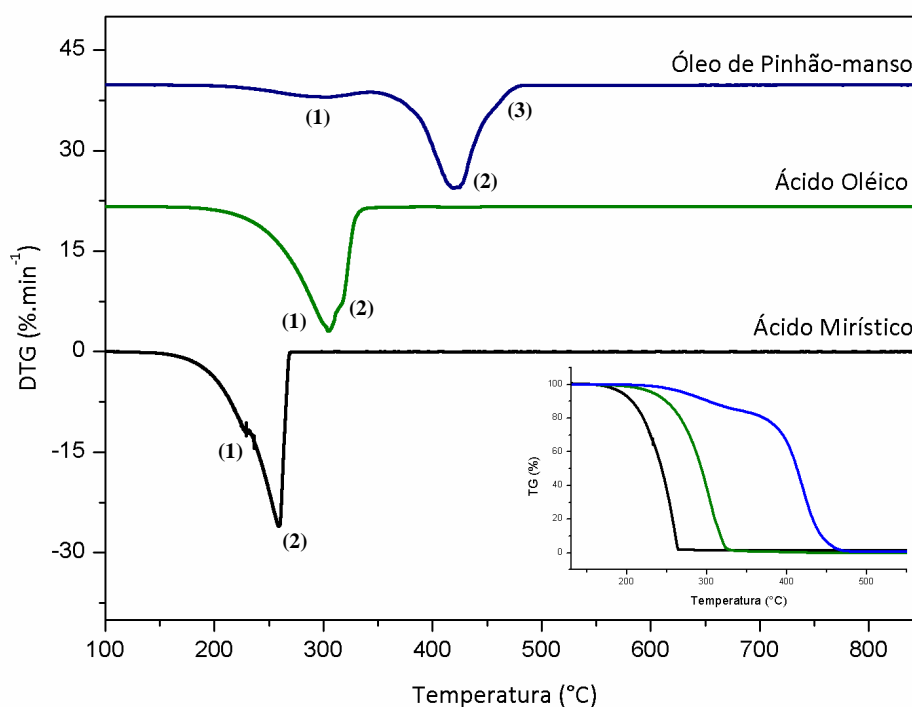


Figura 4.1 – Curvas TG e DTG das biomassas em estudo, utilizando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 .

As principais características das curvas DTG dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão-manso encontram-se detalhadas na Tabela 4.1. A mesma contém as temperaturas, em graus Celsius, de início ($T_{\text{início}}$) e fim (T_{fim}), além da temperatura máxima atingida ($T_{\text{máx}}$) em cada intervalo de perda de massa.

Tabela 4.1 – Características das curvas DTG das biomassas em estudo.

Biomassas	$T_{\text{início}}$	$T_{\text{máx1}}$	$T_{\text{máx2}}$	$T_{\text{máx3}}$	T_{fim}
Ácido Mirístico	140	230	260	-	270
Ácido Oléico	160	305	318	-	340
Óleo de Pinhão-manso	215	300	420	465	480

Os dados contidos na Tabela 4.1 sugerem que as biomassas que apresentam uma cadeia com maior número de carbonos, associada à presença de insaturações, requerem faixas de temperaturas mais elevadas para sua decomposição.

As curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão-manso, obtidas utilizando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio, são apresentadas na Figura 4.2.

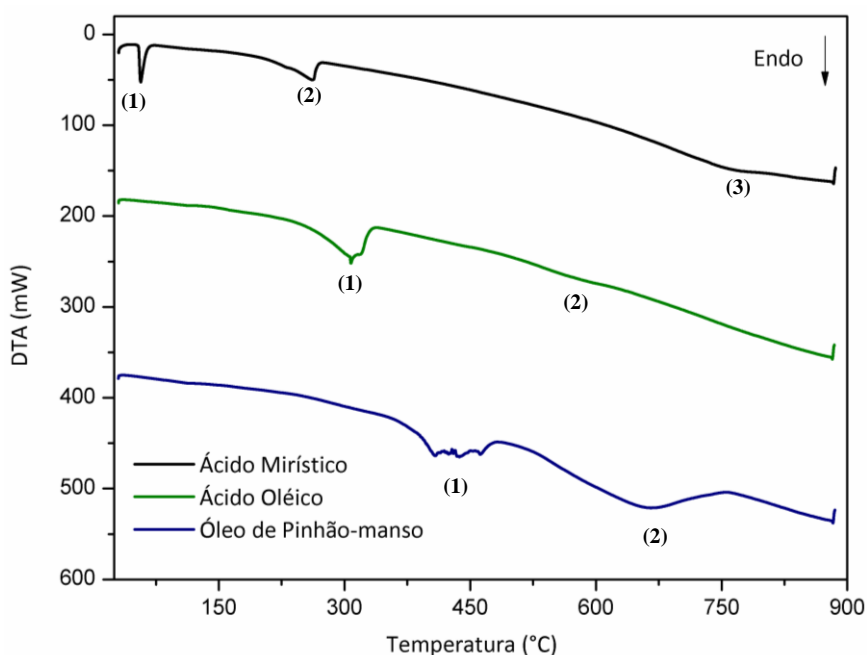


Figura 4.2 – Curvas de análise térmica diferencial (DTA) das biomassas em estudo, utilizando taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 .

A curva DTA do ácido mirístico apresenta três eventos endotérmicos. O primeiro é relativo ao processo físico de fusão, fato evidenciado pela ausência de perda de massa nessa região. O segundo evento pode ser associado aos processos de volatilização e, em menor escala, craqueamento, enquanto que o terceiro evento associa-se à ocorrência de reações de craqueamento térmico.

O evento endotérmico observado na curva DTA do ácido oléico, próximo a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresenta certa complexidade, dividindo-se em dois sub-eventos. O mesmo pode ser associado à volatilização parcial e craqueamento térmico do ácido estudado. Um pequeno evento pode ser visualizado próximo a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, associando-se ao craqueamento dessa biomassa.

A curva DTA do óleo de pinhão-manso apresenta dois eventos endotérmicos associados à volatilização de alguns ácidos graxos que fazem parte de sua composição, além da ocorrência de reações de craqueamento térmico. A deformação observada no primeiro evento da curva DTA do óleo deve-se a perturbações externas no momento de realização do teste.

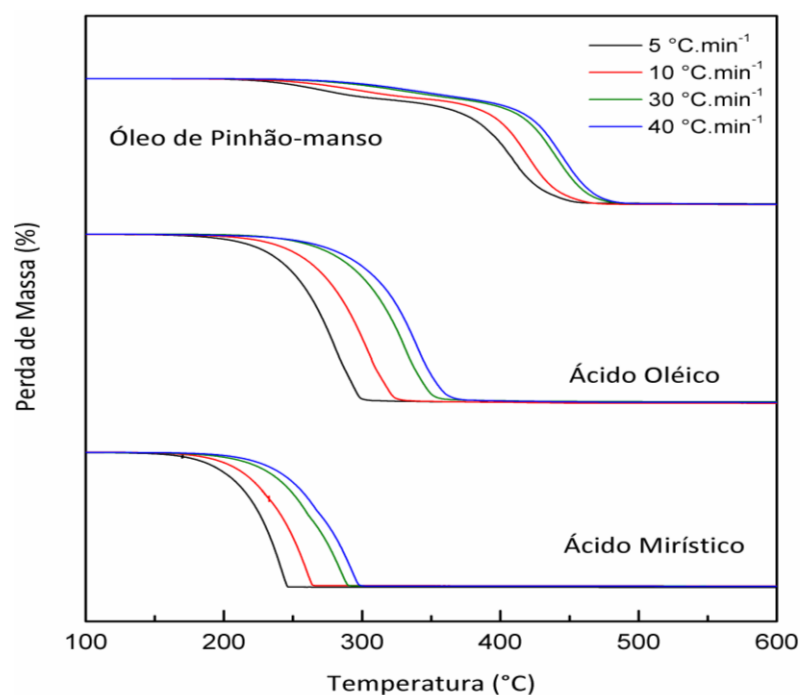
As principais características das curvas de análise térmica diferencial das biomassas avaliadas nesse trabalho estão sumarizadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Características das curvas DTA das biomassas em estudo.

Biomassas	Pico	T _{pico} (°C)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	Atribuição
Ácido Mirístico	(1)	56	+ 40	Fusão
	(2)	260	+ 70	Craqueamento/Volatilização
	(3)	760	+ 17	Craqueamento
Ácido Oléico	(1)	308	+ 87	Craqueamento/Volatilização
Óleo de Pinhão-manso	(2)	560	+ 3,4	Craqueamento
Óleo de Pinhão-manso	(1)	435	+ 90	Craqueamento/Volatilização
	(2)	670	+ 221	Craqueamento

4.1.2 Cinética de decomposição térmica

As curvas de perda de massa dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão-manso, obtidas em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera de nitrogênio, estão expostas na Figura 4.3.

**Figura 4.3** – Curvas termogravimétricas das biomassas nas taxas de aquecimento de 5, 10, 30 e 40 °C.min⁻¹ em atmosfera de N₂.

Conforme observado por Correia *et al.* (2012), o uso de taxas de aquecimento mais elevadas requer uma faixa de temperatura mais ampla para completo equilíbrio de peso, o que é devido a menor distribuição de calor uniforme na amostra, fazendo com que o gradiente de temperatura aumente.

De posse dos resultados obtidos via análise termogravimétrica, os ácidos mirístico e oléico apresentaram uma perda de massa pronunciada na faixa de temperatura de 140 a 320°C e 160 a 480°C, respectivamente. Os parâmetros cinéticos da decomposição térmica dos ácidos puros foram estimados através do modelo de Vyazovkin, considerando o grau de conversão (α) entre 10 e 90 %, nas faixas de temperatura mencionadas, conforme Figuras 4.4 e 4.5.

A linearidade obtida através das retas isoconversionais confirma que o modelo cinético de Vyazovkin pode ser utilizado para avaliar as energias aparentes da decomposição térmica dos ácidos estudados. Os valores médios obtidos para os coeficientes de correlação linear das retas dos ácidos mirístico e oléico foram, 0,994 e 0,990, respectivamente.

A energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial de Arrhenius (A) foram calculados a partir dos coeficientes angulares e lineares, respectivamente, das retas isoconversionais, como foi exposto na Equação 15. Os valores médios calculados para E_a e A foram 88,5 kJ.mol⁻¹ e 1,6x10³ s⁻¹, para a decomposição térmica do ácido mirístico e 80,4 kJ.mol⁻¹ e 30,3 s⁻¹, para o ácido oléico.

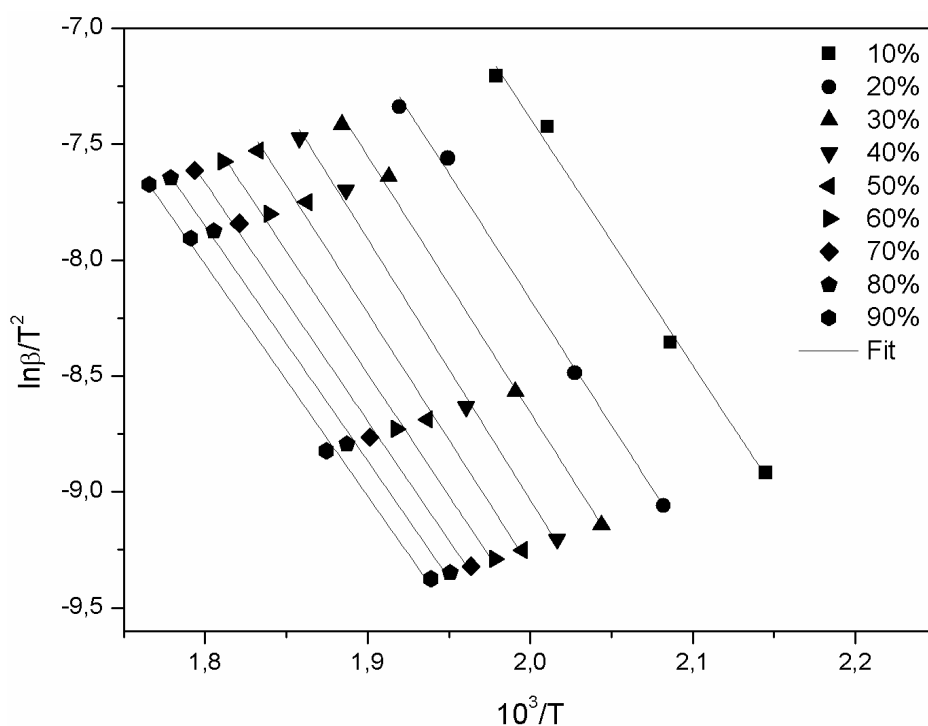


Figura 4.4 – Retas isoconversionais da cinética de decomposição térmica do ácido mirístico.

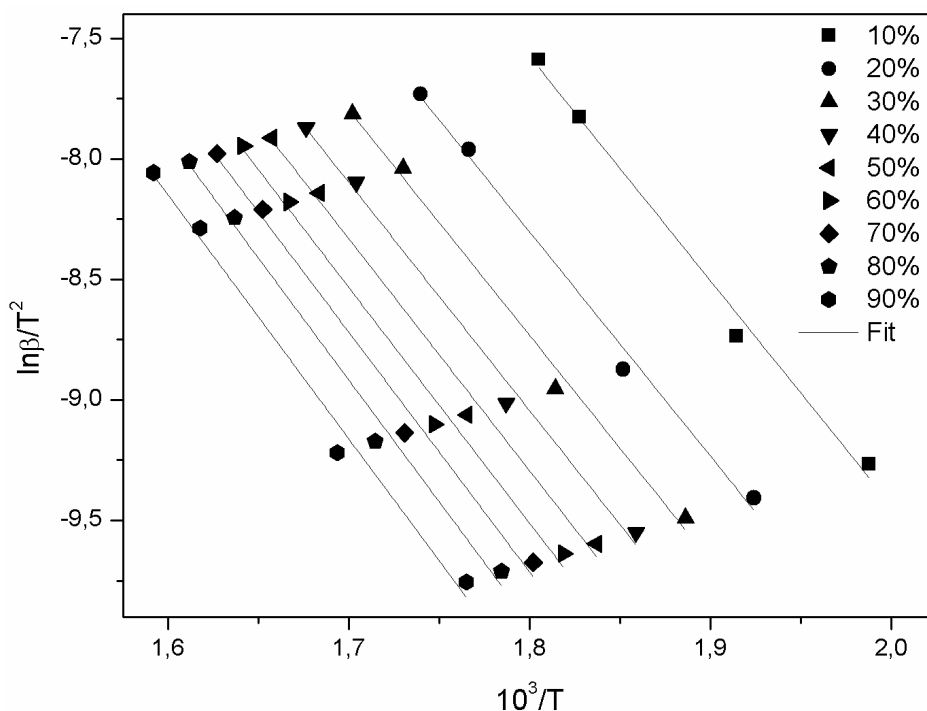


Figura 4.5 – Retas isoconversionais da cinética de decomposição térmica do ácido oléico.

As curvas de termogravimetria derivadas (DTG) do óleo de pinhão-mansó apresentaram duas perdas de massa pronunciadas na faixa de temperatura de 215 a 525°C. Os parâmetros cinéticos da decomposição térmica do óleo foram estimados através do modelo de Vyazovkin, de modo que o grau de conversão (α) variou nos intervalos de 1 a 10% (1ª região) e de 20 a 90% (2ª região), na mencionada faixa de temperatura.

As retas isoconversionais geradas na Figura 4.6 apresentam boa linearidade, com valores médios de coeficientes de correlação linear de 0,987 e 0,986, para primeira e segunda região do gráfico, respectivamente.

A energia de ativação obtida para a primeira região foi 77,4 kJ.mol⁻¹, apresentando valor próximo aos obtidos para os ácidos mirístico e oléico, 88,5 e 80,4 kJ.mol⁻¹, respectivamente. Esse fato reforça a discussão de que o primeiro evento de perda de massa do óleo de pinhão-mansó pode ser devido aos ácidos graxos livres. Se assim for, a termogravimetria poderia ser uma nova técnica a ser utilizada para estimar o teor de ácidos graxos livres nos óleos ácidos.

A segunda região, 20% ≤ α ≤ 90% apresentou um valor médio de energia de ativação aparente de 193,1 kJ.mol⁻¹, valor esse próximo ao encontrado por Biswas e Sharma (2013), 168,2 kJ.mol⁻¹, que avaliaram a decomposição térmica do óleo de pinhão-mansó utilizando o modelo cinético de Friedman.

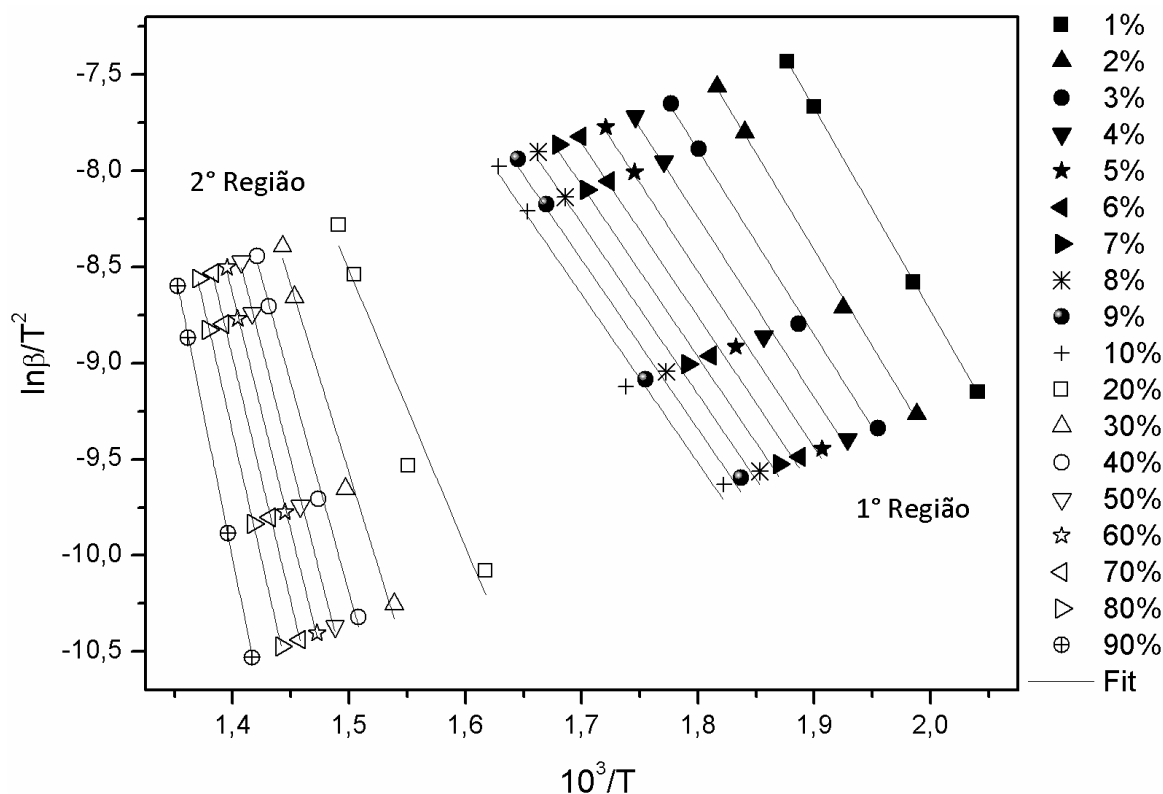


Figura 4.6 – Retas isoconversionais da cinética da decomposição térmica do óleo de pinhão-mansão.

Correia *et al.* (2012) avaliaram a cinética de decomposição térmica do óleo de girassol através do modelo cinético de Vyazovkin, encontrando uma energia de ativação aparente de 210 kJ.mol^{-1} para o óleo bruto. Em trabalho semelhante, Santos *et al.* (2014) estudaram a decomposição térmica do óleo de palma, obtendo valores médios de energia de ativação aparente de $191,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $184,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ao de utilizar os modelos cinéticos de Vyazovkin e Ozawa–Flynn–Wall, respectivamente.

O outro parâmetro cinético determinado foi o fator pré-exponencial de Arrhenius, com valores de $4,4 \text{ s}^{-1}$ e $8,0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ para primeira e segunda região da decomposição térmica do óleo de pinhão-mansão, respectivamente.

A dependência da energia de ativação efetiva com a conversão, na decomposição térmica dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão-mansão, pode ser visualizada através das Figuras 4.7 e 4.8.

Observa-se uma pequena variação nas curvas de energias dos ácidos puros. Valores mais altos de energia de ativação são observados na curva do ácido mirístico, em função do mesmo requerer uma quantidade de energia adicional para os processos de vaporização sem

degradação e decomposição para produtos mais leves. Entretanto, para conversões acima de 70% as energias dos dois ácidos tendem para o mesmo valor.

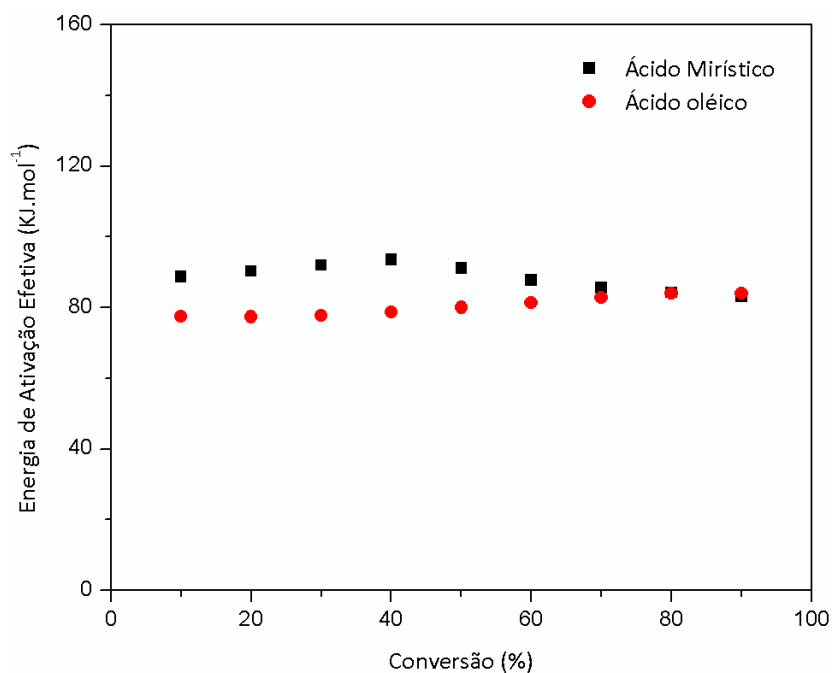


Figura 4.7 – Avaliação da energia de ativação efetiva em função da conversão na decomposição térmica dos ácidos mirístico e oléico.

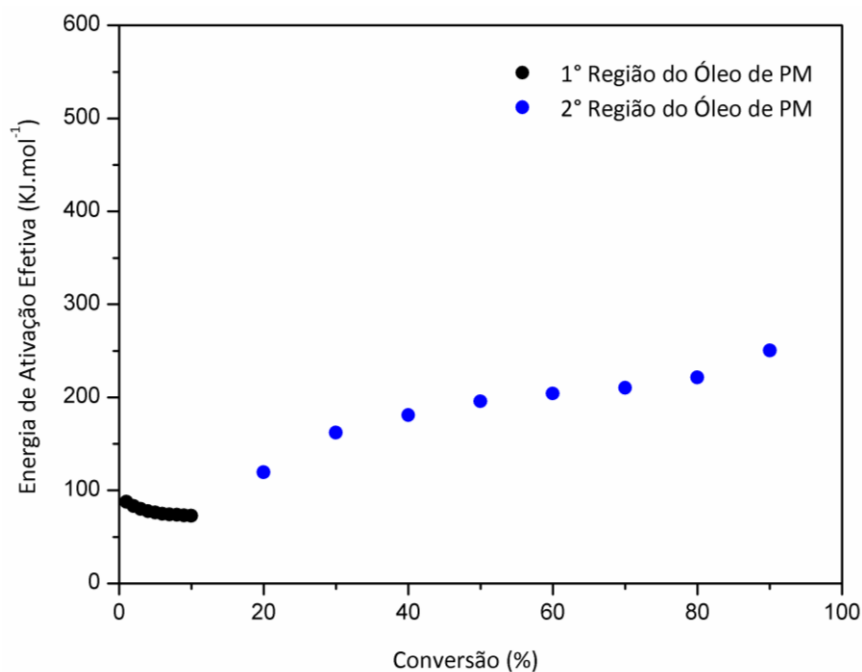


Figura 4.8 – Avaliação da energia de ativação efetiva em função da conversão na decomposição térmica do óleo de pinhão-manso.

