

Dissertação de Mestrado

CONVERSÃO TÉRMICA E TERMOCATALÍTICA À BAIXA TEMPERATURA DO ÓLEO DE GIRASSOL PARA OBTENÇÃO DE BIOÓLEO.

Aruzza Mabel de Moraes Araújo

Natal, janeiro de 2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA – CT

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE

PETRÓLEO - PPGCEP



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CONVERSÃO TÉRMICA E TERMOCATALÍTICA À BAIXA
TEMPERATURA DO ÓLEO DE GIRASSOL PARA OBTENÇÃO DE
BIOÓLEO.**

Aruzza Mabel de Moraes Araújo

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Di Souza

Natal, RN

Janeiro de 2012

Conversão térmica e termocatalítica à baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção de bioóleo.

Aruzza Mabel de Moraes Araújo

Natal, RN

Janeiro de 2012

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Araújo, Aruzza Mabel de Moraes.

Conversão térmica e termocatalítica à baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção de bioóleo / Aruzza Mabel de Moraes Araújo. – Natal, RN, 2012.

86 f. : il.

Orientador : Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo.

Co-Orientador : Prof. Dr. Luiz Di Souza.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo.

1. Biocombustível - Dissertação. 2. Energia - Fonte alternativa – Dissertação. 3. Catalisador mesoporoso – Dissertação. 3. Bioóleo - Óleo de girassol – Dissertação.

I. Araújo, Antonio Souza de. II. Souza, Luiz Di. II.Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU 662.756.3

Conversão térmica e termocatalítica à baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção de bioóleo.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo PPGCEP, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Petróleo.

Aprovado em ____ de _____ de 2012.

Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo
Orientador – UFRN

Prof. Dr. Luiz Di Souza
Coorientador – UERN

Prof^ª. Dr^ª. Ana Catarina Fernandes Coriolano
Membro Externo – UNP

Dr. Glauber José Turolla Fernandes
Membro Externo – CTGás

ARAÚJO, Aruzza Mabel de Moraes – **Conversão térmica e termocatalítica à baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção de bioóleo**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, Brasil, 2012.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Di Souza

RESUMO

O uso dos biocombustíveis remota ao século XVIII, quando Rudolf Diesel realizou os primeiros ensaios utilizando o óleo de amendoim como combustível em um motor de ignição por compressão. Com base nesses ensaios, constatou-se a necessidade de realizar algumas transformações químicas ao óleo vegetal. Dentre essas transformações químicas, pode-se citar a transesterificação e o craqueamento. Este trabalho tem como objetivo, realizar um estudo utilizando-se o craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol, utilizando o Al-MCM-41 como catalisador. O material mesoporoso tipo Al-MCM-41 foi sintetizado hidrotermicamente e caracterizado pelos métodos de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, adsorção de nitrogênio, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica (TG/DTG). Ainda foi realizado o estudo do comportamento termogravimétrico do óleo de girassol sobre o catalisador mesoporoso citado. Com base nas curvas integrais das análises termogravimétricas e o método cinético de Vyazovkin, foram estimados a energia de ativação, a conversão e a degradação do óleo em função da temperatura. O material mesoporoso Al-MCM-41 apresentou formação hexagonal unidimensional. O estudo do comportamento cinético do óleo de girassol com o catalisador mostrou uma menor energia de ativação frente à energia de ativação do óleo de girassol puro. Na pirólise térmica e termocatalítica do óleo de girassol foram obtidas duas frações líquidas. A primeira fração obtida foi denominada de bioóleo e a segunda fração obtida foi denominada de fração ácida. A fração ácida coletada tanto na pirólise térmica como na termocatalítica apresentou índice de acidez muito elevado, razão pela qual foi denominada fração ácida. A primeira fração coletada foi denominada de bioóleo porque apresentou resultados na faixa semelhante ao diesel de petróleo.

Palavras-Chaves: Al-MCM-41. Pirólise térmica. Pirólise termocatalítica.