As curvas da Figura 4.8 demonstram que a energia de ativação obtida para o óleo de pinhão-manso depende da conversão. A grande variação nos valores de energia sugere que o

processo de decomposição térmica do óleo apresenta certa complexidade, com a presença de diferentes mecanismos reacionais.

Na primeira região do óleo, observa-se uma diminuição nos valores de energia de ativação que pode ser associada à baixa energia requerida para perda de massa rápida dos ácidos graxos livres presentes na composição do óleo, através de um processo dominado pela vaporização. A curva da segunda região apresenta uma energia de ativação crescente à medida que se aumenta a conversão. Essa tendência pode ser associada ao fato de que em temperaturas mais elevadas, os compostos formados sofrem decomposições múltiplas ao longo do craqueamento dos triglicerídeos que permaneceram na mistura após vaporização e degradação dos ácidos graxos livres.

Nessa linha de pensamento, a decomposição do óleo de pinhão-mansinho obedece a uma lógica química, em que inicialmente as moléculas de óleo são degradadas “facilmente”, produzindo compostos mais simples de se analisar. Em seguida, esses compostos deixam a zona reacional, restando óleo parcialmente polimerizado, que irá exigir um maior esforço para sua decomposição. Dessa forma, os altos valores de energia de ativação da segunda região poderiam traduzir a transformação do óleo em produtos mais difíceis de degradar.

4.1.3 Craqueamento térmico das biomassas

Os pirogramas obtidos a partir do craqueamento térmico dos ácidos mirístico e oléico e do óleo ácido de pinhão-mansinho, utilizando o sistema Py-GC/MS, encontram-se expostos nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11, respectivamente.

As áreas delimitadas em vermelho nas Figuras 4.9 e 4.10 são referentes aos ácidos mirístico e oléico que não foram craqueados. Na Figura 4.11, a área delimitada faz referência aos ácidos graxos não convertidos que compõem o óleo em estudo.

À medida que se aumenta o peso molecular das biomassas, observa-se que a degradação das mesmas torna-se mais intensa visto que a vaporização simples é dificultada. Nesse contexto, no craqueamento térmico dos ácidos mirístico e oléico e do óleo ácido de pinhão-mansinho foram estimadas conversões próximas a 46, 73 e 95 %, respectivamente, com base nos ácidos graxos não convertidos.

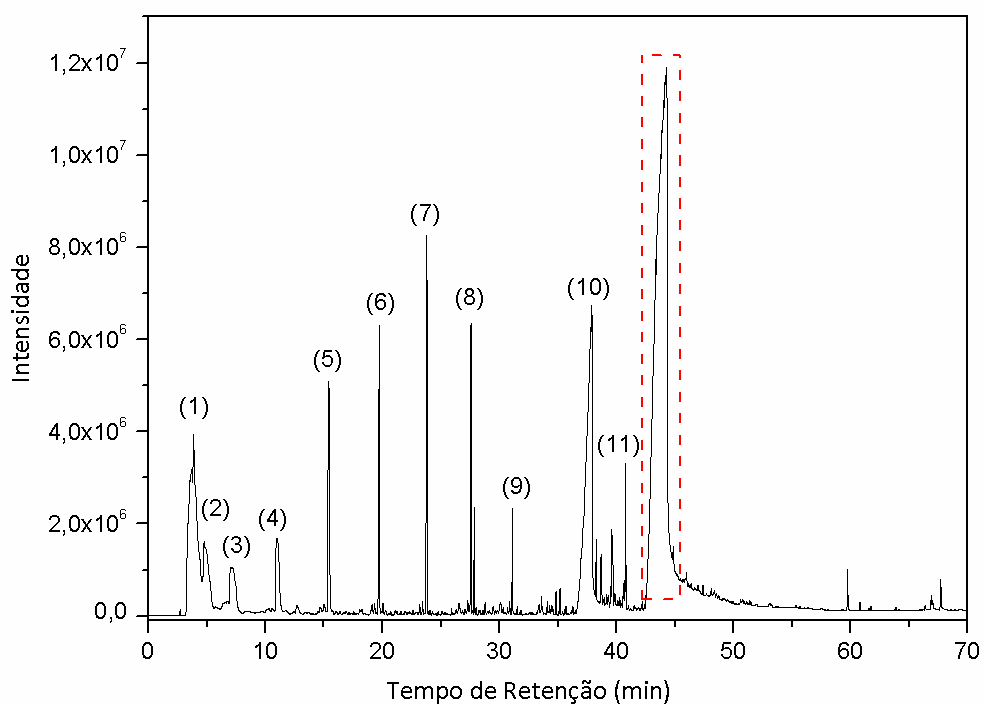


Figura 4.9 – Pirograma dos produtos obtidos no craqueamento térmico do ácido mirístico a 650°C: (1) 1-hexeno, (2) 1-hepteno, (3) 1-octeno, (4) 1-noneno, (5) 1-deceno, (6) 2-dodeceno, (7) 3-tetradeceno, (8) tetradecano, (9) 3-hexadeceno, (10) ácido dodecanóico, (11) NI.

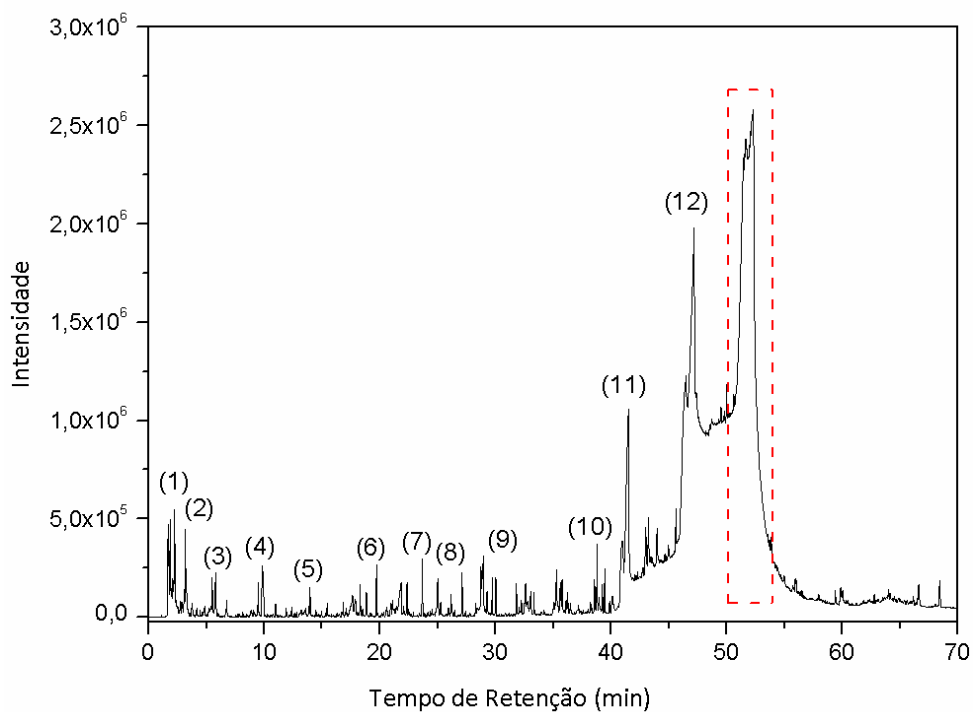


Figura 4.10 – Pirograma dos produtos obtidos no craqueamento térmico do ácido oléico a 650°C: (1) 1-hexeno, (2) 1-hepteno, (3) 1-octeno, (4) 1-noneno, (5) 1-deceno, (6) NI, (7) NI, (8) 2-dodeceno, (9) ácido n-decanóico, (10) 9-octadeceno, (11) ácido tetranóico, (12) ácido hexadecanóico.

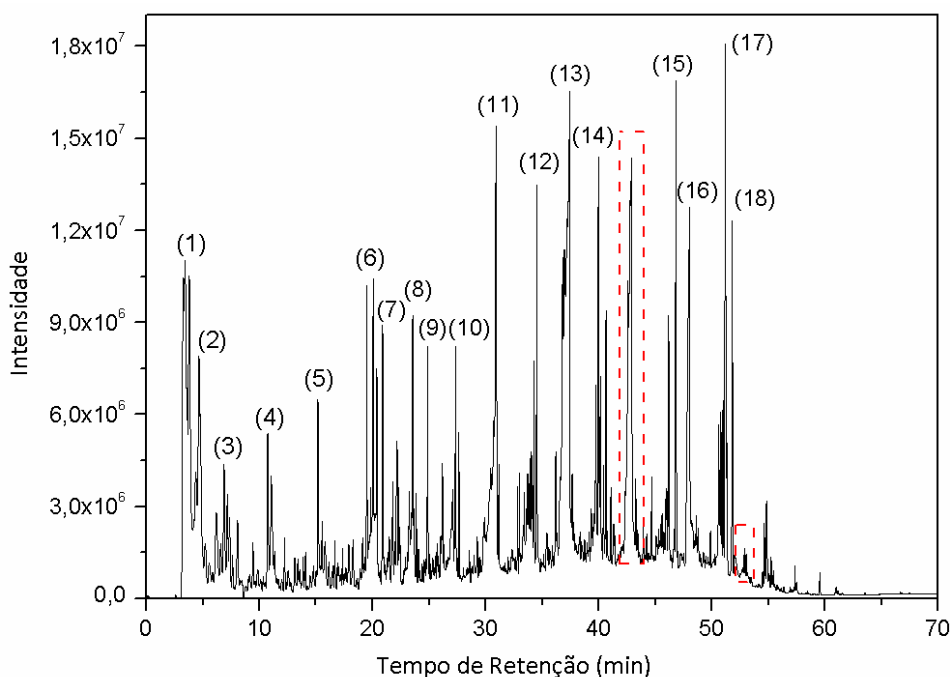


Figura 4.11 – Pirograma dos produtos obtidos no craqueamento térmico do óleo ácido de pinhão-manso a 650°C: (1) 1-hexeno, (2) 1-hepteno, (3) 1-octeno, (4) 1-noneno, (5) 1-deceno, (6) 1-undeceno, (7) NI, (8) 2-dodeceno, (9) NI, (10) 1-trideceno, (11) 1-tetradeceno, (12) 1-pentadeceno, (13) NI, (14) NI, (15) NI, (16) ácido pentadecanóico, (17) NI, (18) NI.

Os produtos obtidos a partir das reações de craqueamento térmico das biomassas estudadas foram semi-quantificados e divididos em grupos químicos. São eles: hidrocarbonetos, compostos oxigenados, não identificados (NI) e não convertidos, conforme dados da Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Grupos de produtos obtidos a partir do craqueamento térmico das biomassas.

Grupos Químicos	Ácido Mirístico (% área)	Ácido Oléico (% área)	Óleo de Pinhão-manso (% área)
Hidrocarbonetos	25	7	36
Oxigenados	17	26	8
Não identificados	3	40	50
Não convertidos*	54	27	5

*Estimativa com base nos ácidos graxos presentes nos pirogramas.

Observa-se que o alto percentual, em área, de compostos não identificados, tanto no craqueamento térmico do ácido oléico, quanto no do óleo de pinhão-manso, pode está

associado à ocorrência de reações radicalares que permitem aos radicais rearranjos internos e externos, acarretando na formação de produtos de difícil identificação na ausência de padrões.

Os hidrocarbonetos identificados após o craqueamento térmico foram semi-quantificados e divididos em subgrupos. São eles: saturados (lineares e cíclicos), monoinsaturados (lineares e cíclicos), poliinsaturados e aromáticos, conforme Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Tipos de hidrocarbonetos identificados no craqueamento térmico das biomassas.

Hidrocarbonetos	Ácido Mirístico (% área)	Ácido Oléico (% área)	Óleo de Pinhão-manso (% área)
Saturados	2	1	7
Monoinsaturados	23	6	22
Poliinsaturados	0	0	5
Aromáticos	0	0	2

Os dados contidos na Tabela 4.4 podem ser melhor visualizados na Figura 4.12.

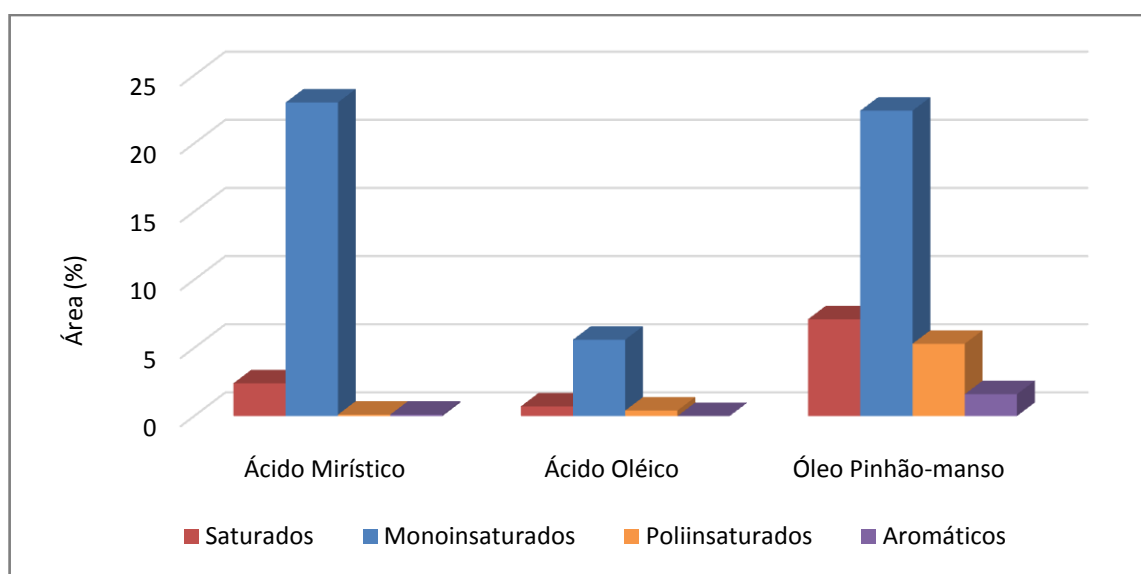


Figura 4.12 – Tipos de hidrocarbonetos obtidos a partir do craqueamento térmico das biomassas.

Entre os hidrocarbonetos majoritários estão os monoinsaturados, seguidos dos saturados e dos poliinsaturados. Os produtos monoinsaturados são obtidos principalmente devido à ocorrência de reações de descarboxilação de ácidos graxos insaturados, conforme observado por Suarez *et al.* (2007).

Os percentuais, em área, dos hidrocarbonetos cíclicos (saturados e insaturados) obtidos a partir do craqueamento térmico dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão-manso

foram 3, 1 e 2 %, respectivamente, indicando à ocorrência de reações de ciclização ao longo dos produtos formados.

Os hidrocarbonetos obtidos a partir do craqueamento térmico das biomassas estudadas podem ser utilizados como biocombustíveis com características similares à gasolina e ao diesel. A faixa de carbonos de C_4 a C_{10} foi utilizada como referencial para a gasolina, representada por hidrocarbonetos de cadeias mais leves e com menores temperaturas de ebulição. Para o diesel, foi escolhida a faixa de carbonos de C_{11} a C_{20} predominando os hidrocarbonetos de maior peso molecular.

A distribuição dos hidrocarbonetos em relação à fase leve (similar à gasolina) e pesada (similar ao diesel) é apresentada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Divisão dos hidrocarbonetos obtidos no craqueamento térmico das biomassas na faixa da gasolina e do diesel.

Faixa de Hidrocarbonetos	Ácido Mirístico (Área %)	Ácido Oléico (Área %)	Óleo de Pinhão-manso (Área %)
Gasolina	68	65	46
Diesel	32	35	54

Os dados contidos na Tabela 4.5 podem ser melhor visualizados na Figura 4.13.

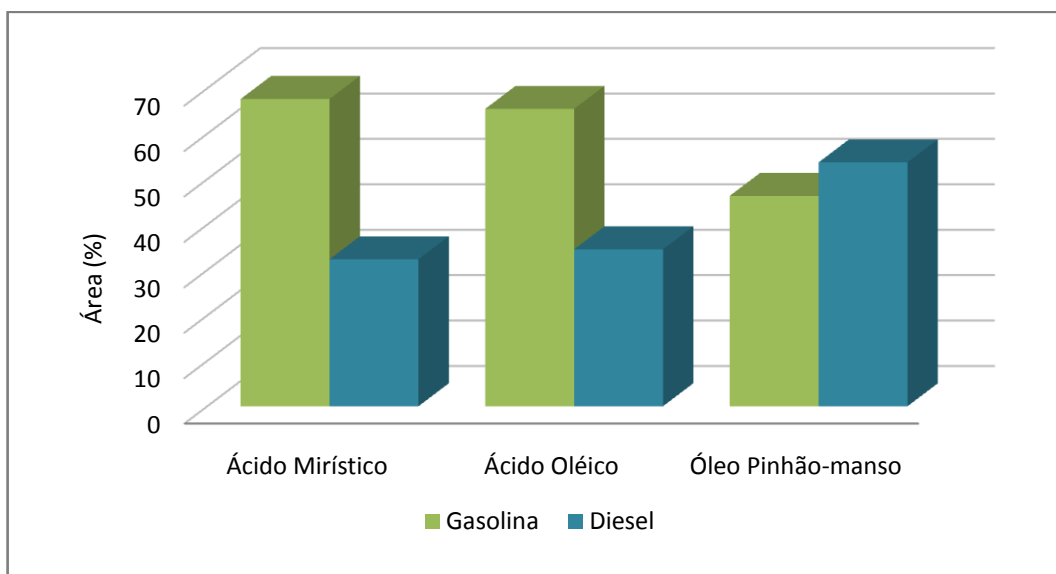


Figura 4.13 – Distribuição dos hidrocarbonetos obtidos no craqueamento térmico das biomassas na faixa da gasolina e do diesel.

Constata-se um aumento crescente, em área percentual, de hidrocarbonetos na faixa do diesel ao serem utilizadas biomassas com maiores cadeias carbônicas e presença de insaturações. O oposto é observado para biomassas mais simples, como o ácido mirístico, que apresenta predominância em hidrocarbonetos similares à gasolina.

É importante ressaltar que a adição, ao diesel e/ou a gasolina, dos hidrocarbonetos obtidos no processo térmico, só é possível caso haja um tratamento prévio dos produtos, em especial das olefinas, de modo a evitar a presença de gomas na gasolina e a redução do número de cetano no diesel. Um dos possíveis tratamentos é a hidrogenação de olefinas visando à obtenção de parafinas.

Os compostos oxigenados identificados após o craqueamento térmico foram semi-quantificados e divididos em famílias orgânicas. São elas: ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, alcoóis, éteres e ésteres, conforme dados da Tabela 4.6.

O elevado percentual, em área, de ácidos carboxílicos, principalmente no craqueamento dos ácidos mirístico e oléico, pode ser associado a dois fatores: ocorrência de cisões no interior das cadeias carbônicas e decomposição de cetenos, como foi relatado por Suarez *et al.* (2007).

Segundo Billaud *et al.* (2001), o craqueamento de ácidos graxos resulta na formação de cetonas simétricas, que são então convertidas em metil-cetonas e α -olefinas através do mecanismo de transferência de hidrogênio. A ocorrência desse fato poderia justificar o percentual de cetonas obtidas entre os produtos do craqueamento térmico do ácido mirístico e do óleo de pinhão-mansão.

Tabela 4.6 – Famílias orgânicas identificadas no craqueamento térmico das biomassas.

Famílias Orgânicas	Ácido Mirístico (% área)	Ácido Oléico (% área)	Óleo de Pinhão-mansão (% área)
Ácidos Carboxílicos	16	25	6
Cetonas	1	0	1
Aldeídos	0	0	0
Alcoóis	0	0	0
Éteres	0	0	0
Ésteres	0	0	0

Os dados contidos na Tabela 4.6 podem ser melhor visualizados nos histogramas da Figura 4.14.

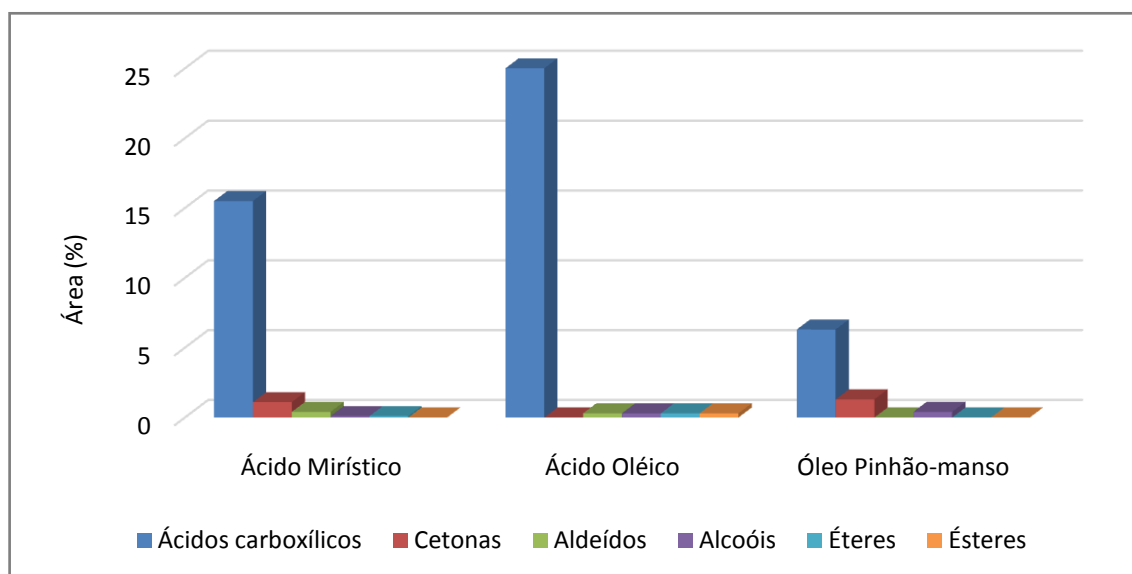


Figura 4.14 – Famílias orgânicas obtidas a partir do craqueamento térmico das biomassas.

Apesar dos dados obtidos via análise termogravimétrica (TG e DTG) apresentarem eventos quase monótonos, os pirogramas das reações de craqueamento térmico das biomassas sugerem à ocorrência de diversos eventos químicos distintos, que ocorrem de modo quase simultâneo. Nesse sentido, as observações referentes às análises termogravimétricas surgem como uma media de vários processos diferentes.

Vale ressaltar que uma diminuição na concentração de biomassas não convertidas poderia ser alcançada aumentando-se a temperatura de craqueamento e/ou introduzindo catalisadores no processo.

4.1.4 Mecanismo simplificado do craqueamento térmico

A determinação dos mecanismos envolvidos ao longo do craqueamento térmico de triglicerídeos é bastante complexa, em função da ocorrência de diversas reações consecutivas e paralelas presentes na degradação do óleo. Segundo Srivastava e Prasad (2000), o uso de diferentes tipos de óleos vegetais irá acarretar em diferenças significativas na composição química do óleo decomposto termicamente.

Nessa seção foi proposto um mecanismo simplificado para explicar as principais etapas presentes no craqueamento térmico dos triglicerídeos que fazem parte da composição do óleo de pinhão-mansó. Esse mecanismo pode ser visualizado na Figura 4.15.

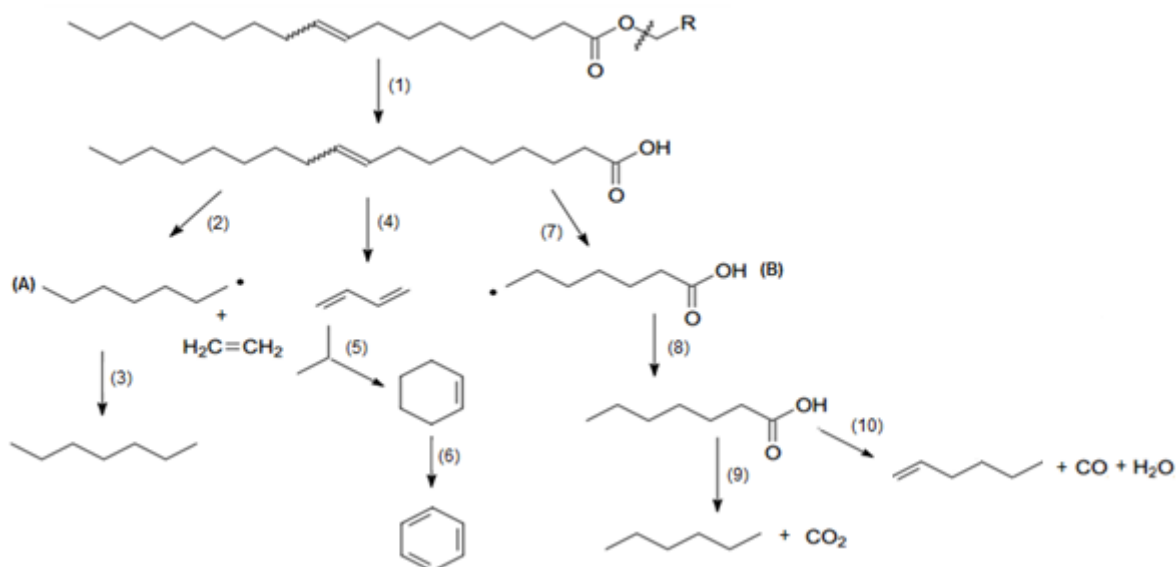


Figura 4.15 – Mecanismo simplificado para o craqueamento térmico de triglicerídeos presentes na composição do óleo de pinhão-mansó.

Adaptado: MA E HANNA (1999).

O craqueamento primário ocorre na etapa (1) com a eliminação do hidrogênio em posição beta a carbonila presente no fragmento glicerol, que após rearranjo, leva a produção de ácidos carboxílicos. Nesta etapa podem ser formados cetenos e propenal (acroleína) que, segundo Chang e Wan (1947), são menos estáveis que os ácidos carboxílicos, e logo serão convertidos em ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos.

Segundo Maher e Bressler (2007), a quebra do triglicerídeo produz radicais livres do tipo (A) RCH_2 e (B) $RCOO$, como pode ser observado nas etapas (2) e (7). Logo em seguida, alcanos são produzidos a partir do radical (A) mediante reação de desproporcionamento e eliminação de etileno, etapa (3). Com base nos resultados obtidos na seção 4.1.3, observa-se que essa última etapa é mais pronunciada na degradação do ácido mirístico e do óleo de pinhão-mansó.

Ácidos carboxílicos são formados na etapa (8) e em seguida são decompostos dando início ao craqueamento secundário. Essa decomposição pode ocorrer por descarboxilação, etapa (9), formando gás carbônico e hidrocarboneto com terminação saturada, ou descarbonilação, etapa (10), formando monóxido de carbono, água e hidrocarboneto com

insaturação terminal (PRADO E FILHO, 2009). O elevado percentual de olefinas evidencia a predominância da etapa (10) no craqueamento das biomassas utilizadas nesse trabalho.

A formação de compostos cíclicos, etapa (5) é suportada pela reação de Diels-Alder entre o etileno e um dieno conjugado, formado ao longo do craqueamento. Na etapa posterior (6), ocorre desidrogenação da cadeia cíclica para formação de compostos aromáticos, como constatado por Nawar (1969). A presença singela de aromáticos entre os produtos evidencia que a etapa (6) é mais pronunciada no craqueamento do óleo.

4.2 AVALIAÇÃO DO PROCESSO TERMOCATALÍTICO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos através das técnicas de caracterização dos catalisadores. Além disso, são ilustrados os resultados da decomposição termocatalítica dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão-mansão via análise termogravimétrica. Esses resultados foram posteriormente utilizados para determinar a cinética de decomposição termocatalítica das biomassas avaliadas.

São apresentados também os resultados obtidos através das reações de craqueamento termocatalítico das biomassas utilizando o sistema Py-GC/MS. A partir desses resultados, foi desenvolvido um mecanismo simplificado das possíveis reações que ocorrem no processo termocatalítico.

4.2.1 Caracterização dos catalisadores

4.2.1.1 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X do trióxido de molibdênio puro (MoO_3) e dos catalisadores calcinados (HZSM-5, 7,5% MoO_3 /HZSM-5 e 15% MoO_3 /HZSM-5), obtidos na faixa de 2θ entre 5° e 50° podem ser visualizados na Figura 4.16.

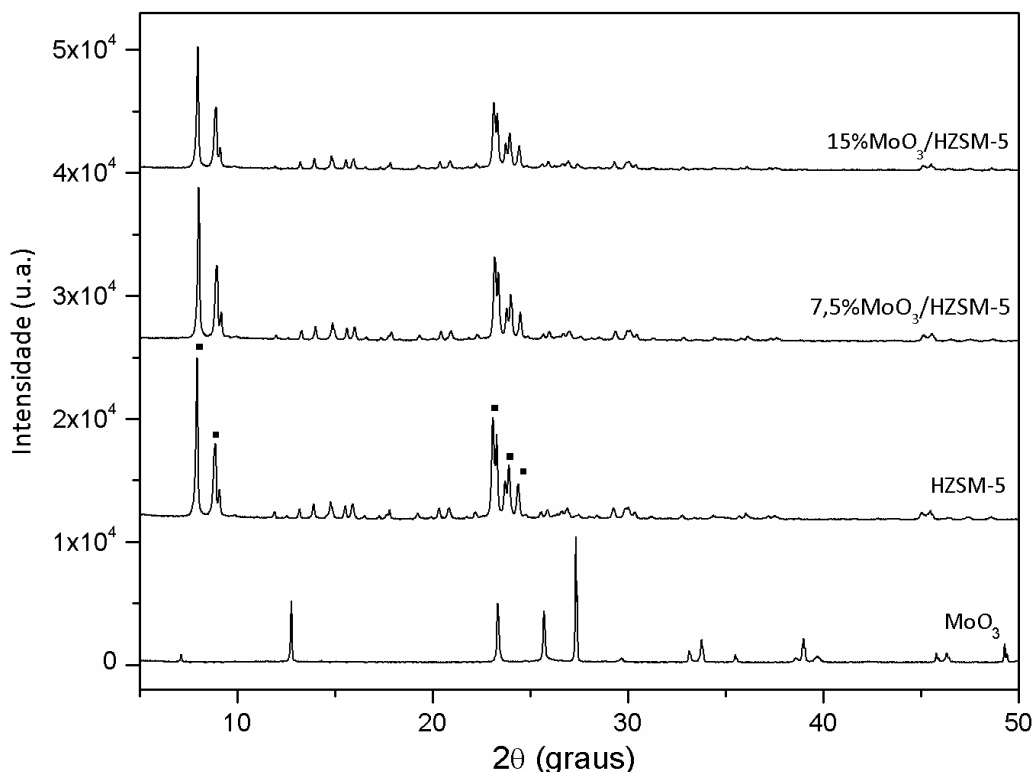


Figura 4.16 – DRX do trióxido de molibdênio (MoO_3) e dos catalisadores calcinados na faixa de 2θ entre 5 e 50° .

A zeólita HZSM-5 apresentou em seu difratograma de raios-X uma estrutura cristalina do tipo MFI, com a presença dos cinco picos característicos referentes aos índices de Miller. O primeiro pico apresenta elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano cristalográfico (101). Os quatro picos posteriores apresentam menor intensidade e são atribuídos às reflexões dos planos cristalográficos (200), (501), (151) e (133), respectivamente, conforme sugerido por Li *et al.* (2006).

Nos difratogramas dos catalisadores 7,5% MoO_3 /HZSM-5 e 15% MoO_3 /HZSM-5 foram observadas a presença dos picos característicos da HZSM-5, indicando que a ordem estrutural foi mantida após a incorporação do molibdênio. Os picos referentes ao MoO_3 não foram visíveis nos catalisadores 7,5% MoO_3 /HZSM-5 e 15% MoO_3 /HZSM-5.

Na região de 2θ entre 5° e 10° , observa-se uma redução sistemática da cristalinidade do suporte com o aumento do teor de MoO_3 nos catalisadores, conforme Figura 4.17. Resultados semelhantes foram obtidos por Li *et al.* (2006).

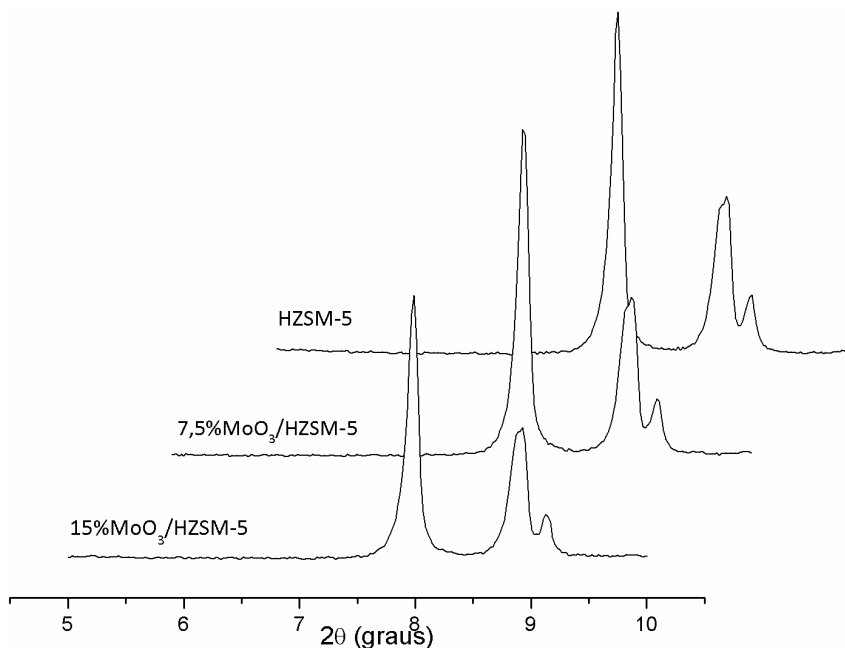


Figura 4.17 – DRX do suporte puro e impregnado com diferentes percentuais de molibdênio, na faixa de 2θ entre 5 e 10° .

Liu *et al.* (2005) observaram que a intensidade dos picos de baixos ângulos nos difratogramas de raios-X é sensível à presença de espécies metálicas dentro dos canais da zeólita. A partir dos difratogramas da Figura 4.17 constata-se um decréscimo na cristalinidade do suporte que pode ser associado a redução da massa da zeólita utilizada na preparação das amostras, além da absorção dos raios-X pelo trióxido de molibdênio que é influenciada por sua maior densidade, quando comparada a de metais como silício e alumínio.

Além disso, parte do MoO_3 pode permanecer de forma dispersa sobre a superfície externa da zeólita, pois partículas menores que 3 nm são difíceis de serem detectadas via DRX, conforme relatado por Li *et al.* (2006).

A cristalinidade relativa foi calculada a partir da Equação 17, conforme descrição de Costa (2008). Foi utilizada a soma das intensidades dos picos dos difratogramas, referentes aos índices de Miller (101), (200), (501), (151) e (133), onde I_{amostra} refere-se à intensidade obtida para amostra em análise e $I_{\text{padrão}}$ a intensidade para a amostra padrão, definida como a que possui maior cristalinidade (HZSM-5).

$$CR(\%) = \frac{\sum I_{\text{amostra}}}{\sum I_{\text{padrão}}} \times 100 \quad (17)$$

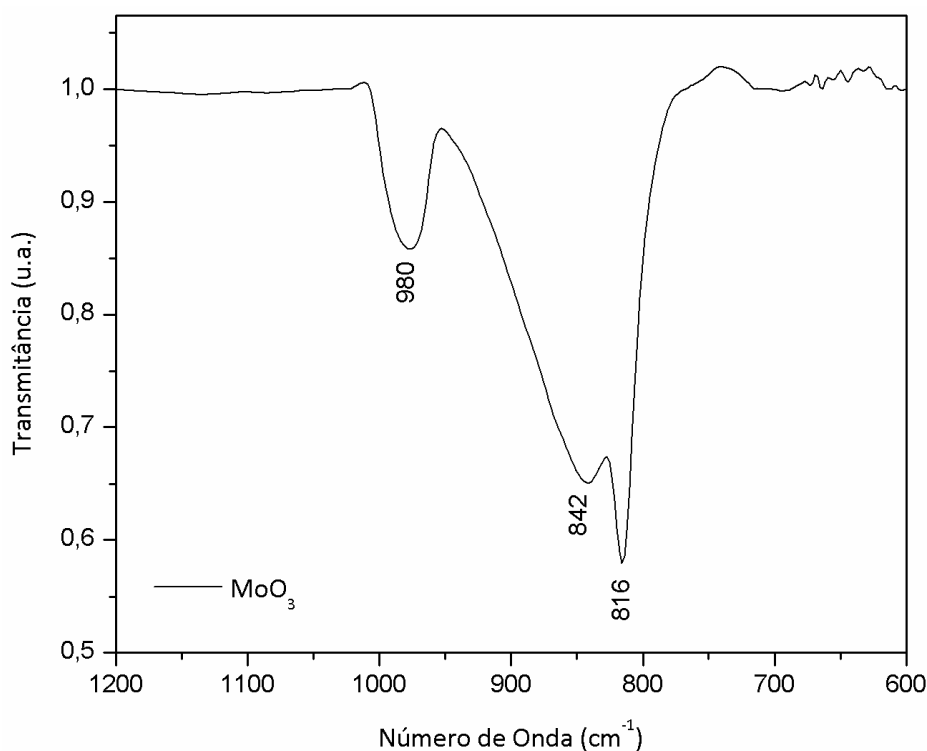
Os valores de cristalinidade relativa calculados para os catalisadores contendo molibdênio encontram-se na Tabela 4.7, confirmando a redução na cristalinidade do suporte à medida que se aumenta do teor de metal nos catalisadores.

Tabela 4.7 – Cristalinidade relativa dos catalisadores contendo molibdênio frente à HZSM-5.

Catalisadores	Cristalinidade Relativa (%)
7,5%MoO ₃ / HZSM-5	92,0
15%MoO ₃ / HZSM-5	75,8

4.2.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

O espectro de absorção na região do infravermelho obtido na faixa de comprimento de onda entre 1.200 e 600 cm^{-1} para o MoO₃ apresenta três bandas de vibração podendo ser visualizado na Figura 4.18.

**Figura 4.18** – Espectro na região do infravermelho do MoO₃ na faixa de 1.200 a 600 cm^{-1} .

A banda definida no comprimento de onda de 980 cm^{-1} pode ser associada ao estiramento Mo-O para o Mo⁶⁺, enquanto que as bandas definidas em 842 cm^{-1} e 816 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos Mo-O-Mo, conforme publicado por Dong, Mansour e Dunn (2001).

Para os catalisadores calcinados, os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos na faixa de comprimento de onda entre 4.000 e 600 cm^{-1} podem ser observados na Figura 4.19.

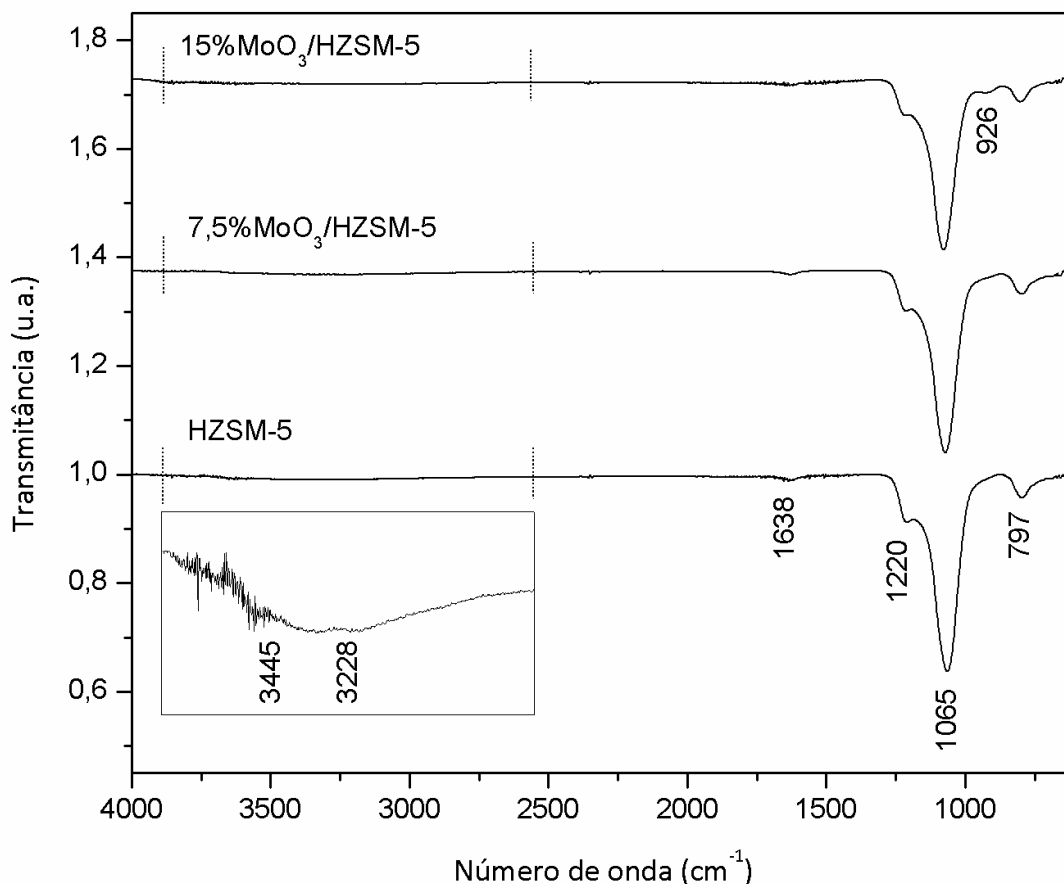


Figura 4.19 – Espectros na região do infravermelho dos catalisadores calcinados na faixa de 4.000 a 600 cm^{-1} .

As bandas associadas à HZSM-5 estão presentes nos espectros de absorção dos catalisadores calcinados, indicando que os percentuais de MoO_3 não alteraram as ligações existentes no suporte de forma significativa. Apenas para o catalisador 15% MoO_3 /HZSM-5 foi observada a presença de uma banda em 926 cm^{-1} . A mesma pode ser atribuída ao deslocamento do estiramento Mo-O em função do maior percentual de MoO_3 no catalisador calcinado.

As bandas definidas em 3445 cm^{-1} e 3228 cm^{-1} associam-se às vibrações dos grupos siloxanos provenientes de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície da zeólita, enquanto que as bandas de vibrações deformacionais de moléculas de água são observadas em 1638 cm^{-1} , conforme observado por Silverstein, Webster e Kiemle (2007).

Bandas associadas aos estiramentos assimétricos externos e internos de grupos siloxanos (Si-O-Si) são encontradas em 1220 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} , respectivamente. A banda relativa à região 797 cm^{-1} representa os estiramentos simétricos dos grupos siloxanos. Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram-se semelhantes aos encontrados por Costa (2008).

4.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias da zeólita em sua forma ácida e dos catalisadores calcinados (7,5%MoO₃/HZSM-5 e 15%MoO₃/HZSM-5) são apresentadas nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, respectivamente. Observa-se que a HZSM-5 apresenta morfologia ortorrômbica e que seus cristalitos estão dispostos em forma prismática, conforme relatado por Feng, Li e Shan (2009).

Comparando-se as micrografias da zeólita pura e impregnada com molibdênio observa-se a ausência de modificações notáveis no tamanho e na morfologia dos materiais estudados, indicando que o habitus da superfície da HZSM-5 não foi significativamente alterado após impregnação do MoO₃ nos catalisadores. As imagens ampliadas em 20.000 vezes evidenciam que os catalisadores apresentam aglomerados de pequenos cristalitos de HZSM-5 em forma de prismas.

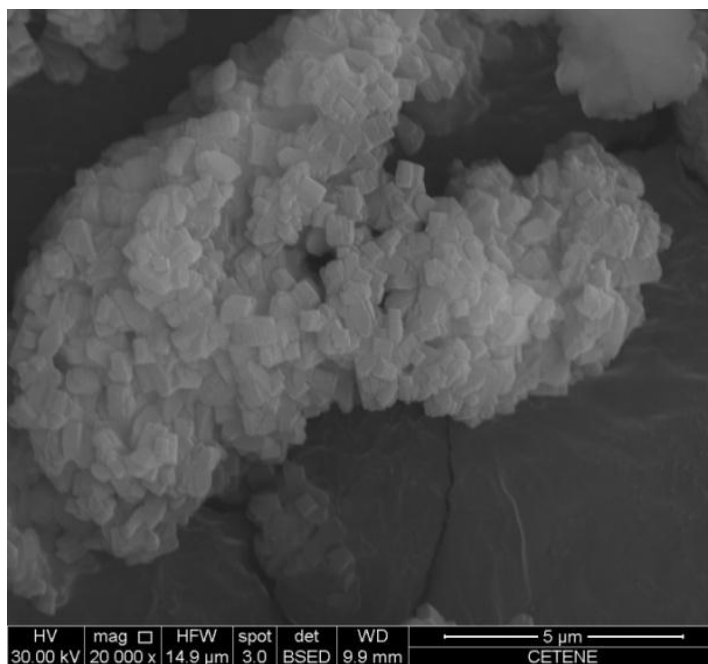


Figura 4.20 – MEV da zeólita HZSM-5 com ampliação de 20.000 vezes.

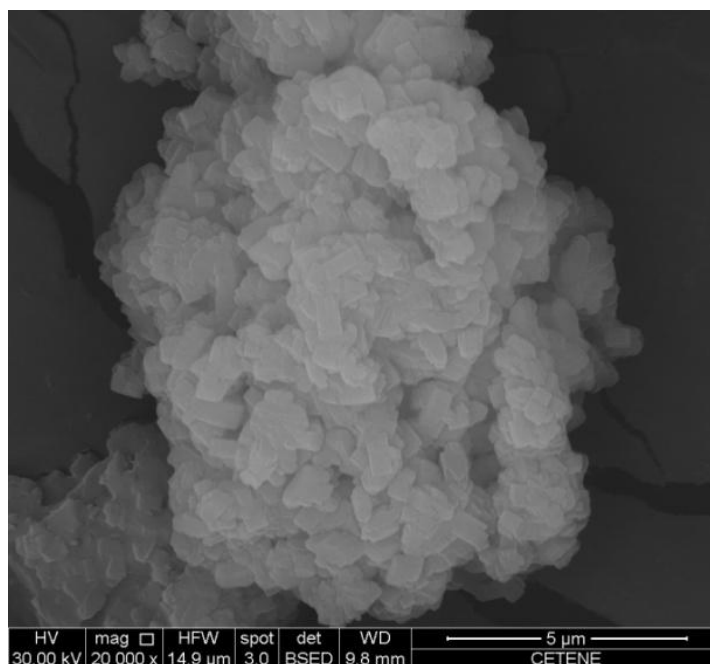


Figura 4. 22 – MEV do catalisador 7,5%MoO₃/HZSM-5 com ampliação de 20.000 vezes.