ABSTRACT

The use of biofuels remotes to the eighteenth century, when Rudolf Diesel made the first trials using peanut oil as fuel in a compression ignition engine. Based on these trials, there was the need for some chemical change to vegetable oil. Among these chemical transformations, we can mention the cracking and transesterification. This work aims at conducting a study using the thermocatalytic and thermal cracking of sunflower oil, using the Al-MCM-41 catalyst. The material type mesoporous Al-MCM-41 was synthesized and characterized by Hydrothermal methods of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption, absorption spectroscopy in the infrared and thermal gravimetric analysis (TG / DTG). The study was conducted on the thermogravimetric behavior of sunflower oil on the mesoporous catalyst cited. Activation energy, conversion, and oil degradation as a function of temperature were estimated based on the integral curves of thermogravimetric analysis and the kinetic method of Vyazovkin. The mesoporous material Al-MCM-41 showed one-dimensional hexagonal formation. The study of the kinetic behavior of sunflower oil with the catalyst showed a lower activation energy against the activation energy of pure sunflower oil. Two liquid fractions of sunflower oil were obtained, both in thermal and thermocatalytic pyrolysis. The first fraction obtained was called bio-oil and the second fraction obtained was called acid fraction. The acid fraction collected, in thermal and thermocatalytic pyrolysis, showed very high level of acidity, which is why it was called acid fraction. The first fraction was collected bio-called because it presented results in the range similar to petroleum diesel.

Keywords: Al-MCM-41. Thermal pyrolysis. Thermocatalytic pyrolysis

A meu avô João Ferreira de Moraes pelo incentivo na minha vida profissional.

Aos meus pais, bases da minha educação, que semearam e cuidaram com atenção e carinho meu crescimento pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me amparar nos momentos difíceis, dar-me força interior para superar as dificuldades, mostrar o caminho nas horas incertas e suprir-me em todas as minhas necessidades.

Aos meus pais, Arildécia Maria de Moraes Araújo e Ludgero Araújo Filho, pelo amor e compreensão nos momentos difíceis, por estarem sempre presentes, mesmo quando ausentes.

A minha família pelo carinho, paciência e incentivo.

Ao meu namorado, Adson Alexandre, pela compreensão, estímulo, carinho e incentivo para a concretização deste sonho.

Ao Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo, orientador desta dissertação, por todo empenho, sabedoria, compreensão e sugestões que fizeram com que concluíssemos este trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Di Souza, agradeço pela coorientação, pela amizade, pelo exemplo a ser seguido. Poucos são brilhantes e inspiradores, esse é um diferencial que não vou deixar de seguir.

A Profa. Dra. Juraci Diniz, pela compreensão, dedicação, confiança e todos os ensinamentos transmitidos.

A Regineide, pela amizade e o auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

A, Adriana, Aline, Amanda, Ana Adalgisa, Beatriz, Ana Cláudia, Anne Gabriella, Cícero, Edjane, Ernesto, Iria, João Paulo, Júlio, Jussyara, Késia, Larissa, Letícia, Lidiane, Luzia Patrícia, Marcela, Marcílio, Maria Beatriz, Maria Costa, Mirna, Rennê, Taísa, Vinícius que fazem parte do Laboratório de Catálise e Petroquímica pelos bons momentos de convivência e amizade.

Aos amigos Edson, Anderson, Rodolfo e Camila pela amizade e pelos conselhos dados nas horas de desespero.

Aos alunos da UERN, pela realização das análises solicitadas.

A UFPE, pela realização das análises solicitadas.

Ao Laboratório Institucional de Raio X da UFRN, pelas análises realizadas.

Ao Prof. Marcos Villethi, pelas análises realizadas.

A Maria, pela compreensão e por sempre estar disposta a ajudar-me.

A todos que fazem o Programa de Recursos Humanos nº 14 (PRH-14), pela colaboração e incentivo para a conclusão deste trabalho.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e a Petrobras pela bolsa concedida.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia do Petróleo da UFRN, por nos oferecer infraestrutura e pela oportunidade de ampliação do conhecimento.

A todos aqueles que contribuíram, de forma direta ou indiretamente, para a realização desse estudo.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	1
1.1.1	Objetivo geral	2
1.1.2	Objetivos específicos	2
2	Aspectos teóricos	4
2.1	Breve estudo sobre o girassol	4
2.1.1	Óleo de girassol	5
2.2	Uso de óleos vegetais como combustíveis	6
2.3	Transesterificação	7
2.4	Tecnologia da pirólise	8
2.4.1	Tipos de reatores usados para pirólise.....	9
2.5	Craqueamento de óleos e gorduras	10
2.5.1	Craqueamento térmico	10
2.5.2	Craqueamento termocatalítico	12
2.6	Catalisadores	13
2.7	Peneiras moleculares	14
2.7.1	Mecanismo de síntese do MCM-41.....	16
2.7.2	Fatores que influenciam na síntese do MCM-41.....	18
2.7.3	Incorporação do alumínio ao catalisador mesoporoso MCM-41	20
2.7.4	Importância da acidez superficial	21
2.8	Técnicas utilizadas	22
2.8.1	Difração de raios-X	22
2.8.2	Microscopia eletrônica de varredura	25
2.8.3	Adsorção de nitrogênio.....	26
2.8.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	28
2.8.5	Análise térmica.....	29
2.8.6	Cromatografia gasosa.....	31
3	Estado da arte.....	35
3.1	Pirólise de biomassa	35
3.2	Catálise.....	37
3.3	Análise térmica.....	38