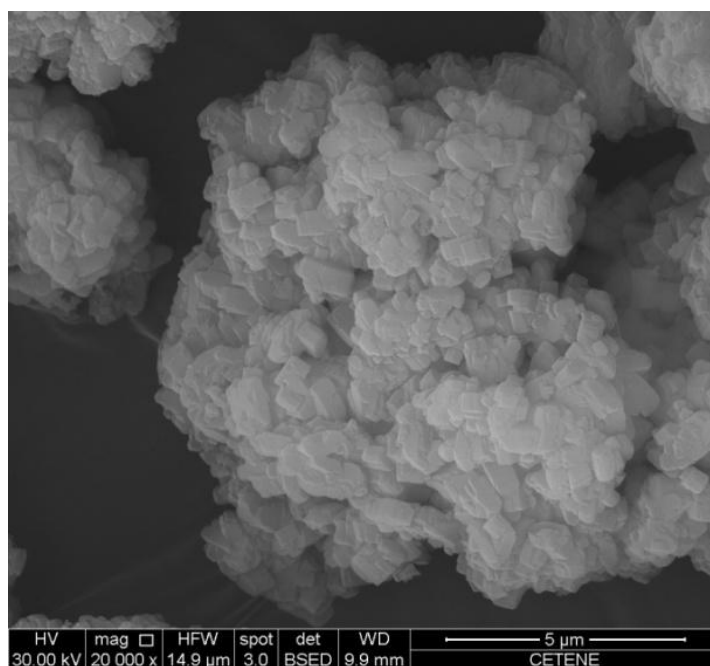


Figura 4.22 – MEV do catalisador 15%MoO₃/HZSM-5 com ampliação de 20.000 vezes.

Através de um analisador de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplado ao MEV foi possível mapear a distribuição de molibdênio nos catalisadores. Os resultados de identificação para elementos possíveis evidenciam a presença de silício (Si), alumínio (Al), oxigênio (O), molibdênio (Mo), além de carbono (C) e ouro (Au), utilizados na preparação

das amostras. Os gráficos de intensidade versus energia, obtidos para os catalisadores calcinados, são apresentados nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25.

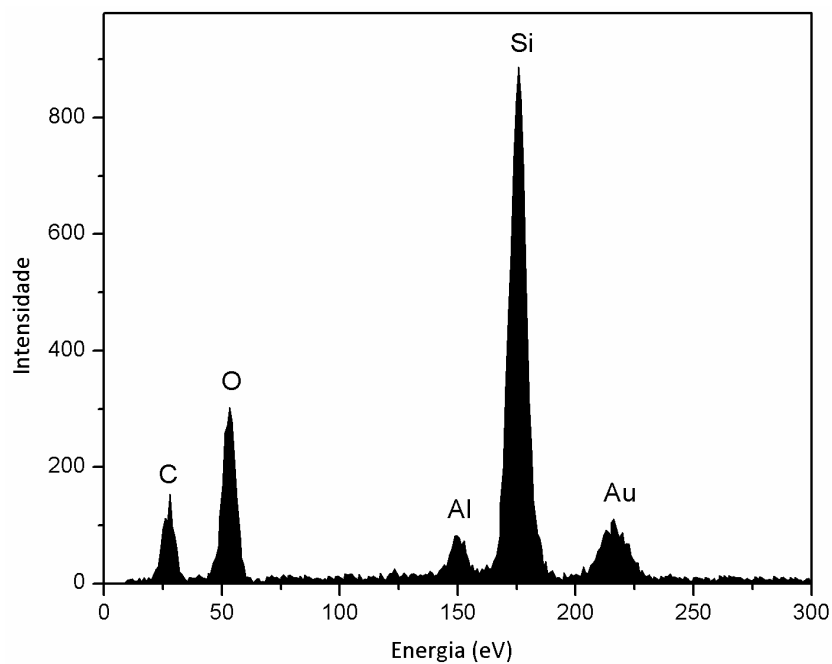


Figura 4.23 – Espectro de EDS da zeólita HZSM-5 obtido a partir da micrografia eletrônica de varredura.

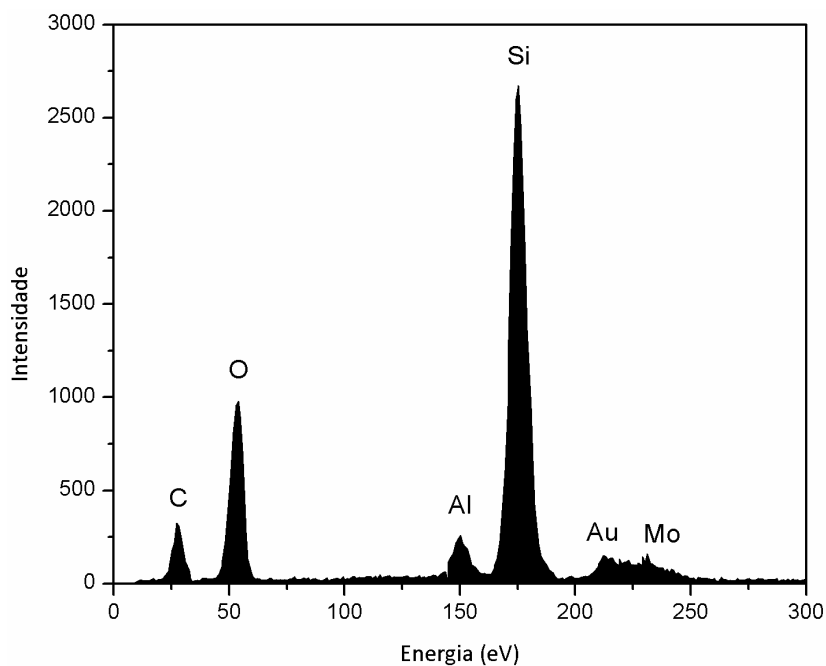


Figura 4.24 - Espectro de EDS do catalisador 7,5%MoO₃/HZSM-5 obtido a partir da micrografia eletrônica de varredura.

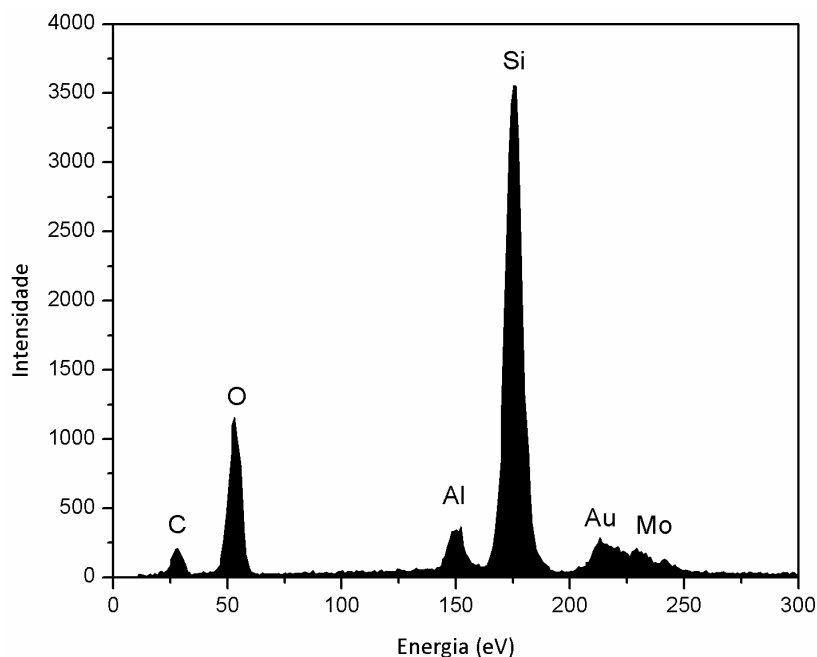


Figura 4.25 - Espectro de EDS do catalisador 15%MoO₃/HZSM-5 obtido a partir da micrografia eletrônica de varredura.

As concentrações mássicas normalizadas dos espectros de EDS para os catalisadores em estudo encontram-se sumarizadas na Tabela 4.8. Observa-se que as concentrações de molibdênio obtidas nos catalisadores 7,5%MoO₃/HZSM-5 e 15%MoO₃/HZSM-5 apresentam valores menores do que os valores teóricos calculados para a impregnação. Essa diferença deve-se ao fato do EDS ser uma medida pontual, não refletindo com exatidão a composição química global dos materiais.

Tabela 4.8 – Composição química por EDS dos catalisadores calcinados.

Elementos	Concentração Mássica (%)		
	HZSM-5	7,5%MoO ₃ /HZSM-5	15% MoO ₃ /HZSM-5
O	51	52	53
Al	2	2	2
Si	47	42	37
Mo	-	4	8
Total	100	100	100
Si/Al	23	23	22

O acréscimo observado na concentração de oxigênio à medida que se aumenta o teor de molibdênio (Mo) nos catalisadores, pode ser associado a maior razão O/Mo (MoO_3) quando comparada as razões O/Si (SiO_2) e O/Al (Al_2O_3). Paralelamente, os percentuais de silício e alumínio apresentam um decréscimo com o aumento do teor de molibdênio.

Supondo que as razões O/Si e O/Al não variam com presença de Mo, calculou-se a razão ponderal Mo/O experimental. Considerando o catalisador 15% MoO_3 /HZSM-5, o %O não ligado a zeólita representa 1,52% e o %Mo, 8,10. A razão experimental de Mo/O foi calculada obtendo-se o valor de 5,3 (8,10/1,52). A razão teórica de Mo/O no óxido de molibdênio (MoO_3) apresenta valor de 2,0 (96/48). Assim, o excesso de oxigênio experimental, comparado ao valor teórico, sugere que: 1) o molibdênio pode estar essencialmente na forma de óxido (MoO_3) e 2) o excesso de oxigênio pode estar associado a traços de vapor de água e/ou de CO_2 , adsorvidos sobre os catalisadores contendo Mo.

Desse modo, o elevado percentual de oxigênio nos catalisadores, detectado via EDS, sugere que o metal encontra-se em seu maior estado de oxidação (Mo^{6+}) no óxido (MoO_3), apesar desta espécie não ter sido detectada via DRX e, somente de maneira indireta, via FTIR.

4.2.1.4 Análise termogravimétrica

Zeólita comercial

A curva termogravimétrica de perda de massa da zeólita em sua forma amoniacal (NH₄ZSM-5) e seus respectivos valores (Δm) estão indicados na Figura 4.26. Para obtenção da referida curva foi utilizada taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar, de modo a simular o ambiente interno de um forno mufla.

Conforme observado por Oliveira *et al.* (2014), o evento (1) está associado à dessorção de água fisicamente adsorvida no material e início da decomposição do íon amônio. A eliminação de água quimicamente adsorvida e a decomposição de NH_4^+ associam-se aos eventos (2) e (3).

Como a temperatura adotada nas reações de craqueamento foi 650°C , somado ao fato de que em temperaturas acima de 550°C não se observa perdas de massa significativas na curva TG da zeólita, foi utilizada a temperatura de 650°C para calcinação, de modo a obter a zeólita em sua forma ácida, segundo Reação 1.

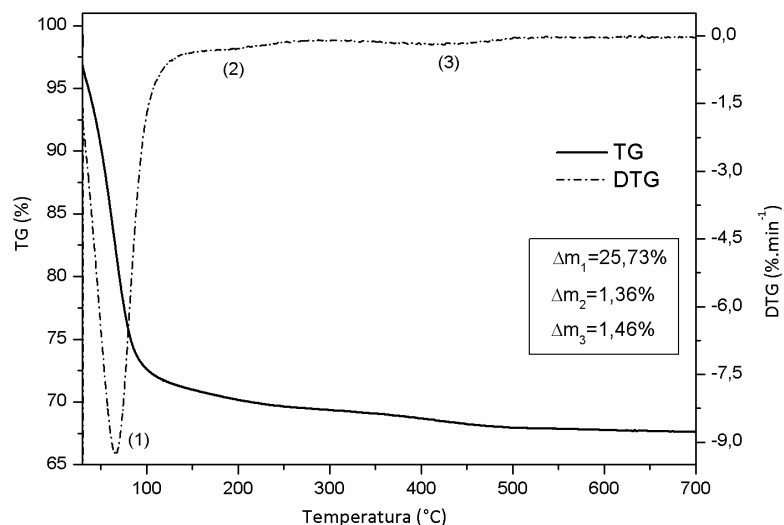


Figura 4.26 – Curvas TG e DTG obtidas para zeólita em sua forma amoniacal com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.

Heptamolibdato de amônio tetrahidratado

As curvas TG, DTG e DTA da decomposição térmica do heptamolibdato de amônio tetrahidratado (HMA) utilizando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar, podem ser visualizadas na Figura 4.27.

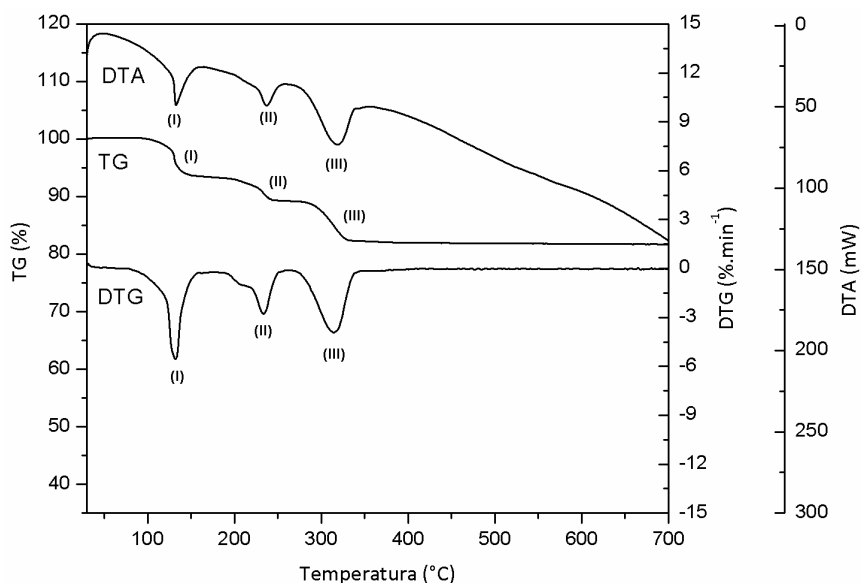
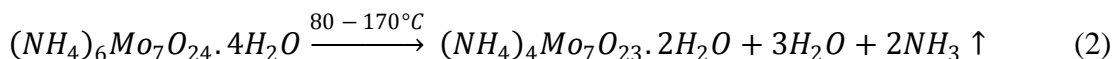
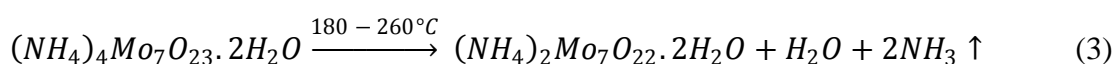


Figura 4.27 – Curvas TG, DTG e DTA obtidas para a decomposição térmica do heptamolibdato de amônio tetrahidratado com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.

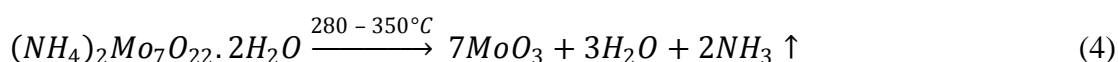
Três eventos principais de perda de massa podem ser observados a partir da curva TG. Esses três eventos são todos endotérmicos, como pode ser observado na curva de análise térmica diferencial (DTA). Valmalette *et al.*, (1997) descreveram os eventos presentes na decomposição térmica do sal precursor (HMA). O evento (I) pode ser associado à perda de moléculas de água adsorvidas fisicamente, além da liberação de amônia, conforme Reação 2.



O evento (II) associa-se à perda de moléculas de água de cristalização e amônia, segundo Reação 3.



O evento (III) pode ser relacionado à perda final das moléculas de amônia e água quimicamente adsorvida, formando trióxido de molibdênio, conforme reação 4.



Vale ressaltar que em temperaturas acima de 700°C ocorre a sublimação do MoO₃, além da quebra da estrutura interna da zeólita.

4.2.1.5 Determinação da acidez dos catalisadores

A curva termogravimétrica da termodessorção de piridina nos catalisadores HZSM-5, 7,5%MoO₃/HZSM-5 e 15%MoO₃/HZSM-5, em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, são apresentadas na Figura 4.28.

Os valores calculados para a acidez dos catalisadores calcinados foram relacionados com a concentração dos sítios ácidos, médios e fortes, os quais são associados aos eventos de perda de massa de piridina nos intervalos de 120-300°C e 300-520°C, respectivamente.

Entretanto, para a identificação completa da natureza dos sítios ácidos (Brönsted ou Lewis), são necessárias análises de espectroscopia na região do infravermelho, que não foram realizadas nesse trabalho.

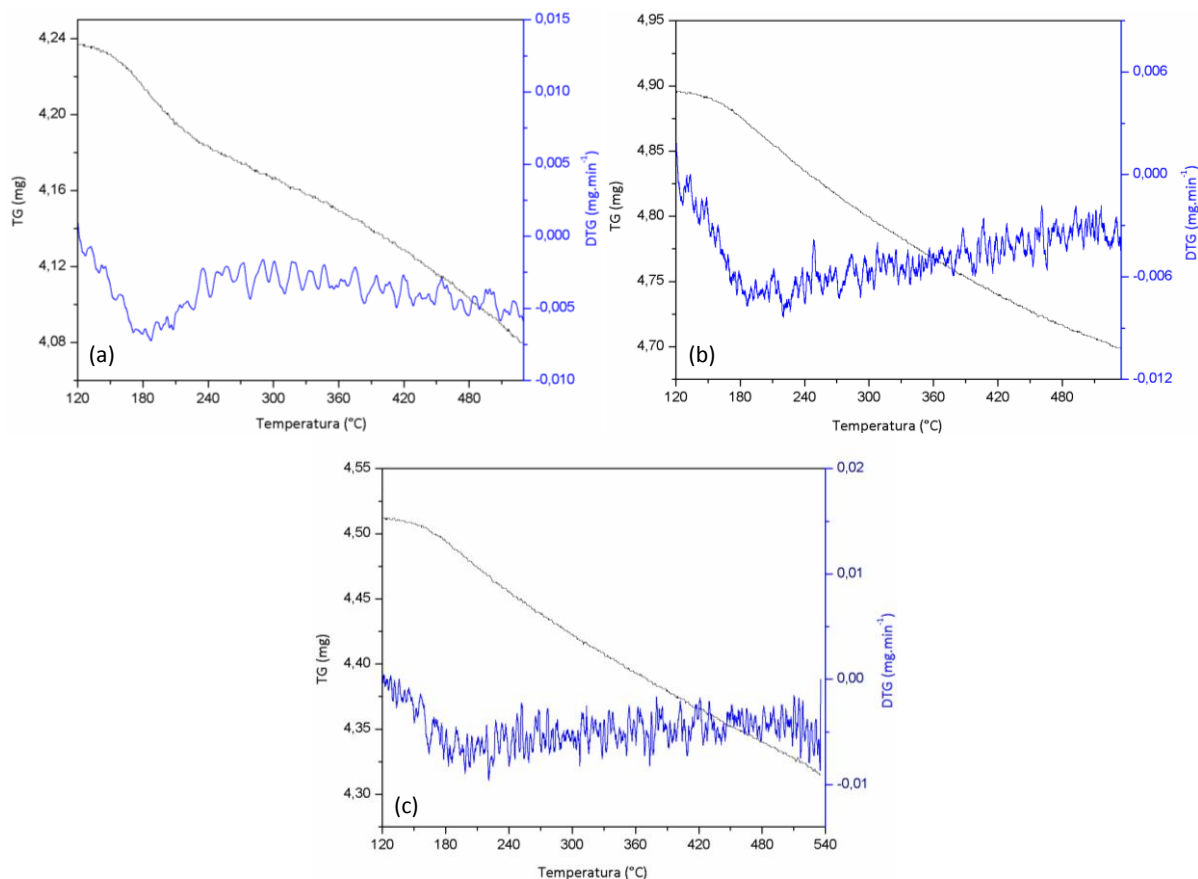


Figura 4.28 – Curvas de TG e DTG obtidas para a termodesorção de piridina nos catalisadores (a) HZSM-5, (b) 7,5%MoO₃/HZSM-5 e (c) 15%MoO₃/HZSM-5, utilizando taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera inerte.

As propriedades ácidas dos catalisadores calcinados estão expostas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Valores de acidez dos catalisadores calcinados.

Catalisadores	Acidez (mmol.g ⁻¹)		
	Médios	Fortes	Totais
HZSM-5	0,247	0,311	0,558
7,5%MoO ₃ /HZSM-5	0,244	0,268	0,512
15%MoO ₃ /HZSM-5	0,215	0,262	0,477

Os dados da Tabela acima indicam que a proporção dos sítios de força média permanece praticamente constante, independentemente da presença ou ausência de molibdênio. Esta observação sugere que os cristalitos de MoO₃ bloqueiam, química ou fisicamente, um numero limitado dos sítios ácidos preexistentes.

Observa-se que o aumento do teor de molibdênio no suporte acarreta em uma pequena diminuição dos sítios ácidos totais da zeólita, conforme constatado por Botas *et al.* (2012). Trabalhos publicados na literatura reportaram valores próximos de acidez para zeólita, quando comparados a acidez obtida nesse trabalho. Silva (2004) relatou ter encontrado uma acidez de $0,63 \text{ mmol.g}^{-1}$ para a HZSM-5 com SAR de 23,7, enquanto que Souza (2001) obteve uma acidez de $0,58 \text{ mmol.g}^{-1}$ para a HZSM-5 com SAR de 17,6.

4.2.1.6 Análise Textural

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio utilizadas para obtenção das áreas superficiais da zeólita HZSM-5 e dos catalisadores 7,5%MoO₃/HZSM-5 e 15%MoO₃/HZSM-5, podem ser visualizadas na Figura 4.29.

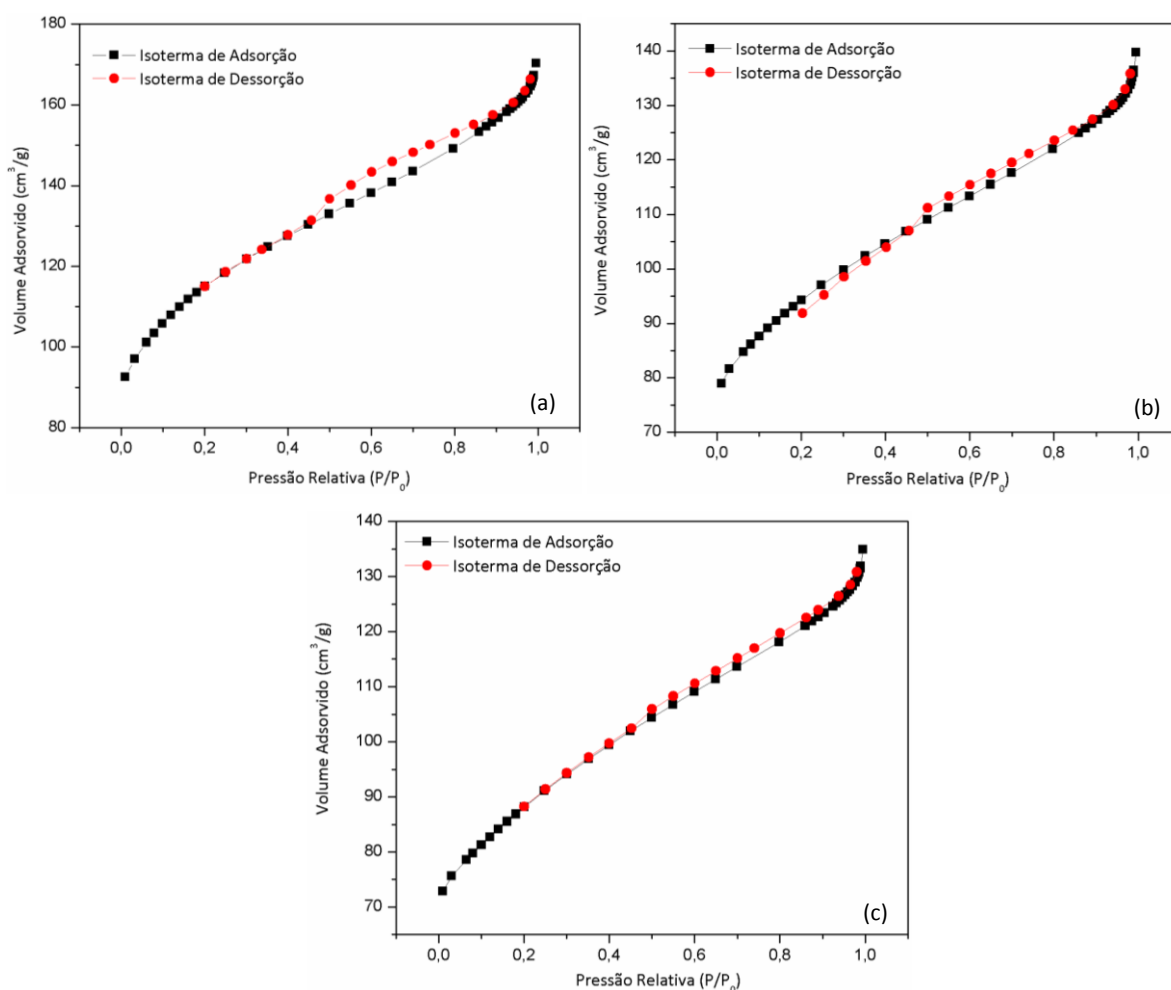


Figura 4.29 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas a 77K para os catalisadores (a) HZSM-5, (b) 7,5%MoO₃/HZSM-5 e (c) 15%MoO₃/HZSM-5.