4	 Materiais e métodos	41
4.1	Síntese do catalisador	41
4.2	Análise térmica	43
4.3	Calcinação do catalisador	44
4.4	Caracterização do catalisador obtido.....	45
4.4.1	Difração de raios-X	45
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura	46
4.4.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	47
4.4.4	Adsorção de nitrogênio	48
4.5	Processo de pirólise	49
4.5.1	Reator utilizado para pirólise do óleo de girassol	49
4.5.2	Processo de pirólise do óleo de girassol.....	49
4.5.3	Processo térmico.....	50
4.5.4	Processo termocatalítico	51
4.6	Caracterização das fases líquidas obtidas no craqueamento	51
4.6.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	52
4.6.2	Índice de acidez	52
4.6.3	Cromatografia gasosa	53
5	 Resultados e discussões.....	56
5.1	Caracterização físico-química do catalisador	56
5.1.1	Difração de raios-X	56
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	57
5.1.3	Adsorção de nitrogênio.....	58
5.1.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	59
5.1.5	Análise térmica	61
5.1.5.1	Remoção do direcionador	61
5.1.5.2	Comportamento cinético do óleo de girassol sobre Al-MCM-41	62
5.2	Pirólise térmica e termocatalítica do óleo de girassol.....	65
5.2.1	Influência de parâmetros no processo de pirólise térmica.....	65
5.2.1.1	Temperatura da pirólise	66
5.2.1.2	Influência da taxa de aquecimento.....	66
5.2.1.3	Influência do tempo de permanência.....	66
5.2.1.4	Influência do gás de arraste.....	67
5.2.2	Influência de parâmetros no processo de pirólise termocatalítica	67

5.2.2.1	Temperatura da pirólise.....	67
5.2.2.2	Influência da taxa de aquecimento.....	68
5.2.2.3	Influência do tempo de permanência.....	68
5.2.2.4	Influência do fluxo de gás de arraste	69
5.2.2.5	Influência da porcentagem de catalisador.....	69
5.2.3	Temperatura de formação de produtos	69
5.2.4	Rendimentos e produtos obtidos.....	70
5.3	Identificação e caracterização das frações líquidas obtidas.....	70
5.3.1	Espectroscopia de absorção na região de infravermelho	71
5.3.2	Índice de acidez	72
5.3.3	Cromatografia gasosa	72
6	Conclusões	76
	Recomendações	77
	Referências bibliográficas	1

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

Figura 2.1 - (a) Flor de girassol; (b) Semente de girassol	5
--	---

Figura 2.2 – Combustíveis líquidos obtidos a partir de triacilglicerídeos pelas reações de: (I) craqueamento e (II) transesterificação.....	7
Figura 2.3 - Fluxograma do processo produtivo de biodiesel.	8
Figura 2.4 - Mecanismo da beta eliminação (A) Triglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno e (D) Acroleína.....	10
Figura 2.5 - Reação global para o craqueamento primário.....	11
Figura 2.6 – Desoxigenação de ácidos carboxílicos. (A) Descarboxilação e (B) Descarboxilação.....	12
Figura 2.7 – Representação esquemática do processo de descarboxilação.	12
Figura 2.8 - Direcionadores de estrutura: a) alquil amônio quaternário para materiais microporosos e b) cetiltrimetil amônio para materiais mesoporosos.	15
Figura 2.9 - Materiais mesoporosos da família M41S.	16
Figura 2.10 - Mecanismo de formação da estrutura hexagonal do MCM-41.....	17
Figura 2.11 - Mecanismo de formação do MCM-41.....	18
Figura 2.12 - Representação das estruturas: (A) neutra, para o MCM-41 e (B) após a introdução do alumínio, Al-MCM-41.	20
Figura 2.13 – Esquema representativo para formulação da Lei de Bragg.....	24
Figura 2.14 – Esquema representativo da estrutura hexagonal do MCM-41.....	25
Figura 2.15 – Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.	27
Figura 2.16 – Histereses de adsorção de nitrogênio segundo a IUPAC.....	28
Figura 2.17 – Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: a) dinâmico; b) isotérmico e c) quase-isotérmico	30
Figura 4.1 – Esquema da síntese do Al-MCM-41.....	42