Segundo a classificação da IUPAC (1982), as isotermas obtidas para os catalisadores foram classificadas como do tipo I, características de materiais microporosos. Em trabalho publicado por Alves *et al.* (2012), as isotermas de adsorção da HZSM-5 também se apresentaram como do tipo I.

Na Figura 4.29 (a), observa-se a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas entre 0,45 e 0,85. Segundo Costa (2008), a presença de diferentes pressões de saturação para a condensação (adsorção) e a evaporação (dessorção) de N₂ acarreta na formação de histerese. Um comportamento semelhante, porém discreto, é observado nas Figuras 4.29 (b) e (c).

Os valores obtidos para a área superficial específica ($S_{\text{esp.}}$), área de microporos (S_{micro}) e volume de microporos (V_{micro}) dos catalisadores, são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Parâmetros texturais dos catalisadores calcinados.

Catalisadores	$S_{\text{esp.}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	S_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^b	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^b
HZSM-5	397	197	0,09
7,5%MoO ₃ /HZSM-5	323	176	0,08
15%MoO ₃ /HZSM-5	303	150	0,07

Métodos de análise: a - BET; b - *t*-plot.

O elevado valor obtido para a área superficial específica da HZSM-5 é característico de sólidos microporosos. Observa-se que o aumento do teor de molibdênio no suporte acarreta na diminuição do volume de microporos. Esse fato sugere a ocorrência de um bloqueio parcial dos canais da zeólita, conforme relatado por Li *et al.* (2014).

Em trabalho semelhante, Botas *et al.* (2012) obtiveram valores de área de superfície de 377, 327 e 283 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para os catalisadores HZSM-5, 4%Mo/HZSM-5 e 7%Mo/HZSM-5, respectivamente. Liu *et al.* (2004) obtiveram áreas superficiais de 342 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23,4$) e 281 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o catalisador 5,6%Mo/HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23,1$).

4.2.2 Decomposição termocatalítica das biomassas via análise termogravimétrica

As curvas normalizadas de TG e DTG da decomposição termocatalítica dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão-mansado, misturados aos catalisadores HZSM-5, 7,5%MoO₃/HZSM-5 e 15%MoO₃/HZSM-5, em uma proporção biomassa:catalisador de 1:5, em atmosfera inerte (N₂) e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, podem ser visualizadas nas Figuras 4.30, 4.31 e 4.32, respectivamente.

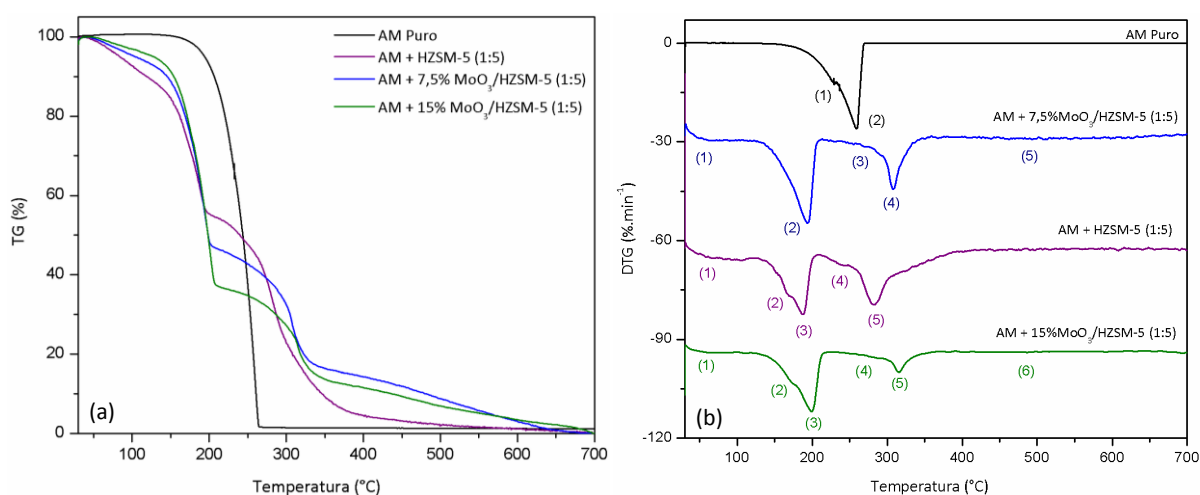


Figura 4.30 – Curvas normalizadas de (a) TG e (b) DTG da decomposição do ácido mirístico puro e misturado aos catalisadores em estudo, utilizando taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

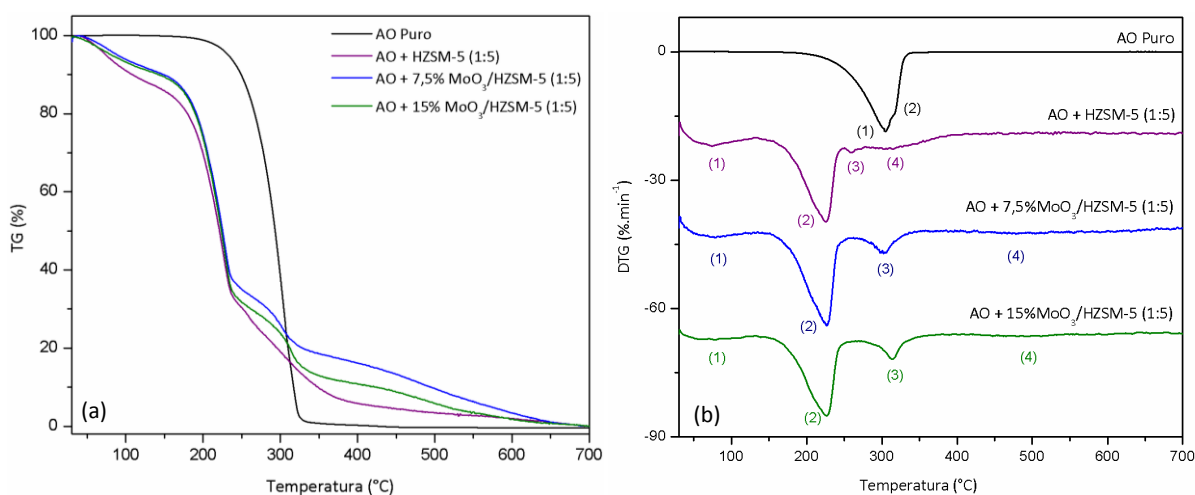


Figura 4.31 – Curvas normalizadas de (a) TG e (b) DTG da decomposição do ácido oléico puro e misturado aos catalisadores em estudo, utilizando taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

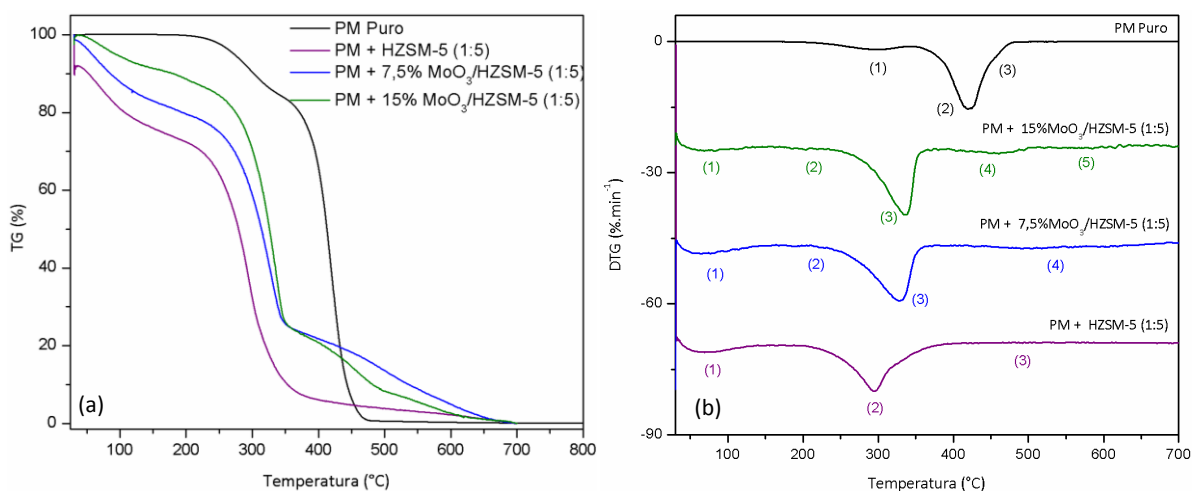


Figura 4.32 – Curvas normalizadas de (a) TG e (b) DTG da decomposição do óleo de pinhão-manso puro e misturado aos catalisadores em estudo, utilizando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.

Observa-se que os ácidos mirístico e oléico, puros, apresentam essencialmente um evento principal de perda de massa. No entanto, quando esses compostos são misturados aos catalisadores verifica-se a presença de múltiplos eventos distintos de perdas. O óleo de pinhão-manso apresenta dois eventos principais de perda de massa quando puro, e até cinco eventos de perda na presença dos catalisadores.

As curvas DTG ilustram a presença de interações, entre as biomassas e os catalisadores, que reduzem a faixa de temperatura requerida para as suas degradações. As curvas termogravimétricas ilustram a influência da acidez dos catalisadores na decomposição das biomassas, de modo que quanto mais ácido for o catalisador, menor será a faixa de temperatura requerida para sua decomposição, e conseqüentemente, maior será a sua velocidade de decomposição.

Os eventos de perda de massa observados na decomposição termocatalítica das biomassas podem ser atribuídos: (1) a perda de água fisissorvida (30 a 120°C); (2) a volatilização e/ou espécies que irão ser formadas no craqueamento térmico puro; (3, 4, 5 e 6) as moléculas fortemente adsorvidas nos sólidos que teriam necessidade de quebrar-se e rearranjar-se em fase adsorvida antes de dessorver. Logo em seguida, ocorre a dessorção dessas moléculas.

Os resultados obtidos sugerem que a decomposição das biomassas misturadas aos catalisadores gera uma maior quantidade de produtos de craqueamento quando comparadas com os produtos obtidos ao longo do processo térmico. As principais características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica dos ácidos mirístico e

oléico e do óleo de pinhão-manso estão destacadas nas Tabelas 4.11, 4.12 e 4.13, respectivamente.

Tabela 4.11 – Características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica do ácido mirístico.

Biomassa	Evento	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
Ácido Mirístico + HZSM-5	1	30 - 120	1,97
	2	120 - 175	3,78
	3	175 - 210	3,42
	4	210 - 250	1,39
	5	250 - 700	9,76
Ácido Mirístico + 7,5%MoO ₃ /HZSM-5	1	30 - 120	0,93
	2	120 - 210	8,88
	3	210 - 270	1,34
	4	270 - 360	4,40
	5	360 - 700	3,01
Ácido Mirístico + 15%MoO ₃ /HZSM-5	1	30 - 120	0,46
	2	120 - 180	4,21
	3	180 - 225	6,71
	4	225 - 300	1,68
	5	300 - 390	2,83
	6	390 - 700	2,20

Tabela 4.12 – Características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica do ácido oléico.

Biomassa	Evento	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
Ácido Oléico + HZSM-5	1	30 - 130	2,24
	2	130 - 250	11,45
	3	250 - 280	1,41

Continuação da Tabela 4.12...

	4	280 - 700	4,65
	1	30 - 135	1,40
Ácido Oléico	2	135 - 260	10,97
+	3	260 - 360	2,98
7,5%MoO ₃ /HZSM-5	4	360 - 700	3,46
	1	30 - 130	1,74
Ácido Oléico	2	130 - 270	11,92
+	3	270 - 380	3,32
15%MoO ₃ /HZSM-5	4	380 - 700	2,23

Tabela 4.13 – Características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica do óleo de pinhão-manso.

Biomassa	Evento	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
Pinhão-manso	1	30 - 140	3,22
+	2	140 - 415	16,17
HZSM-5	3	415 - 700	1,29
	1	30 - 150	3,58
Pinhão-manso	2	150 - 210	0,84
+	3	210 - 380	11,78
7,5%MoO ₃ /HZSM-5	4	380 - 700	4,87
	1	30 - 155	1,11
Pinhão-manso	2	155 - 230	0,85
+	3	230 - 400	11,50
15%MoO ₃ /HZSM-5	4	400 - 500	2,20
	5	500 - 700	1,46

4.2.3 Cinética de decomposição termocatalítica

Os ácidos mirístico e oléico e o óleo ácido de pinhão-manso apresentaram múltiplos eventos de perda de massa em sua decomposição termocatalítica. Os parâmetros cinéticos desses processos foram estimados a partir do modelo de cinética livre de Vyazovkin, cujas retas isoconversionais podem ser visualizadas nas Figuras 4.33, 4.34 e 4.35, para a decomposição termocatalítica dos ácidos mirístico e oléico e para o óleo de pinhão-manso, respectivamente.

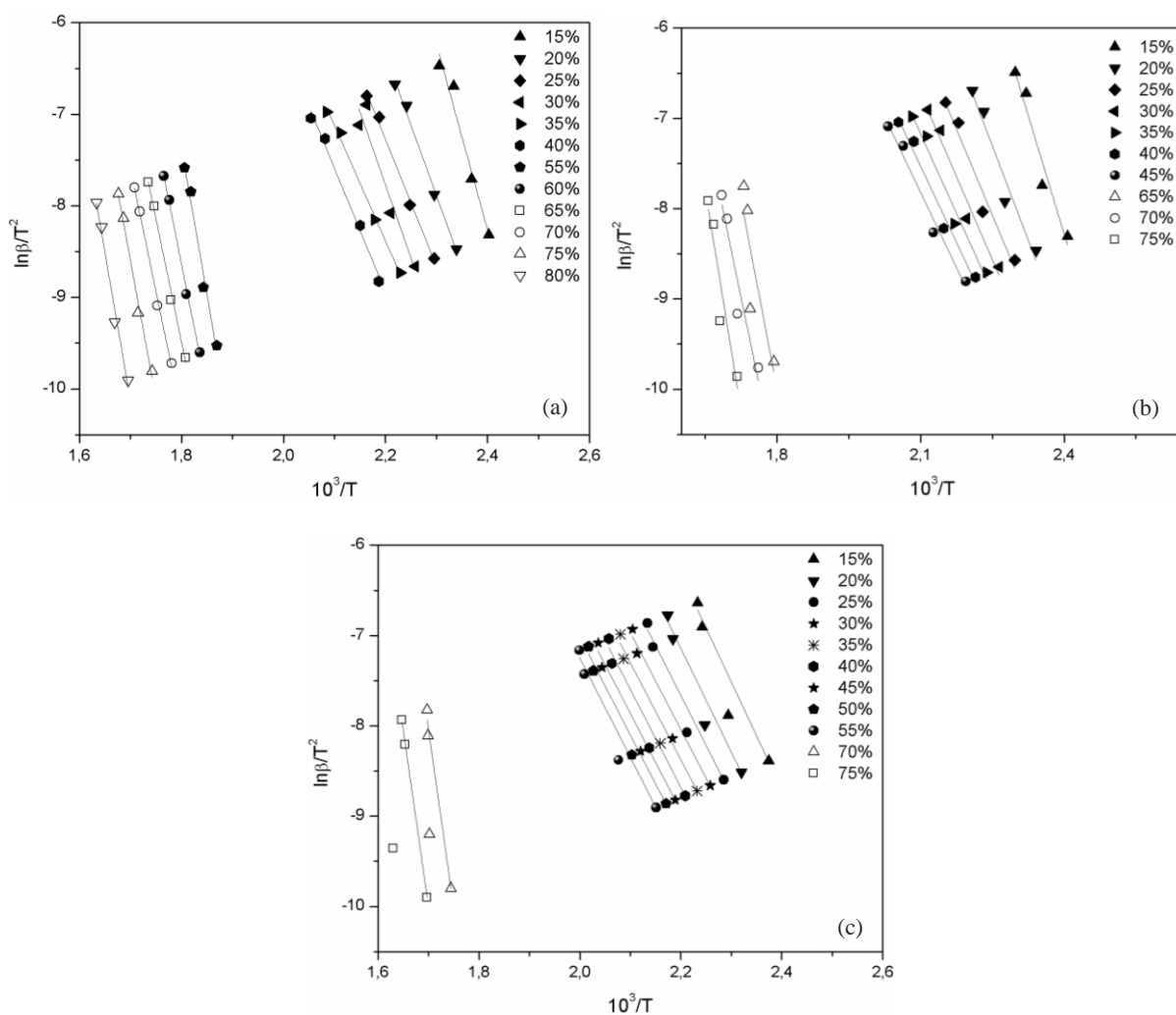


Figura 4.33 – Retas isoconversionais da cinética de decomposição termocatalítica do ácido mirístico em presença dos catalisadores (a) HZSM-5, (b) 7,5% MoO₃/HZSM-5 e (c) 15% MoO₃/HZSM-5.

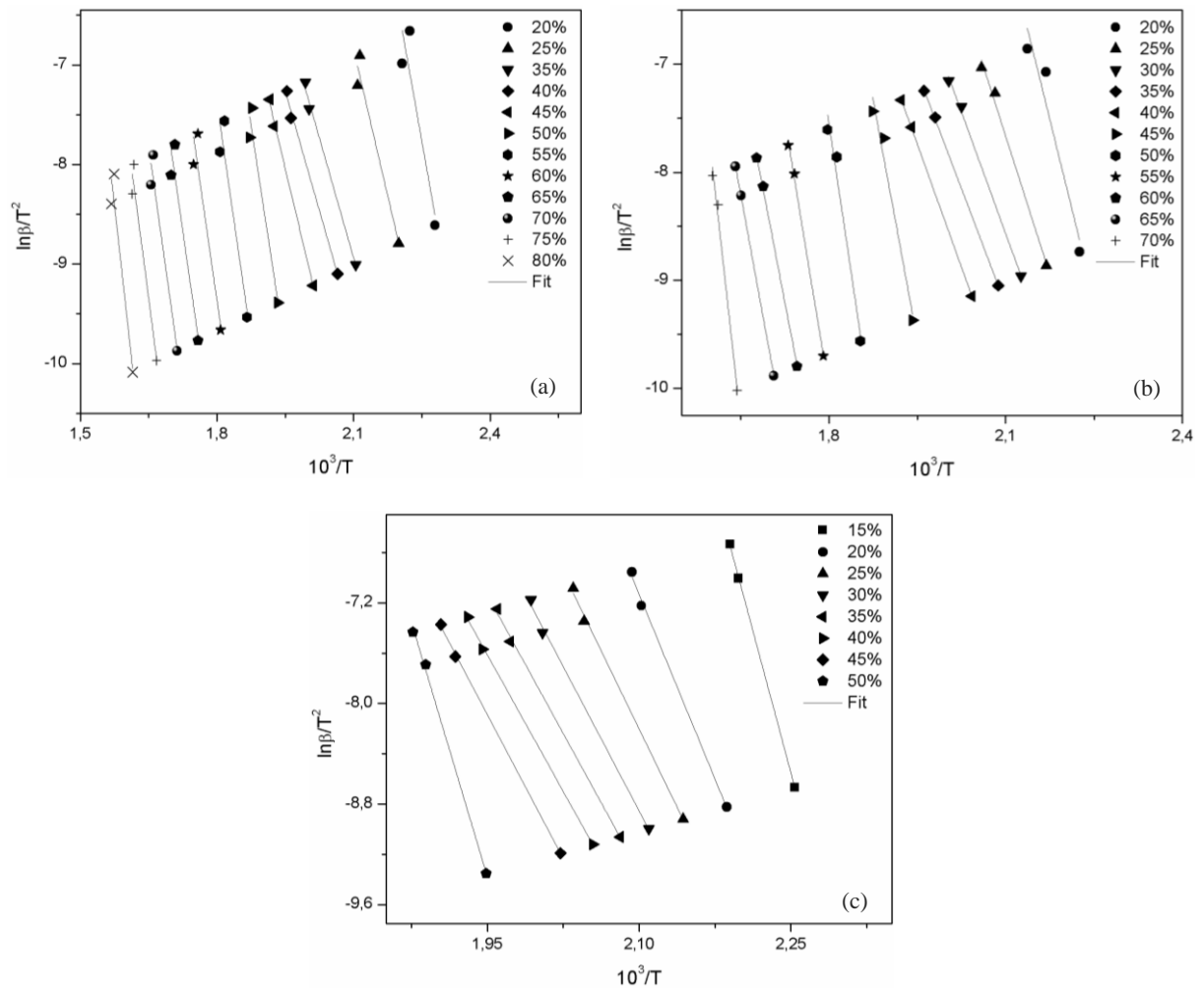


Figura 4.34 – Retas isoconversionais da cinética de decomposição termocatalítica do ácido oléico em presença dos catalisadores (a) HZSM-5, (b) 7,5% MoO₃/HZSM-5 e (c) 15% MoO₃/HZSM-5.

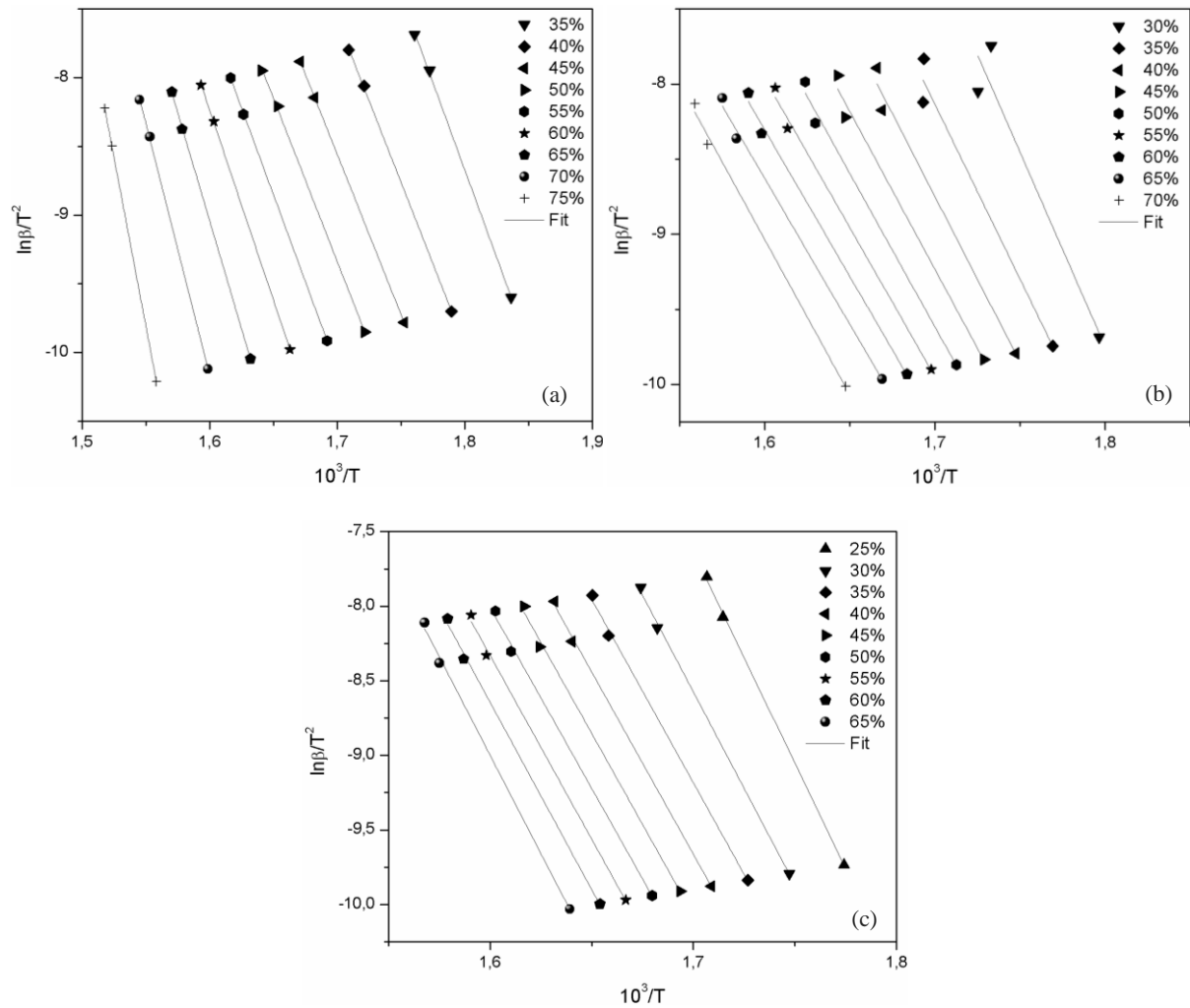


Figura 4.35 – Retas isoconversionais da cinética de decomposição termocatalítica do óleo de pinhão-mansão em presença dos catalisadores (a) HZSM-5, (b) 7,5%MoO₃/HZSM-5 e (c) 15%MoO₃/HZSM-5.

As faixas de temperatura e conversão utilizadas para cada amostra, além dos valores médios de energia de ativação, do fator pré-exponencial de Arrhenius e do coeficiente de correlação linear das retas isoconversionais estão expostos na Tabela 4.14.

Os valores médios obtidos para a energia de ativação na decomposição termocatalítica das biomassas apresentam-se superiores aos obtidos ao longo do processo térmico. Essa diferença pode ser associada ao fato de que em presença dos catalisadores a volatilização é bem menor. As curvas termogravimétricas mostraram uma forte interação entre as biomassas e os catalisadores resultando no aumento do tempo de contato de reação e, consequentemente, ocorrência de um maior número de reações em comparação com o processo térmico.

Nesse sentido, os valores de energias aparentes estariam associados ao maior número de reações que ocorrem ao longo da decomposição termocatalítica, formando uma elevada quantidade de compostos, a grande maioria desses diferentes daqueles obtidos na

decomposição térmica. Assim, as energias de ativação obtidas no processo termocatalítico não devem ser comparadas diretamente aquelas obtidas na decomposição térmica.

Tabela 4.14 – Parâmetros cinéticos obtidos através da decomposição térmica e termocatalítica das biomassas utilizando o modelo de Vyazovkin.

Amostra	ΔT (°C)	$\Delta \alpha$ (%)	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R ²
AM	140 - 320	10 - 90	88	2×10^3	0,994
AM + HZSM-5	120 - 200	15 - 40	127	2×10^{14}	0,970
	200 - 450	55 - 80	244	3×10^{19}	0,988
AM	120 - 200	15 - 45	107	2×10^{11}	0,951
+ 7,5% MoO ₃ /HZSM-5	200 - 360	65 - 75	238	5×10^{18}	0,864
AM	120 - 200	15 - 55	94	2×10^5	0,944
+ 15% MoO ₃ /HZSM-5	200 - 360	70 - 75	206	2×10^{19}	0,819
AO	160 - 480	10 - 90	80	30	0,990
AO + HZSM-5	130 - 500	20 - 80	229	2×10^{22}	0,894
AO	130 - 400	20 - 70	218	2×10^{28}	0,976
+ 7,5% MoO ₃ /HZSM-5					
AO	130 - 250	15 - 50	159	3×10^{22}	0,997
+ 15% MoO ₃ /HZSM-5					
PM	170 - 345	1 - 10	77	4	0,987
	345 - 490	20 - 90	193	8×10^{11}	0,986
PM + HZSM-5	130 - 400	35 - 75	246	6×10^{26}	0,999
PM	130 - 400	30 - 70	178	1×10^{13}	0,974
+ 7,5% MoO ₃ /HZSM-5					
PM	130 - 390	25 - 65	211	4×10^{17}	0,997
+ 15% MoO ₃ /HZSM-5					

As energias obtidas nos intervalos de temperatura da decomposição dos ácidos mirístico e oléico, frente aos três catalisadores avaliados, podem ser associadas à adsorção e

quebra das moléculas dessas biomassas para formação dos produtos do craqueamento termocatalítico e posterior dessorção dos produtos obtidos.

Constata-se uma diminuição nos valores médios das energias de ativação na decomposição termocatalítica dos ácidos graxos puros, ao longo dos intervalos de temperatura, quando se aumenta o teor de molibdênio nos catalisadores. Esse fato pode indicar que o catalisador com maior teor de molibdênio pode atuar de modo mais efetivo na decomposição termocatalítica dos ácidos graxos quando comparado aos demais.

Na decomposição termocatalítica do óleo ácido de pinhão-mansinho verifica-se que o aumento do percentual de molibdênio na estrutura da zeólita é refletido em uma diminuição nos valores de energia de ativação ao longo dos intervalos de temperatura avaliados. A boa linearidade obtida através das retas isoconversionais demonstra que o modelo de Vyazovkin pode ser utilizado para avaliar as energias aparentes da decomposição termocatalítica das biomassas estudadas.

As curvas de conversão obtidas a partir da cinética de decomposição termocatalítica dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão-mansinho, utilizando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 , são ilustradas nas Figuras 4.36, 4.37 e 4.38, respectivamente.

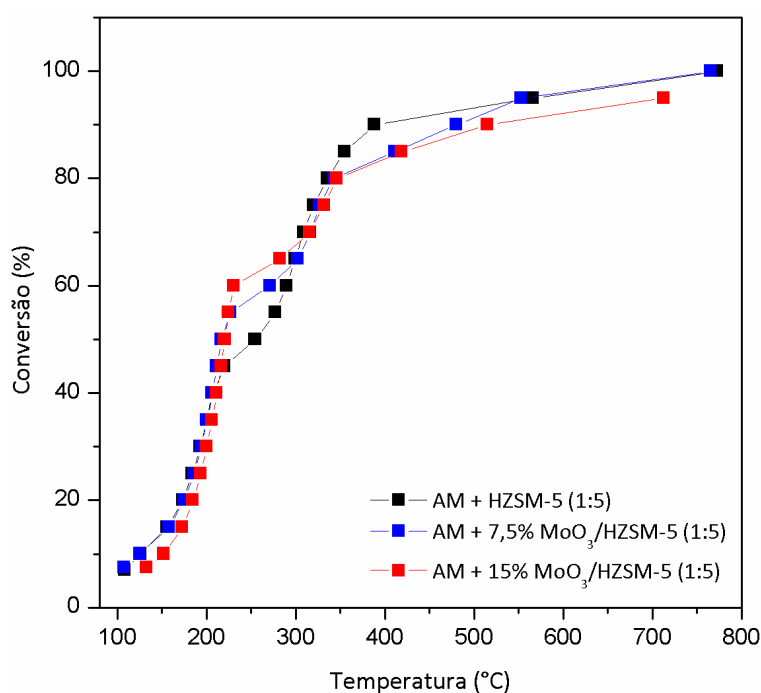


Figura 4.36 – Curvas de conversão versus temperatura para a cinética de decomposição termocatalítica do ácido mirístico.

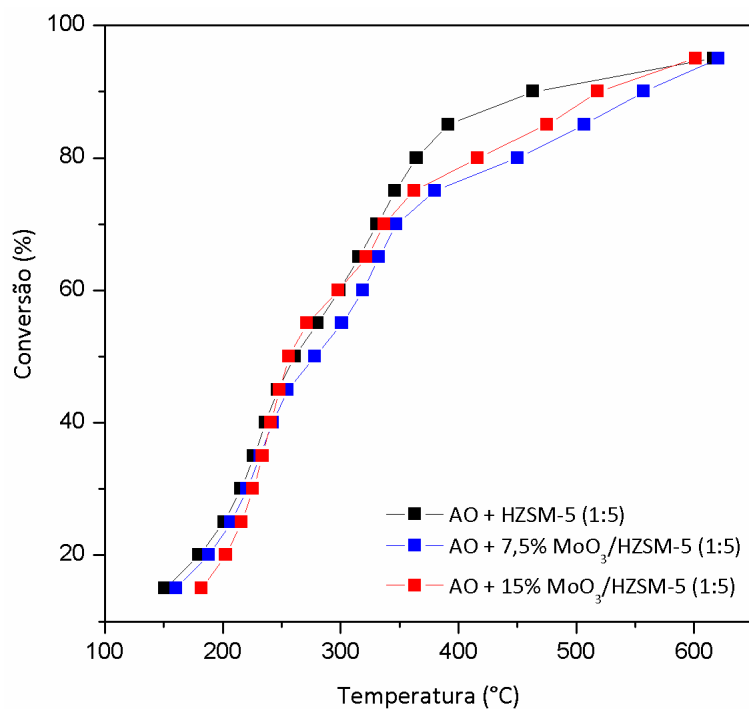


Figura 4.37 – Curvas de conversão versus temperatura para a cinética de decomposição termocatalítica do ácido oléico.

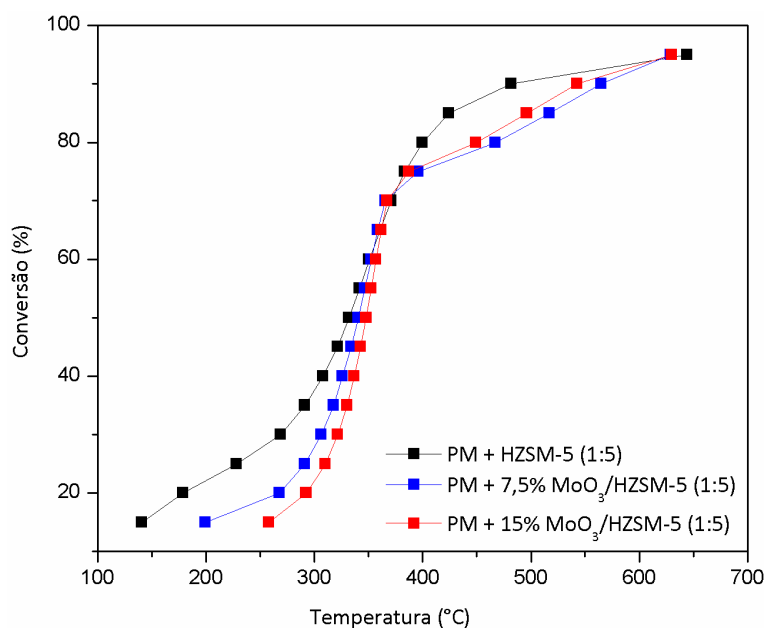


Figura 4.38 – Curvas de conversão versus temperatura para a cinética de decomposição termocatalítica do óleo ácido de pinhão-mansado.

O ácido mirístico apresenta valores próximos de conversões até a temperatura de 200°C, em sua cinética de decomposição termocatalítica. Entre 200 e 300°C são alcançadas conversões mais altas quando o ácido encontra-se na presença dos catalisadores contendo um maior percentual de molibdênio. Entre 350 e 550°C o oposto é constatado, obtendo-se

maiores valores de conversão para o ácido em presença de HZSM-5. Acima de 550°C observa-se iguais valores de conversão do ácido mirístico na presença dos catalisadores HZSM-5 e 7,5%MoO₃/HZSM-5.

Em sua cinética de decomposição termocatalítica o ácido oléico apresenta valores próximos de conversão até 250°C. Entre 250 e 330°C as conversões obtidas para o ácido em questão na presença dos catalisadores HZSM-5 e 15%MoO₃/HZSM-5 são praticamente as mesmas. Acima de 350°C maiores conversões são obtidas quando o ácido oléico encontra-se na presença dos catalisadores HZSM-5, 15%MoO₃/HZSM-5 e 7,5%MoO₃/HZSM-5, respectivamente.

Observa-se que a decomposição do óleo de pinhão-mansão apresenta melhor desempenho na presença da HZSM-5, visto que para uma mesma conversão são requeridos valores de temperaturas mais baixos quando comparado aos catalisadores contendo molibdênio. Em 350°C observa-se iguais conversões do óleo na presença dos três catalisadores. Acima dessa temperatura são alcançadas maiores conversões quando o óleo de pinhão-mansão encontra-se na presença dos catalisadores HZSM-5, 15%MoO₃/HZSM-5 e 7,5%MoO₃/HZSM-5, respectivamente.

O melhor desempenho do catalisador HZSM-5 frente às biomassas analisadas pode ser associado a sua maior acidez, visto que a presença do molibdênio provoca a diminuição da acidez do suporte, modificando a força de interação entre as biomassas e os sítios ácidos dos catalisadores.

4.2.4 Craqueamento termocatalítico das biomassas

Os pirogramas obtidos no craqueamento termocatalítico dos ácidos mirístico e oléico e do óleo ácido de pinhão-mansão, frente aos catalisadores HZSM-5, 7,5%MoO₃/HZSM-5 e 15%MoO₃/HZSM-5, utilizando o sistema Py-GC/MS a 650°C, encontram-se expostos nas Figuras 4.39, 4.40 e 4.41, respectivamente.

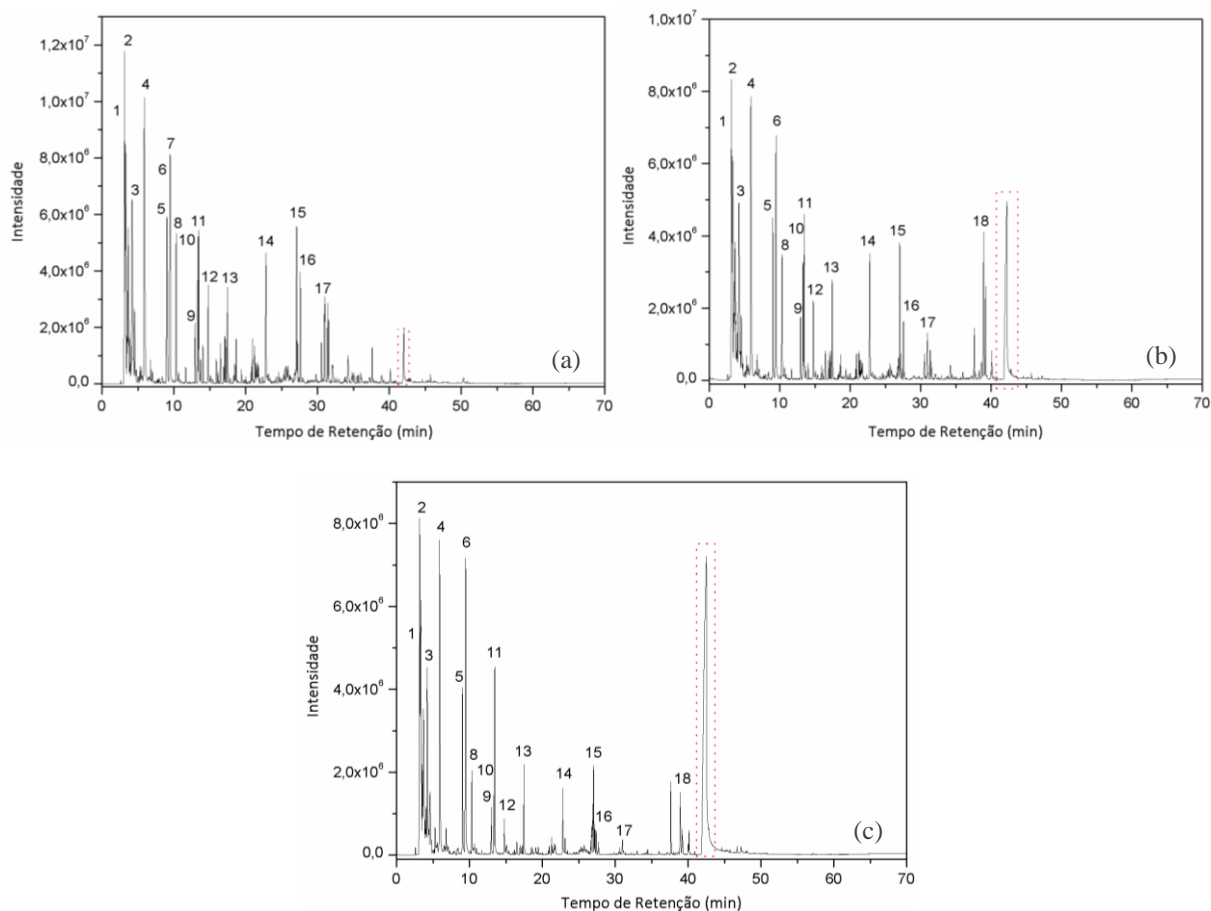


Figura 4.39 – Pirograma dos produtos obtidos no craqueamento do ácido mirístico a 650°C, frente aos catalisadores (a) HZSM-5, (b) 7,5% MoO₃/HZSM-5 e (c) 15% MoO₃/HZSM-5: (1) isobutano, (2) pentano, (3) benzeno, (4) tolueno, (5) etilbenzeno, (6) e (7) p e/ou m-xileno, (8) o-xileno, (9) propilbenzeno, (10) m-metil-etilbenzeno, (11) p-metil-etilbenzeno, (12) 1,3,5-trimetilbenzeno, (13) o-dietilbenzeno, (14) naftaleno, (15) 2-metilnaftaleno, (16) 1-metilnaftaleno, (17) 2,6-dimetilnaftaleno, (18) NI.

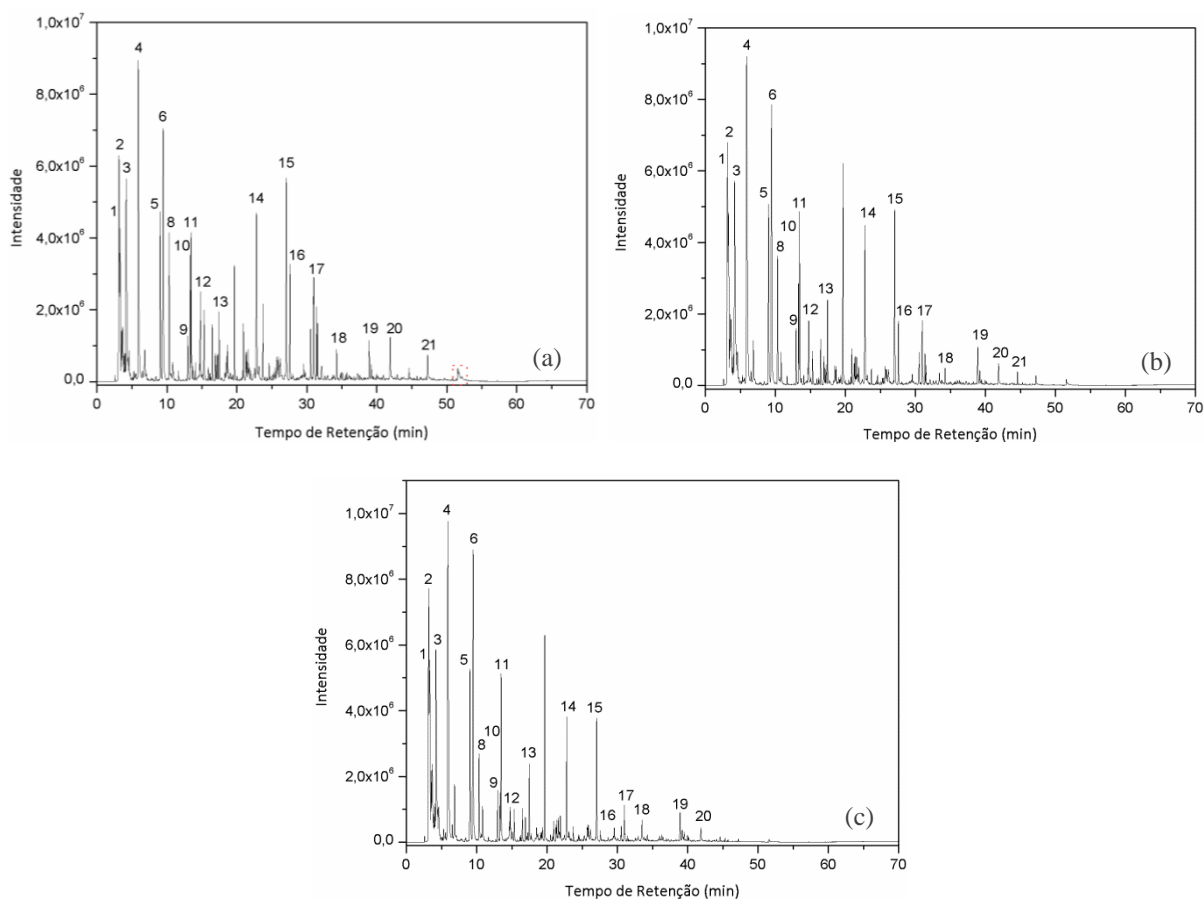


Figura 4.40 – Pirograma dos produtos obtidos no craqueamento do ácido oléico a 650°C, frente aos catalisadores (a) HZSM-5, (b) 7,5% MoO₃/HZSM-5 e (c) 15% MoO₃/HZSM-5: (1) isobutano, (2) pentano, (3) benzeno, (4) tolueno, (5) etilbenzeno, (6) p-xileno, (8) o-xileno, (9) propilbenzeno, (10) m-metil-etilbenzeno, (11) p-metil-etilbenzeno, (12) 1,3,5-trimetilbenzeno, (13) o-dietilbenzeno, (14) naftaleno, (15) 2-metilnaftaleno, (16) 1-metilnaftaleno, (17) 2,6-dimetilnaftaleno, (18) 2-isopropilnaftaleno, (19) NI, (20) ácido mirístico, (21) ácido pentanóico.