Figura 4.2 – a) Forno com as autoclaves utilizadas para a síntese do Al-MCM-41; b) Autoclave de teflon utilizada na síntese do material mesoporo.	43
Figura 4.3 - Termobalança utilizada na análise termogravimétrica.	44
Figura 4.4 - Sistema de calcinação para a remoção do direcionador estrutural do Al-MCM-41.	44
Figura 4.5 - Difratômetro de raios-X usado na medida.	46
Figura 4.6 - Microscópio eletrônico de varredura usado na análise.	47
Figura 4.7 - Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.	48
Figura 4.8 - Equipamento utilizado para a análise das propriedades texturais do Al-MCM-41.	48
Figura 4.9 - Sistema de pirólise do óleo de girassol usado neste trabalho.	50
Figura 4.10 - Sistema usado na coleta das frações 1 e 2.	51
Figura 5.1 – Difratograma de raios-X do material Al-MCM-41	56
Figura 5.2 – Microscopia eletrônica de varredura para o material mesoporoso Al-MCM-41 calcinado.	57
Figura 5.3 - Isotermas de adsorção/ dessorção de Nitrogênio a 77 K da amostra Al-MCM-41 calcinada.	58
Figura 5.4 - Espectro de infravermelho para o direcionador (a); Al-MCM-41 não calcinado (b) e calcinado (c).	60
Figura 5.5 - Curvas TG e DTG da amostra AlMCM-41 com razão Si/Al = 50 não calcinada obtida a 10°C min ⁻¹	61
Figura 5.6 - (a) Curvas de TG do óleo de girassol, (b) óleo/AlMCM-41 com diferentes razões de aquecimento β_i ($i = 5; 10$ e 20 °C min ⁻¹).	63
Figura 5.7 - (a) Conversão do óleo de girassol, (b) óleo/AlMCM-41 em função da temperatura com diferentes razões de aquecimento α_i ($i = 5; 10$ e 20 °C min ⁻¹).	64

Figura 5.8 - Energia de Ativação do (a) óleo/Al-MCM-41 e (b) óleo de girassol. 65

Figura 5.9 – Espectros de absorção na região do infravermelho do (a) óleo de girassol, (b) bioóleo sem catalisador, (c) bioóleo/Al-MCM-41, (d) fração ácida sem catalisador e (e) fração ácida/Al-MCM-41. 71

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

Tabela 2.1 - Teor percentual médio de ácidos graxos presentes em diferentes óleos vegetais ..6

CAPÍTULO V

Tabela 5.1 - Propriedades texturais da amostras Al-MCM-41calcinação..... 59

Tabela 5.2 - Identificação das faixas de temperatura e perdas de massa para o Al-MCM-41 não calcinado. 62

Tabela 5.3 - Faixas de temperaturas da pirólise do óleo/AlMCM-41 e óleo de girassol de acordo com as curvas TG. 63

Tabela 5.4 - Rendimento baseado na massa dos produtos das pirólises..... 70

Tabela 5.5 – Índice de acidez dos líquidos orgânicos das pirólises térmica e termocatalítica. 72

Tabela 5.6 – Porcentagens dos produtos obtidos das pirólises térmicas e termocatalítica através da cromatografia gasosa. 73

NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

a_0

Parâmetro de rede

Al-MCM-41	Catalisador mesoporoso da família M41S, com alumínio impregnado em sua estrutura.
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	<i>American Oil Chemical Society</i>
ASTM	<i>American Standards Technical Methods</i>
BET	Equação Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Equação Barret, Joinet e Halenda
CG	Cromatografia Gasosa
CG-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
d(100)	Distância interplanar entre os planos (100)
Dp	Diâmetro de poros
DRX	Difração de raios-X
DTG	Diferencial termogravimetria
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
F1	Bioóleo, produto da pirólise térmica.
F1/Al-MCMC-41	Bioóleo, produto da pirólise termocatalítica.
F2	Fase ácida, produto da pirólise térmica.
F2/Al-MCM-41	Fase ácida, produto da pirólise termocatalítica.
F3	Fase gasosa.
F4	Fase sólida.
FAO	Food and Agriculture Organization
FTIR	Fourier Transformer Infrared Spectroscopy – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - União Internacional da Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SBET	Área superficial do sólido calculada pela equação