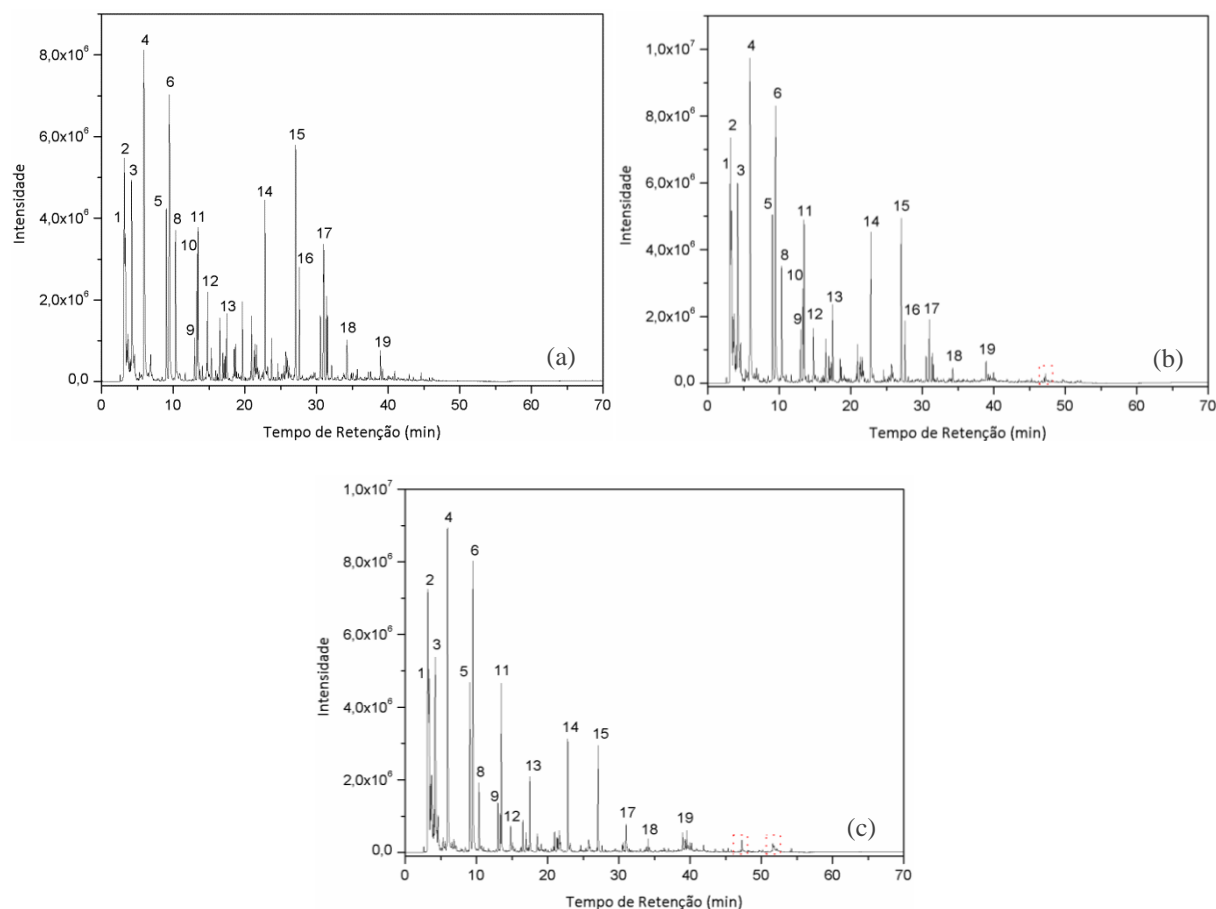


Figura 4.41 – Pirograma dos produtos obtidos no craqueamento do óleo de pinhão-mansô a 650°C, frente aos catalisadores (a) HZSM-5, (b) 7,5% MoO₃/HZSM-5 e (c) 15% MoO₃/HZSM-5: (1) isobutano, (2) pentano, (3) benzeno, (4) tolueno, (5) etilbenzeno, (6) p-xileno, (8) o-xileno, (9) propilbenzeno, (10) m-metil-etilbenzeno, (11) p-metil-etilbenzeno, (12) 1,3,5-trimetilbenzeno, (13) o-dietilbenzeno, (14) naftaleno, (15) 2-metilnaftaleno, (16) 1-metilnaftaleno, (17) 2,6-dimetilnaftaleno, (18) 2-isopropilnaftaleno, (19) NI.

A área delimitada em vermelho nas Figuras 4.39 e 4.40 é referente aos ácidos mirístico e oléico, respectivamente, que não foram craqueados. Na Figura 4.41, a área delimitada faz referência aos ácidos graxos não convertidos que compõem o óleo em estudo.

Conversões estimadas em 99, 89 e 72% foram obtidas ao longo do craqueamento do ácido mirístico frente aos catalisadores HZSM-5, 7,5% MoO₃/HZSM-5 e 15% MoO₃/HZSM-5, respectivamente. Esses dados confirmam a maior eficiência da zeólita ácida no craqueamento do ácido estudado. Por outro lado, o ácido oléico e óleo de pinhão-mansô apresentaram conversões próximas a 100% em presença dos três catalisadores avaliados.

Os produtos obtidos no craqueamento termocatalítico das biomassas foram semi-quantificados e divididos nos seguintes grupos químicos: hidrocarbonetos, compostos oxigenados e compostos não identificados (NI), conforme dados da Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Grupos de produtos obtidos a partir do craqueamento termocatalítico das biomassas.

Biomassa + Catalisador	Hidrocarbonetos	Compostos Oxigenados	Compostos não identificados
AM + HZSM-5	97	1	1
AM + 7,5%MoO ₃ /HZSM-5	79	1	9
AM + 15%MoO ₃ /HZSM-5	68	1	3
AO + HZSM-5	88	7	5
AO + 7,5%MoO ₃ /HZSM-5	89	8	2
AO + 15%MoO ₃ /HZSM-5	88	10	2
PM + HZSM-5	94	3	3
PM + 7,5%MoO ₃ /HZSM-5	98	2	0
PM + 15%MoO ₃ /HZSM-5	96	3	0

Os dados ilustram o grande percentual, em área, de hidrocarbonetos produzidos no craqueamento termocatalítico das biomassas na presença de catalisadores, em comparação com o craqueamento puramente térmico. Resultado semelhante foi obtido por Twaiq, Mohamed e Bhatia (2003) ao estudarem o craqueamento do óleo de palma em presença de catalisadores aluminosilicatos ácidos, obtendo rendimentos de hidrocarbonetos na faixa de 80 a 90%.

Vichaphund *et al.* (2014) estudaram o craqueamento termocatalítico de resíduos de pinhão-mansão em presença de HZSM-5 obtendo um rendimento de 95% em hidrocarbonetos. Segundo os autores, a presença da HZSM-5 contribuiu para eliminação de compostos oxigenados, como cetonas e ácidos carboxílicos.

Observa-se que a grande totalidade dos produtos obtidos são compostos desoxigenados, o que reforça a ocorrência de reações de descarboxilação e/ou decarbonilação ao longo do craqueamento. Fato semelhante foi relatado por Asomaning, Mussone e Bressler (2014).

Em relação aos compostos não identificados, constata-se um singelo percentual dos mesmos ao longo do processo termocatalítico, quando comparados aos valores obtidos na degradação térmica.

Os hidrocarbonetos identificados após o craqueamento foram semi-quantificados e divididos nos subgrupos: saturados (sat.), monoinsaturados (monoI.), poliinsaturados (poliI.), monoaromáticos (monoA.) e poliaromáticos (poliA.), conforme dados da Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Tipos de hidrocarbonetos identificados no craqueamento termocatalítico das biomassas.

Biomassa + Catalisador	Sat.	MonoI.	PoliI.	MonoA.	PoliA.
AM + HZSM-5	24	3	0	50	19
AM + 7,5%MoO ₃ /HZSM-5	22	3	1	42	10
AM + 15%MoO ₃ /HZSM-5	25	5	1	34	3
AO + HZSM-5	14	1	0	50	23
AO + 7,5%MoO ₃ /HZSM-5	18	2	0	53	16
AO + 15%MoO ₃ /HZSM-5	23	3	0	52	10
PM + HZSM-5	12	2	0	52	28
PM + 7, 5%MoO ₃ /HZSM-5	19	5	1	56	17
PM + 15%MoO ₃ /HZSM-5	23	9	0	56	10

Entre os hidrocarbonetos majoritários estão os monoaromáticos, seguidos dos saturados, poliaromáticos, monoinsaturados e poliinsaturados. Segundo Hidalgo *et al.* (1984) e Corma *et al.* (1985), o elevado percentual de hidrocarbonetos aromáticos e saturados pode ser atribuído ao caráter ácido dos catalisadores que favorece as reações de transferência de hidrogênio.

Murata *et al.* (2012) avaliaram o craqueamento termocatalítico de resíduos de pinhão-mansão em presença da HZSM-5, obtendo uma conversão de 90% de biomassa em compostos aromáticos (tolueno, xilenos e naftalenos).

No craqueamento do ácido oléico e do óleo de pinhão-mansão, em especial, nota-se que os catalisadores contendo molibdênio apresentam uma tendência para promover a extensão de reações de aromatização e ciclização, formando compostos monoaromáticos. Constatação semelhante foi feita por Navarro, Peña e Fierro (2007).

O aumento do teor de molibdênio provoca a diminuição da acidez dos catalisadores, modificando as forças de interação entre as biomassas e os sítios ativos. Nesse sentido, a presença do metal apresenta influência na diminuição dos percentuais de hidrocarbonetos

poliaromáticos e no aumento dos percentuais dos hidrocarbonetos saturados. Nesse contexto, o papel do molibdênio na redução de poliaromáticos é de grande importância, visto que esses compostos são precursores de coque, tendendo a se depositar sobre os catalisadores reduzindo sua vida útil.

O craqueamento das biomassas em presença da HZSM-5 apresenta uma maior formação de hidrocarbonetos poliaromáticos. Segundo Fréty *et al.* (2014), esse fato pode ser associado a maior acidez apresentada por esse catalisador, quando comparado aos demais estudados.

Em relação à formação de hidrocarbonetos monoinsaturados, baixos percentuais em área foram observados no processo termocatalítico, quando comparado ao térmico. Segundo Botas *et al.* (2012), a incorporação de molibdênio à zeólita aumenta a produção de hidrocarbonetos aromáticos e afeta negativamente a formação de olefinas leves. Os autores afirmam que devido a elevada reatividade das olefinas, as mesmas podem sofrer uma variedade de reações secundárias (hidrogenação, oligomerização, isomerização, ciclização, aromatização), conduzindo à formação de outros tipos de hidrocarbonetos, como parafinas, isoparafinas, aromáticos e naftênicos.

Os principais hidrocarbonetos obtidos nas reações de craqueamento termocatalítico dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão-mansinho podem ser visualizados nas Figuras 4.42, 4.43 e 4.44, respectivamente.

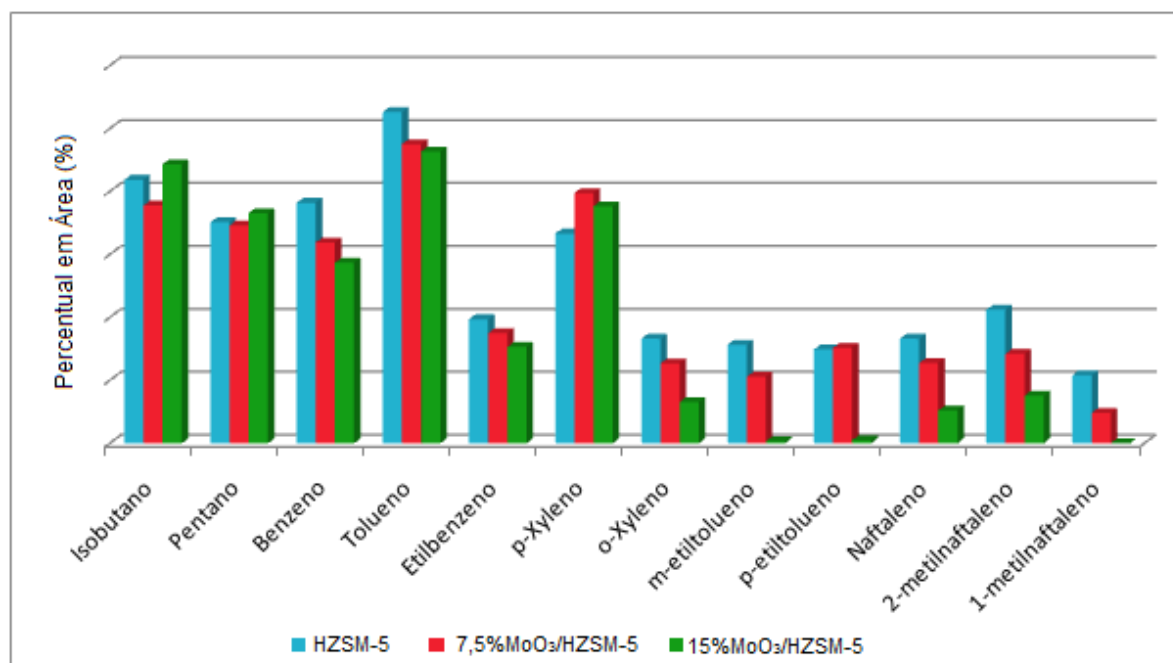


Figura 4.42 – Principais hidrocarbonetos obtidos no craqueamento termocatalítico do ácido mirístico.

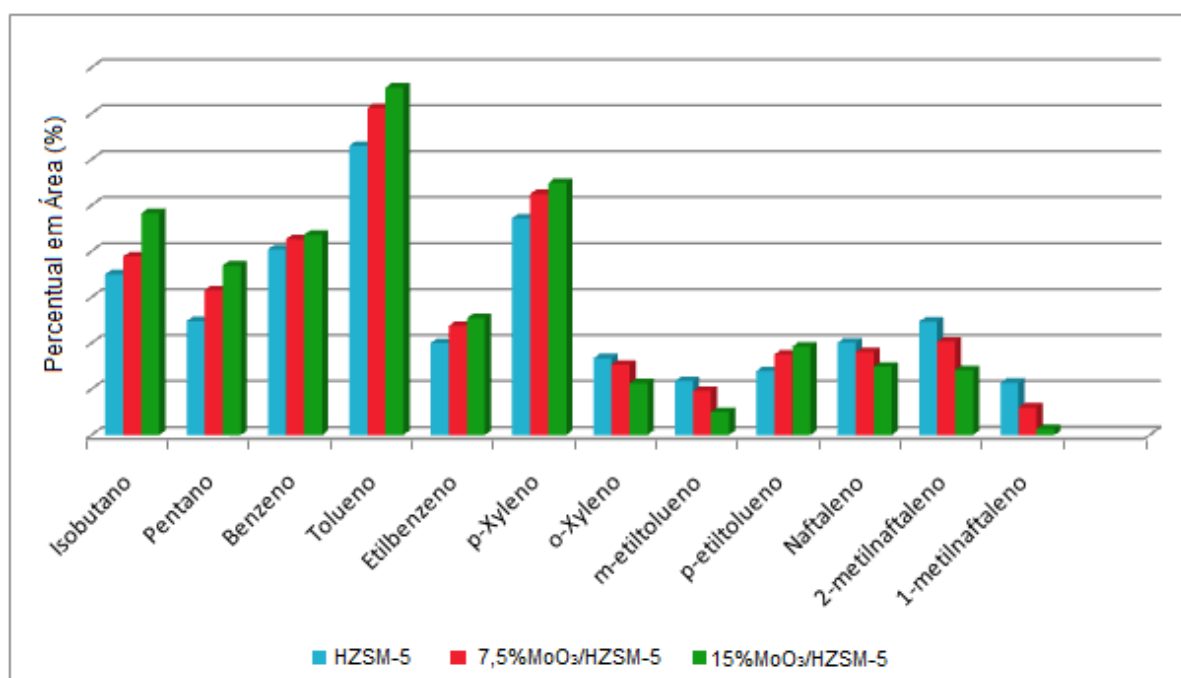


Figura 4.43 – Principais hidrocarbonetos obtidos no craqueamento termocatalítico do ácido oléico.

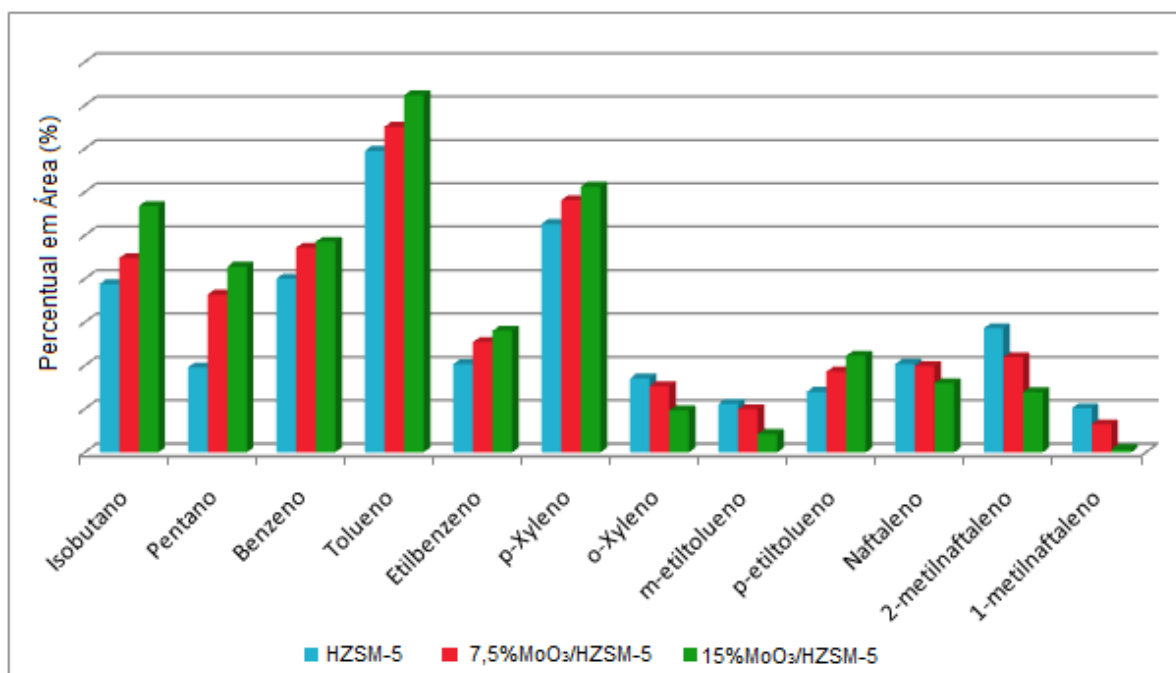


Figura 4.44 – Principais hidrocarbonetos obtidos no craqueamento termocatalítico do óleo de pinhão-mansão.

As figuras ilustram a elevada formação de hidrocarbonetos saturados e aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos, BTX) ao longo do craqueamento termocatalítico das biomassas. Segundo Nam *et al.* (2001), esses hidrocarbonetos são bastante valiosos pois podem ser

utilizados na produção de combustíveis de origem renovável, além de possuírem alto valor agregado em petroquímicas.

Os hidrocarbonetos obtidos no craqueamento termocatalítico das biomassas frente aos catalisadores avaliados foram divididos em faixas de carbonos, C₄ a C₁₀ (similar à gasolina) e C₁₁ a C₂₀ (similar ao diesel). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Faixa de distribuição dos hidrocarbonetos obtidos no craqueamento termocatalítico das biomassas na faixa da gasolina e do diesel.

Biomassa + Catalisador	Faixa de Hidrocarbonetos	
	Gasolina (% área)	Diesel (% área)
AM + HZSM-5	81	16
AM + 7,5%MoO ₃ /HZSM-5	71	8
AM + 15%MoO ₃ /HZSM-5	63	5
AO + HZSM-5	72	16
AO + 7,5%MoO ₃ /HZSM-5	79	10
AO + 15%MoO ₃ /HZSM-5	82	5
PM + HZSM-5	74	20
PM + 7,5%MoO ₃ /HZSM-5	87	10
PM + 15%MoO ₃ /HZSM-5	91	5

Observa-se um aumento crescente nos percentuais de hidrocarbonetos na faixa da gasolina ao se aumentar o teor de molibdênio dos catalisadores no craqueamento do ácido oléico e do óleo de pinhão-mansão.

O ácido mirístico, no entanto, não é convertido totalmente, o que dificulta a comparação deste com as demais biomassas. Além disso, o ácido em questão apresenta a menor cadeia carbônica das três biomassas estudadas, o que implica em uma formação limitada de produtos de craqueamento na faixa do diesel.

Botas *et al.* (2012) afirmam que a incorporação de molibdênio na estrutura da zeólita HZSM-5 apresenta uma forte influência no desempenho catalítico, favorecendo a formação de hidrocarbonetos aromáticos na gama da gasolina. Segundo os autores, a atividade dos

catalisadores contendo espécies de molibdênio é reduzida como consequência de sua menor acidez.

Os dados contidos na Tabela 4.17 podem ser visualizados na Figura 4.45.

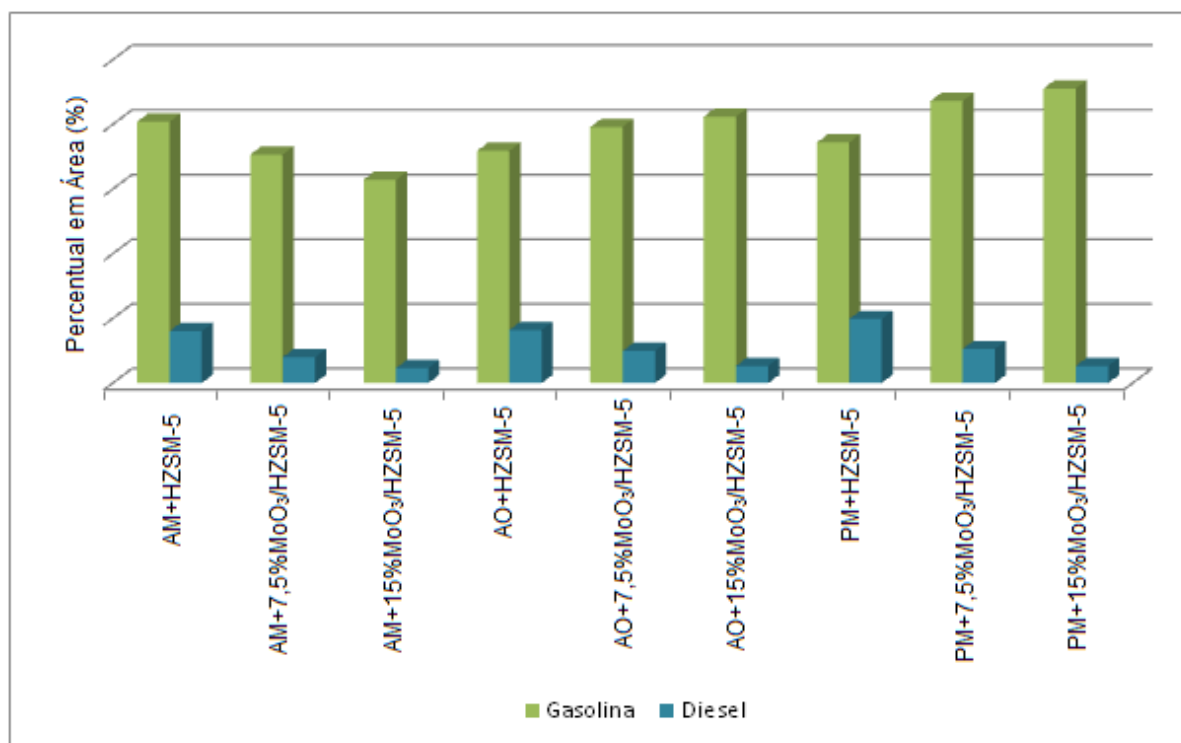


Figura 4.45 – Faixa de distribuição dos hidrocarbonetos obtidos no craqueamento termocatalítico das biomassas na faixa da gasolina e do diesel.

Entre os poucos compostos oxigenados produzidos no processo termocatalítico, encontram-se alguns aldeídos de cadeia saturada (C₆-C₁₁) durante o craqueamento do ácido oléico frente aos três catalisadores avaliados. Os mesmo aldeídos foram identificados apenas no craqueamento do óleo de pinhão-manso em presença da zeólita ácida. Em oposição, o ácido mirístico apresentou a formação de apenas um tipo de aldeído, o tetradecanal, frente aos três catalisadores avaliados.

Segundo Fréty *et al.* (2014), a etapa inicial da formação dos aldeídos ocorre com a adsorção de um composto que apresenta a função COOH, com perda de oxigênio dos ácidos carboxílicos de cadeias curtas, após quebras internas, ou de cadeias longas sem eliminação total dos dois oxigênios.