TG	BET Termogravimetria
USDA	United States Department of Agriculture
Vp	Volume de poros
Wt	Espessura da parede de sílica

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1 Introdução

A exploração e produção (E&P) de petróleo e gás no ambiente marítimo é uma atividade secular que vem se desenvolvendo tecnologicamente visando à exploração de reservas em águas profundas. É uma atividade considerada de extrema importância para o setor econômico, porque a matriz energética da economia mundial depende, em grande parte das reservas de petróleo e gás.

Entretanto, apesar do destaque no cenário econômico brasileiro, a atividade de E&P é considerada potencialmente causadora de impacto ambiental como qualquer outra atividade industrial, tanto em suas etapas de exploração quanto de produção, por gerar emissões atmosféricas, efluentes líquidos e resíduos sólidos de vários tipos, desde lixo comum, proveniente das ações diárias dos trabalhadores, até resíduos perigosos de perfuração e produção.

O uso de óleos vegetais remota ao século XVIII quando Rudolph Christian Karl Diesel, inventor do motor a diesel, utilizou em seus ensaios petróleo e óleo de amendoim como combustível (Suarez, 2005).

O estudo do uso de biomassa, como fonte alternativa de energia, foi intensificado depois da segunda metade do século XX em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo, impulsionado pela crise do petróleo, aliado ao aumento da demanda por combustíveis e à conscientização ambiental. Tais fatores vêm incentivando pesquisas para o desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para talvez, promover um possível desenvolvimento econômico-social de regiões isoladas no Brasil.

Os principais componentes de óleos e gorduras são os ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados como glicerol nas formas de mono, di ou triacilglicerídeos. Também podem ser encontrados fosfatídeos, e outros compostos em menor quantidade, como esteróis, ceras, antioxidantes, vitaminas entre outros.

Utilizando-se óleo vegetal como matéria-prima, pode-se seguir algumas rotas para obtenção de biocombustíveis como principais pode-se citar a transesterificação e o craqueamento (pirólise) térmico e/ou termocatalítico.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar o material mesoporoso, tipo Al-MCM-41 com razão silício/alumínio igual a 50, bem como caracterizar e analisar as frações líquidas orgânicas obtidas a partir do craqueamento (pirólise) térmico e termocatalítico do óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.).

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar hidrotermicamente o catalisador mesoporoso Al-MCM-41 com razão molar silício/alumínio igual a 50;
- Caracterizar o catalisador obtido por: difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de nitrogênio (BET), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e análise térmica (TG/DTG);
- Analisar, avaliar e escolher as melhores condições para realizar o craqueamento (pirólise) térmico e termocatalítico do óleo de girassol através da análise térmica;
- Observar a influência dos parâmetros temperatura, rampa de aquecimento, tempo de permanência e fluxo do gás de arraste (nitrogênio) no rendimento dos produtos líquidos obtidos;
- Realizar craqueamento (pirólise) térmico e termocatalítico em um reator de alimentação em batelada;
- Avaliar a atividade catalítica do Al-MCM-41;
- Caracterizar as frações líquidas orgânicas por índice de acidez, poder calorífico, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier e por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa.

CAPÍTULO II – ASPECTOS TEÓRICOS

2 Aspectos teóricos

Neste capítulo serão abordados alguns conceitos para um melhor esclarecimento e entendimento do trabalho desenvolvido.

2.1 Breve estudo sobre o girassol

O girassol (Figura 2.1) (*Helianthes annus L.*), planta da família *Compositae* é nativo da América do Norte e até o século XVII, foi cultivado como planta ornamental e medicinal. No século XVIII foi selecionado na Rússia, como planta produtora de óleo, mas só ganhou importância econômica após a Segunda Guerra Mundial (Aguiar, 2001).

O gênero girassol deriva do grego *hélios*, que significa sol e de *anthus* que significa flor, ou seja, é a ‘‘flor do sol’’.

Atualmente, o girassol é cultivado em todos os continentes, em áreas que atingem aproximadamente 18 milhões de hectares, destacando-se como a quarta oleaginosa em produção de grãos e a quinta em área cultivada no mundo (Embrapa).

O girassol é uma cultura que se adapta a diferentes condições climáticas. A baixa sensibilidade fotoperiódica da planta permite que, no Brasil, o seu cultivo possa ser realizado durante o ano todo, em todas as regiões produtoras de grãos. Em função das condições híbridas e da temperatura característica de cada região, pode ser cultivado como primeira cultura, aproveitando o início das chuvas (inverno-primavera), ou como segunda cultura (verão-outono), aproveitando o final das chuvas (Leite et al., 2007).

De acordo com a utilização, há dois tipos de sementes de girassóis: as oleosas e as não-oleosas. As sementes não-oleosas são maiores, pretas, com listas e apresentam casca facilmente removível que constitui 40-45% do peso da semente, têm de 25-30% de óleo e representam somente 5% dos genótipos de girassol (Vieira, 2005). As sementes oleosas são menores, com pericarpo bem aderido, representando 20-30% do peso das sementes. São economicamente mais importantes, e a partir delas, são produzidos farelo de girassol e seus derivados, após a extração do óleo.



Figura 2.1 - (a) Flor de girassol; (b) Semente de girassol

2.1.1 Óleo de girassol

Segundo a resolução da ANVISA nº 482, de 23 de setembro de 1999, o óleo de girassol é definido como óleo comestível obtido de semente de *Helianthus annuus L.* através de processos tecnológicos adequados sendo classificado como:

- Refinado – Óleo obtido pelos processos de extração e refino;
- Semi-refinado – Óleo obtido pelos processos de extração e neutralização;
- Bruto – Óleo obtido pelo processo de extração;
- Virgem – Óleo obtido por processo de prensagem a frio e que não tenha sido submetido a outro tratamento que não a lavagem, decantação, centrifugação e filtração.

A semente de girassol possui cerca de 24% de proteínas e 47% de matéria graxa em sua composição. A porcentagem dos ácidos linoléico e oléico é aproximadamente 90% do total dos ácidos graxos presentes no óleo de girassol. As modificações da qualidade do óleo podem ser feitas através da alteração na proporção relativa desses ácidos graxos. Há relação inversa entre eles, sendo fortemente influenciada pelas condições ambientais, em especial a temperatura durante o desenvolvimento das sementes. Em temperaturas elevadas, ocorre aumento nos níveis de ácido oléico e diminuição nos níveis de ácido linoléico (Oliveira & Vieira, 2004).

A qualidade de um óleo é dada pela sua composição de ácidos graxos. Dependendo da sua composição, o óleo será utilizado de diferentes maneiras pela indústria. Os óleos para frituras, por exemplo, devem possuir alto grau de estabilidade oxidativa em temperaturas elevadas. Estes devem apresentar em sua composição, elevado teor de ácido oléico, ou devem sofrer um processo de hidrogenação após a etapa de refino. Na indústria, por exemplo, para a

produção de margarina tipo “*soft*”, utiliza-se óleos vegetais com alto grau de insaturação, ou seja, óleos que apresentam em sua composição um elevado teor percentual de ácido linoléico.

Dentre os óleos vegetais, o óleo de girassol destaca-se por suas excelentes características físico-químicas e nutricionais. Possui alta relação de ácidos graxos poliinsaturados/saturados (65,3 %/11,6 %, em média), sendo que o teor de poliinsaturados é constituído, em sua quase totalidade, pelo ácido linoléico (65 %, em média) (Embrapa). De acordo com a Tabela 2.1, pode-se observar que dentre os óleos vegetais comestíveis, o óleo de girassol é o que apresenta o maior percentual de ácidos graxos poliinsaturados, principalmente o ácido linoléico.

Tabela 2.1 - Teor percentual médio de ácidos graxos presentes em diferentes óleos vegetais.

Oleaginosas	Principais ácidos graxos componentes (%)				
	(C12:0)	(C18:0)	(C18:2)	(C18:3)	(C22:1)
Algodão		13,7	56,5	0,1	
Amendoim		40,7	33,9	0,1	
Canola		60,3	20,1	9,5	0,7
Girassol		23,1	65,1	0,2	
Oliva		64,0	15,9	0,1	
Palma	44,7	17,1	2,9	0,1	
Soja		24,8	52,4	7,7	

Fonte: Oliveira & Vieira (2004)

Além da fração saponificável de um óleo (ácido linoléico, ácido oleico e outros.), existem compostos (fração insaponificável) presentes em pequenas quantidades, que também são importantes do ponto de vista da qualidade e estabilidade dos óleos vegetais. Dentre esses, destacam-se os tocoferóis ou vitamina E, os esteróis, os fosfolípídeos (lecitinas) e os β -carotenos que aumentam a estabilidade dos óleos à luz. O óleo de girassol possui maior estabilidade em relação ao óleo de soja quando exposto a luz, devido ao seu maior conteúdo em β -carotenos (Oliveira & Vieira, 2004).