4.2.5 Mecanismo simplificado do craqueamento termocatalítico

Nessa seção foi proposto um mecanismo das principais famílias de reações presentes no craqueamento termocatalítico de triglicerídeos que compõem o óleo ácido de pinhão-mansão, frente aos catalisadores avaliados. Um esquema simplificado pode ser visualizado na Figura 4.46.

(1) Triglicerídeos \rightarrow Ácidos Carboxílicos + Cetenos + Acroleína (Térmico)

(2) Ácidos Carboxílicos \rightarrow Olefinas + CO + H₂O (Térmico e Catalítico)

(3) Ácidos Carboxílicos \rightarrow Parafinas + CO₂ (Térmico e Catalítico)

(4) Olefinas Leves \rightleftharpoons Olefinas (C₂-C₁₀) (Catalítico)

(5) Olefinas (C₂-C₁₀) \rightleftharpoons Aromáticos + Alifáticos (Catalítico)

Figura 4.46 – Mecanismo simplificado para o craqueamento termocatalítico de triglicerídeos presentes na composição do óleo de pinhão-mansão.

Adaptado: KATIKANENI *et al.* (1996).

Maher e Bressler (2007) afirmam que a utilização de catalisadores não irá afetar a primeira etapa do craqueamento dos triglicerídeos. Nesse sentido, ácidos carboxílicos, cetenos e acroleína são produzidos ao fim do craqueamento primário, etapa (1).

Logo após a primeira etapa, os produtos obtidos apresentam uma elevada quantidade de compostos oxigenados, que serão submetidos a reações de descarbonilação e descarboxilação de modo a obter olefinas e parafinas, respectivamente, como pode ser observado na etapas (2) e (3).

A conversão de olefinas leves em olefinas de cadeias mais longas (C₂-C₁₀), compostos aromáticos e alifáticos pode ser associada a reações de ciclização e aromatização de olefinas nos poros dos catalisadores, etapas (4) e (5), como sugerido por Katikaneni *et al.* (1996).

O elevado percentual de hidrocarbonetos aromáticos e saturados evidencia a predominância das etapas (3) e (5) no craqueamento das biomassas utilizadas nesse trabalho.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos a partir do processo de decomposição térmica das biomassas, concluiu-se que:

- Foram obtidas conversões estimadas em 46, 73 e 95% no craqueamento térmico dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão-manso, respectivamente;
- Entre os produtos majoritários obtidos no craqueamento térmico estão os hidrocarbonetos monoinsaturados, seguidos dos saturados e dos poliinsaturados;
- Um aumento de hidrocarbonetos na faixa do diesel foi observado ao serem utilizadas biomassas com maiores cadeias carbônicas e presença de insaturações, como foi observado no craqueamento térmico do ácido oléico e do óleo de pinhão-manso;
- As observações referentes às análises termogravimétricas sugerem à ocorrência de vários processos diferentes no craqueamento térmico das biomassas avaliadas;
- A linearidade obtida através das retas isoconversionais confirma que o modelo de cinética livre proposto por Vyazovkin pode ser utilizado para avaliar as energias aparentes da decomposição térmica das biomassas estudadas.

Com base nos resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização empregadas para analisar as propriedades dos catalisadores, concluiu-se que:

- O DRX dos catalisadores 7,5%MoO₃/HZSM-5 e 15%MoO₃/HZSM-5 exibiram picos característicos da HZSM-5, indicando que a ordem estrutural foi mantida após a incorporação do MoO₃;
- Os espectros de FTIR dos catalisadores contendo molibdênio apresentaram as principais bandas características da HZSM-5, indicando que os percentuais de MoO₃ não alteraram as ligações existentes no suporte;
- As micrografias ilustram a ausência de modificações notáveis no tamanho e na morfologia dos materiais estudados, indicando que o habitus da HZSM-5 não foi significativamente alterado após impregnação do MoO₃.
- Os resultados de acidez ilustram que o aumento do teor de molibdênio no suporte acarreta na diminuição dos sítios ácidos da zeólita;
- Os resultados da análise textural indicam que os três catalisadores avaliados apresentam isotermas do tipo I, típicas de materiais microporosos.

Com base nos resultados obtidos a partir do processo de decomposição termocatalítico das biomassas, concluiu-se que:

- A decomposição das biomassas frente aos catalisadores avaliados apresenta múltiplos eventos de perdas, sugerindo a presença de interações entre as biomassas e os catalisadores e, além da formação de uma maior quantidade de produtos de craqueamento quando comparado ao processo térmico;
- As energias de ativação calculadas na decomposição termocatalítica das biomassas apresentaram valores superiores aos obtidos no processo térmico, sugerindo que a volatilização é mínima no craqueamento termocatalítico;
- A linearidade obtida através das retas isoconversionais confirma que o modelo de Vyazovkin pode ser utilizado para avaliar as energias aparentes da decomposição termocatalítico das biomassas;
- Conversões de 99, 89 e 71% foram estimadas no craqueamento do ácido mirístico frente aos catalisadores HZSM-5, 7,5%MoO₃/HZSM-5 e 15%MoO₃/HZSM-5, respectivamente;
- O ácido oléico e óleo de pinhão-manso apresentaram conversões próximas a 100% em presença dos três catalisadores avaliados;
- Os hidrocarbonetos majoritários obtidos no craqueamento termocatalítico das biomassas são os monoaromáticos, seguidos dos saturados, poliaromáticos, monoinsaturados e poliinsaturados;
- O molibdênio apresentou um papel importante no craqueamento das biomassas, favorecendo a diminuição de poliaromáticos, que precursores de coque, e promovendo o aumento de hidrocarbonetos saturados;
- Nota-se um aumento crescente nos percentuais de hidrocarbonetos na faixa da gasolina ao se aumentar o teor de molibdênio nos catalisadores.

REFERÊNCIAS

- ALI, I. O.; EL-MOLLA, S. A.; IBRAHEEM, I. A.; SALAMA, T. M. Synthesis and characterization of metal oxides loaded-HZSM-5 and their implication for selective conversion of isopropanol. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 197, p. 48-57, 2014.
- ALSBOU, E.; HELLEUR, R. Whole sample analysis of bio-oils and thermal cracking fractions by Py-GC/MS and TLC-FID. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 222-231, 2013.
- ALVES, I. C.; DO NASCIMENTO, T. L. P. DE M.; VELOSO, C. DE O.; ZOTIN, F. M. Z.; HENRIQUES, C. A. Geração de mesoporos em zeólitas ZSM-5 e seus efeitos na conversão do etanol em olefinas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1554-1559, 2012.
- American Society for Testing and Materials – **Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues**. Philadelphia, USA, 2013. ASTM D7348-13.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 09 jul. 2014.
- APROBIO - Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil. Disponível em: <http://www.srb.org.br/noticias/article.php?article_id=5795>. Acesso em: 19 jul. 2014.
- ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR., V. J.; GIOLITO, I.; ZINNER, L. B. Evaluation of the relative acid strength of cerium and calcium exchanged Y zeolite by TG and DSC. **Thermochimica Acta**, v. 223, p. 129-134, 1993.
- ARAÚJO, F. D. da S.; ARAÚJO, I. C.; COSTA, I. C. G.; DE MOURA, C. V. R.; CHAVES, M. H.; ARAÚJO, E. C. E. Study of degumming process and evaluation of oxidative stability of methyl and ethyl biodiesel of *Jatropha curcas* L. oil from three different Brazilian states. **Renewable Energy**, v. 71, p. 495-501, 2014.
- ASOMANING, J.; MUSSONE, P.; BRESSLER, D. C. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 1-7, 2014.
- BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Silica based hybrid materials obtained by the sol-gel method. **Química Nova**, v. 32, n. 7, 2009.
- BERGMANN, J. C.; TUPINAMBA, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B.F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411-420, 2013.
- BIANCHI, O.; CASTEL, C. D.; DE OLIVEIRA, R. V. B.; BERTUOLI, P. T.; HILLIG, E. Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira Através de Termogravimetria - TGA. **Polímeros**, v. 20, p. 305-400, 2010.
- BILLAUD, F.; MINH, A. K. T.; LOZANO, P.; PIOCH, D. Catalytic cracking of octanoic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, p. 605-616, 2001.

BIRADAR, C. H.; SUBRAMANIAN, K. A.; DASTIDAR, M. G. Production and fuel quality upgradation of pyrolytic bio-oil from *Jatropha Curcas* de-oiled seed cake. **Fuel**, v. 119, p. 81-89, 2014.

BISWAS, S.; SHARMA, D. K. Effect of Different Catalysts on the Cracking of *Jatropha* Oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 346-352, 2014.

BISWAS, S.; SHARMA, D. K. Studies on cracking of *Jatropha* oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 122-129, 2013.

BORRY, R.W.; KIM, Y. H.; HUFFSMITH, A.; REIMER, A.; IGLESIA, E. Structure and Density of Mo and Acid Sites in Mo-Exchanged H-ZSM-5 Catalysts for nonoxidative Methane Conversion. **Journal of Physics and Chemistry**, v. 103, p. 5787-5796, 1999.

BOTAS, J. A.; SERRANO, D. P.; GARCÍA, A.; DE VICENTE, J.; RAMOS, R. Catalytic conversion of rapeseed oil into raw chemicals and fuels over Ni- and Mo-modified nanocrystalline ZSM-5 zeolite. **Catalysis Today**, v. 195, p. 59-70, 2012.

BOTAS, J. A.; SERRANO, D. P.; GARCÍA, A.; RAMOS, R. Catalytic conversion of rapeseed oil for the production of raw chemicals, fuels and carbon nanotubes over Ni-modified nanocrystalline and hierarchical ZSM-5. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 205-215, 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 20 jul. 2014.

BURDET, P.; CROXALL, S. A.; MIDGLEY, P.A. Enhanced quantification for 3D SEM-EDS: Using the full set of available X-ray lines. **Ultramicroscopy**, v.148, p. 158-167, 2015.

BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 75-90, 2009.

CAOVILLA, A.; RIGO, R. T.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Estudo e caracterização da zeólita off tipo t empregando diferentes fontes de silício. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1818-1821, 2009.

CEJKA, J.; CENTI, G.; PEREZ-PARIENTE, J.; ROTH, W. J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. **Catalysis Today**, v. 179, p. 2-15, 2012.

CHANG, C. C.; WAN, S. W. China's motor fuels from tung oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 1543-1548, 1997.

CHARLES, M. B.; RYAN, N. Public policy and biofuels: the way forward? **Energy Policy**, v. 35, p. 5737-5746, 2007.

CHAUDHARY, R. G.; JUNEJA, H. D.; PAGADALA, R.; GANDHARE, N. V.; GHARPURE, M. P. Synthesis, characterization and thermal degradation behaviour of some coordination polymers by using TG-DTG and DTA techniques. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2014.

- CORMA, A.; PLANELLES, J.; SÁNCHEZ-MARÍN, J.; TOMÁS, F. The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, v.93, n. 1, p. 30-37, 1985.
- CORREIA, I. M. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAÚJO, A. S.; SOUSA, E. M. B. D. Thermal stability during pyrolysis of sunflower oil produced in the northeast of Brazil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.109, p. 967-974, 2012.
- COSTA, Maria José F. **Síntese e caracterização de materiais nanoporosos para pirólise catalítica de óleos pesados**. Dissertação de Mestrado. Rio Grande do Norte, RN: UFRN, 2008.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DEMIRBAS, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. **Applied Energy**, v. 86, p. S108-S117, 2009.
- DONG, W.; MANSOUR, A.N.; DUNN, B. Structural and electrochemical properties of amorphous and crystalline molybdenum oxide aerogels. **Solid State Ionics**, v. 144, p. 31-40, 2001.
- DRANSKI, J. A. L.; JÚNIOR, A. S. P.; STEINER, F.; ZOZ, T.; MALAVASI, U. C.; MALAVASI, M. M.; GUIMARÃES, V. F. Physiological maturity of seeds and colorimetry of fruits of *Jatropha curcas* L. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 32, n. 4, p. 158-165, 2010.
- FASSINOU, W. F.; SAKO, A.; FOFANA, A.; KOUA, K. B.; TOURE, S. Fatty acid composition as a means to estimate the high heating value (HHV) of vegetable oils and biodiesel fuels. **Energy**, v. 35, p. 4949-4954, 2010.
- FENG, H.; LI, C.; SHAN, H. In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 439-445, 2009.
- FERRARI, V. C. G. M.; AZEVEDO, M. F. P.; DAVID, L. H.; LOURENÇO, V. L. Estudo da Cinética de Cura de um Pré-impregnado de Resina Epoxídica/Fibra de Carbono pelo Método Isoconversional. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 123-128, 2014.
- FERRAZ, E.; ANDREJKOVICOVÁ, S.; VELOSA, A. L.; SILVA, A. S.; ROCHA, F. Synthetic zeolite pellets incorporated to air lime-metakaolin mortars: Mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 69, p. 243-252, 2014.
- FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Synthesis of the ZSM-5 zeolite and its structural properties after copper ion-exchange. **Cerâmica**, v. 46, p. 2-4, 2000.
- FRENCH, R.; CZERNIK, S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 25-32, 2010.
- FRÉTY, R.; DA ROCHA, M. G. C.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. M.; PADILHA, J. F.; BORGES, L. E. P.; GONZALEZ, W. A. Cracking and hydrocracking of triglycerides for renewable liquid fuels: alternative processes to transesterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 7, p. 1206-1220, 2011.

FRÉTY, R.; SANTOS, M. R.; SALES, R. F.; SILVA, A. O. S.; BARBOSA, C. B. M.; PACHECO, J. G. A. Flash Pyrolysis of Oleic Acid as a Model Compound Adsorbed on Supported Nickel Catalysts for Biofuel Production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 0, p. 1-11, 2014.

FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A.; SANTOS, M. R.; PADILHA, J. F.; AZEVEDO, A. F.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. M. Flash pyrolysis of model compounds adsorbed on catalyst surface: A method for screening catalysts for cracking of fatty molecules. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p. 56-64, 2014.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; DI MAURO, E.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HIDALGO, C. V.; ITOH, H.; HATTORI T.; NIWA, M.; MURAKAMI, Y. Measurement of the acidity of various zeolites by temperature-programmed desorption of ammonia. **Journal of Catalysis**, v. 85, n. 2, p. 362-369, 1984.

HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; MCKINNON, A. At the solid/liquid interface: FTIR/ATR - the tool of choice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.93, p. 91-114, 2001.

ICDD - The International Centre for Diffraction Data. Disponível em: <<http://www.icdd.com/>>. Acesso em: 05 dez. 2014.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. **Fuel Processing Technology**, v. 51, p. 101-125, 1997.

IEA - International Energy Agency. World Energy Outlook 2009, OECD/IEA, Paris, 2009.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physisoption data for gas/solid systems**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

JESKE, H.; SCHIRP, A.; CORNELIUS, F. Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and polypropylene in wood plastic composites (WPC). **Thermochimica Acta**, v. 543, p. 165-171, 2012.

KACHER, J.; LANDON, C.; ADAMS, B. L.; FULLWOOD, D. Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis. **Ultramicroscopy**, v.109, p. 1148-1156, 2009.

KAEPENGKROW, P.; ATONG, D.; SRICHAROENCHAIKUL, V. Catalytic upgrading of pyrolysis vapors from Jatropha wastes using alumina, zirconia and titania based catalysts. **Bioresource Technology**, v. 163, p. 262-269, 2014.

KATIKANENI, S. P. R.; ADJAYE, J. D.; IDEM, R. O.; BAKHSHI, N. N. Catalytic conversion of canola oil over potassium-impregnated HZSM-5 catalysts: C2-C4 olefin production and model reaction studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 10, p. 3332-3346, 1996.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Process Technology**, v. 88, p. 669-677, 2007.

KUBÁTOVÁ, A.; LUO, Y.; STÁVOVÁ, J.; SADRAMELI, S. M.; AULICH, T.; KOZLIAK, E.; SEAMES, W. New path in the thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil). **Fuel**, v. 90, p. 2598-2608, 2011.

KUBICKA, D.; KALUZA, L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. **Applied catalysis A: General**, v. 372, p.199-208, 2010.

LI, B.; LI, S.; LI, N.; CHEN, H.; ZHANG, W.; BAO, X.; LIN, B. Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, p. 244-253, 2006.

LI, G.; YAN, L.; ZHAO, R.; LI, F. Improving aromatic hydrocarbons yield from coal pyrolysis volatile products over HZSM-5 and Mo-modified HZSM-5. **Fuel**, v. 130, p. 154-159, 2014.

LIU, H.; LI, Y.; SHEN, W.; BAO, X.; XU, Y. Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts in the absence of oxygen: effects of silanation in HZSM-5 zeolite. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 65-73, 2004.

LIU, H.; LI, Y.; SHEN, W.; BAO, X.; XU, Y. Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts: The reactivity of MoC_x species formed from MoO_x associated and non-associated with Bronsted acid sites. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, p. 79-88, 2005.

MA, D.; SHU, Y.; BAO, X.; XU, Y. Methane dehydro-aromatization under nonoxidative conditions over Mo/HZSM-5 catalysts: EPR study of the Mo species on/in the HZSM-5 zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 189, p. 314-325, 2000.

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

MADEJOVA, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p. 1-10, 2003.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D.C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2351-2368, 2007.

MARTINS, G. B. C.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. Processos Térmicos em Óleos e Gorduras. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 16-25, 2013.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 45-48, 2007.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologias de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MOTA, S. A. P.; MANCIO, A. A.; LHAMAS, D. E. L.; DE ABREU, D. H.; DA SILVA, M. S.; DOS SANTOS, W. G.; DE CASTRO, D. A. R.; DE OLIVEIRA, R. M.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 1-11 2014.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**, IEditora, São Paulo, 2002, 300p.

MURATA, K.; LIU, Y.; INABA, M.; TAKAHARA, I. Catalytic fast pyrolysis of jatropha wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 94, p. 75-82, 2012.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**, v.11, p. 901-909, 1987.

NAVARRO, R. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 3952-3991, 2007.

NAWAR, W.W. Thermal decomposition of lipids – a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 18-21, 1969.

NGO, Y. K.; BHATIA, S. The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. **Energy**, v. 35, p. 111-119, 2010.

OLIVEIRA, T. G.; MACHADO, S. W. M.; SANTOS, S. C. G.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G. Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 610-617, 2014.

PAYRA P.; DUTTA, P.K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. U.S.A: Marcel Dekker, Inc., EUA, 2003.

PEREGO, C.; BIANCHI, D. Biomass upgrading through acid-base catalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 314-322, 2010.

PORTAL BRASIL. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2014/10/oleo-diesel-tera-7-de-biodiesel-em-sua-composicao>>. Acesso em: 03 dez. 2014.

PRADO, C. M. R.; FILHO, N. R. A. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 338-347, 2009.

QUINTERO, V. P.; ANAYA- LOPEZ, J. L.; COLMENERO, A. Z.; GARCIA, N. M.; COLIN, C. A. N.; BONILLA, J. L. S.; AGUILAR- RANGEL, M. R.; LANGARICA, H. R. G.; BUSTAMANTE, D. J. M. Molecular characterization of *Jatropha curcas* L. genetic resources from Chiapas, Mexico through AFLP markers. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p.1897- 1905, 2011.

RAELE, R.; BOAVENTURA, J. M. G.; FISCHMANN, A. A.; SARTURI, G. Scenarios for the second generation ethanol in Brazil. **Technological Forecasting & Social Change**, v. 87, p. 205-223, 2014.

RAJA, S. A.; KENNEDY, Z. R.; PILLAI, B. C.; LEE, C. L. R. Flash pyrolysis of jatropha oil cake in electrically heated fluidized bed reactor. **Energy**, v. 35, p. 2819-2823, 2010.

RAMANI, R.; SRIVASTAVA, J.; ALAM, S. Application of model-free kinetics to the thermal and thermo-oxidative degradation of poly(3-hexyl thiophene). **Thermochimica Acta**, v. 499, p. 34-39, 2010.

RAMYA, G.; SUDHAKAR, R.; JOICE, J. A. I.; RAMAKRISHNAN, R.; SIVAKUMAR, T. Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AIMCM-41/ZSM-5 composite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 433-434, p. 170-178, 2012.

RASHID, U.; ANWAR, F.; JAMIL, A.; BHATTI, H. N. Jatropha curcas seed oil as a viable source for biodiesel. **Pakistan Journal of Botany**, v. 42, p. 575-582, 2010.

SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.; CALDEIRA, V. P. S.; FARIAS, M. F.; FERNANDES, V. J.; ARAÚJO, A. S. Kinetic study and thermoxidative degradation of palm oil and biodiesel. **Thermochimica Acta**, v. 592, p. 18-22, 2014.

SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. **Fuel**, v. 86, p. 1365-1371, 2007.

SAXENA, S. K.; VISWANADHAM, N. Selective production of green gasoline by catalytic conversion of Jatropha oil. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 158-165, 2014.

SILVA, A. O. S. **Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**. Tese de Doutorado. Rio Grande do Norte, RN: UFRN, 2004.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. **Caracterização de materiais catalíticos**. Qualificação de Doutorado. São José dos Campos, SP: INPE, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., RJ, Brasil, 2007.

SKALNY, J.; BODOR, E. E; BRUNAUER, S. Investigations of a complete pore-structure analysis. III. Analysis of carbon adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.37, n. 2, p. 476-483, 1971.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SONWANE, C. G.; LUDOVICE, P. J. A note on micro- and mesopores in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 238, p. 135-137, 2005.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; TRIGUEIRO, F. E.; ZOTIN, F. M. Z. The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts. **Catalysis Today**, v. 218-219, p. 115-122, 2013.

SOUZA, M. J. B. **Beneficiamento da fração C5+ do Pólo de Guamaré a partir de reações de craqueamento catalítico sobre zeólitas ácidas**. Dissertação de Mestrado. Rio Grande do Norte, RN: UFRN, 2001.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

STATISTICAL review of world energy. London: British Petroleum, 2013. Disponível em: <<http://www.bp.com/worldenergy>>. Acesso em: 07 Jul. 2014.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 3593-3601, 2007.

TAN, P. L.; LEUNG, Y. L.; LAI, S. Y.; AU, C. T. The effect of calcination temperature on the catalytic performance of 2 wt.% Mo/HZSM-5 in methane aromatization. **Applied Catalysis A: General**, v. 228, p. 115-125, 2002.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 64, p. 95-107, 2003.

VALMALETTE, J. C.; HOURIET, R.; HOFMANN, H. Formation of N₂O during the thermal decomposition of ammonium salts (NH₄)_aM_xO_y (M = V, Cr, Mo and W). **Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 317-329, 1997.

VICHAPHUND, S.; AHT-ONG, D.; SRICHAROENCHAikul, V.; ATONG, D. Effect of crystallization temperature on the in situ valorization of physic nut (*Jatropha curcus* L.) wastes using synthetic HZSM-5 catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 1883-1890, 2014.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1-19, 2011.

WANG, W.; LIU, P.; ZHANG, M.; HU, J.; XING, F. The Pore Structure of Phosphoaluminate Cement. **Open Journal of Composite Materials**, v. 2, p. 104-112, 2012.

WECKHUYSEN, B.M., ROSYNEK, M.P., WANG, D., LUNSFORD, J.H., Conversion of methane to benzene over transition Metal Ion ZSM-5 Zeolites. **Journal of catalysis**, v.175, n. II, p. 347-351, 1998.

YIN, C.; LIU, C. Hydrodesulfurization of cracked naphtha over zeolite-supported Ni-Mo-S catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, p. 177-184, 2004.

ZANETTI, F.; MONTI, A.; BERTI, M. T. Challenges and opportunities for new industrial oilseed crops in EU-27: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 580-595, 2013.

ZIOLEK, M.; NOWAK, I.; POLTORAK, H.; LEWANDOWSKA, A.; SOBCZAK, I. The possible use of Mesoporous molecular sieves for deodorization. **Porous Materials in Environmentally Friendly Processes Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 125, p. 691-698, 1999.