2.2 Uso de óleos vegetais como combustíveis

Em 1885, aproximadamente 25 anos após a descoberta do petróleo, Rudolf Diesel construiu o motor de ignição por compressão, que mais tarde foi denominado motor diesel, em sua homenagem, funcionando com óleo de amendoim. Contudo, o petróleo foi preferido como energia pela sua abundância e baixo preço na época. O uso de óleos vegetais como combustível ficou então restrito a situação de emergência, como durante a 1ª e a 2ª Guerra Mundial. (Ma E Hanna, 1999).

O uso direto de óleos vegetais ou misturas de óleos é considerado inviável, tanto para motores de injeção direta, quanto indireta, movido a diesel. Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas como: carbonização na câmara de injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter e contaminação do óleo lubrificante.

A eficiência de motores que utilizam óleos vegetais quando comparados com os que usam óleo diesel, também são relativamente díspares, mostrando que o rendimento energético para o óleo vegetal é menor que o diesel fóssil (Santos, 2007). Por não ser possível sua utilização direta como combustível é necessário que o óleo vegetal passe por processos de transformação como transesterificação e craqueamento conforme ilustrado na Figura 2.2.

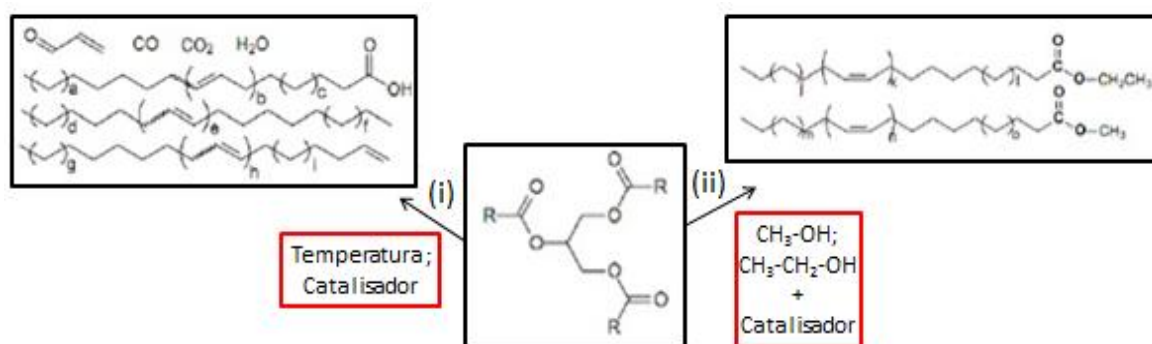


Figura 2.2 – Combustíveis líquidos obtidos a partir de triacilglicerídeos pelas reações de: (I) craqueamento e (II) transesterificação.

Fonte: Santos (2007).

2.3 Transesterificação

O processo de transesterificação consiste na transformação de um óleo ou gordura em produtos químicos conhecidos por monoésteres de cadeia longa, que popularmente são chamados de biodiesel. Esta transformação química envolve a reação de um óleo ou gordura com um álcool na presença de um catalisador.

O biodiesel tem como principal vantagem o fato de apresentar propriedades próximas daquelas do diesel de petróleo. Porém apresenta duas desvantagens: (a) viscosidade um pouco acima do diesel convencional, sendo necessários pequenos ajustes nos motores; e (b) solidificação a temperaturas ligeiramente superiores a 0 °C, limitando assim seu uso puro em regiões de clima frio. A Figura 2.3 apresenta um fluxograma das etapas do processo de transesterificação.

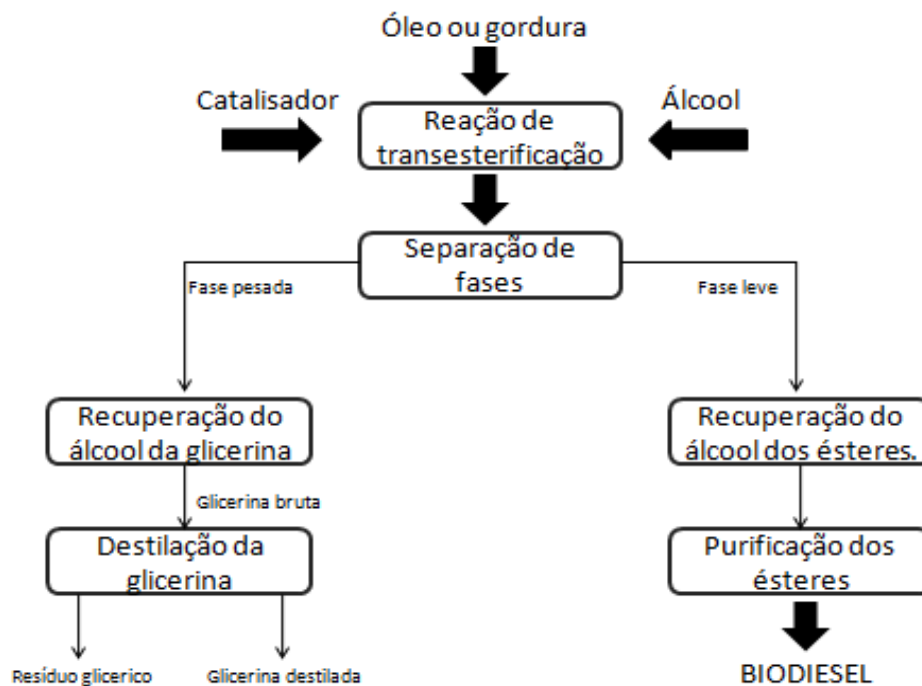


Figura 2.3 - Fluxograma do processo produtivo de biodiesel.

2.4 Tecnologia da pirólise

Para reação da pirólise, alguns fatores influenciam no rendimento dos produtos obtidos como; a taxa de alimentação, o modo do aquecimento e de transferência de calor durante o processo de pirólise.

2.4.1 Tipos de reatores usados para pirólise

A escolha do reator é um fator importante nos processos químicos que acontecem. Os tipos de reatores devem adequar-se ao tipo de escala, seja em bancada, piloto ou industrial.

Os reatores podem ser classificados, de maneira geral, em:

- Reator de sistema em batelada;
- Reator de sistema contínuo.

Sistema em batelada: o reator é carregado com uma quantidade determinada de biomassa. A pirólise é efetuada e os produtos são removidos. O tempo de permanência dos vapores das reações está diretamente ligado à vazão do gás de arraste que passa pelo sistema. A operação em batelada também é chamada de descontínua porque as condições variam e o regime é transiente, ou não permanente. Este sistema é utilizado para pequenas quantidades de biomassa (Diniz, 2005).

Sistema contínuo: neste reator, a biomassa flui e os produtos saem continuamente, sendo que os reagentes (biomassa) e produtos deslocam-se juntos. As condições operacionais do sistema não variam; o regime é permanente (Diniz, 2005).

Os reatores, tanto o do sistema em batelada como o de sistema contínuo, podem apresentar leito fixo ou fluidizado.

Reator de leito fixo: o leito pode ser suportado por grelha, enquanto ocorre o aquecimento controlado do sistema. O gás de arraste atravessa o compartimento onde se encontra a biomassa, levando os produtos para fora do leito de reação. É um reator simples, mais adequado a pequenas unidades, inclui secagem, granulação, aquecimento e resfriamento. O fluxo do gás de arraste determina o tempo de permanência dos vapores na zona aquecida (Diniz, 2005).

Reator de leito fluidizado: após a secagem, a biomassa, de granulometria controlada, é aquecida a altas temperaturas, na ausência de ar, partículas são suspensas em fluxo de gases em turbulência (fluidizado) e os produtos são coletados sob resfriamento (McCallister, 1997). A boa mistura de sólidos conduz a uma eficiente transferência de calor, uniformidade de temperatura e facilidade de controle de processo. Este tipo de leito é mais utilizado em sistema contínuo, embora também possa ser usado em batelada (Diniz, 2005).

2.5 Craqueamento de óleos e gorduras

A reação de craqueamento de triacilglicerídeos conforme Figura 2.4, consiste no processo de quebra das cadeias carbônicas de triésteres de origem animal ou vegetal pelo aumento da temperatura do sistema, resultando em uma mistura de compostos constituída, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares (Ma & Hanna, 1999), com propriedades muito semelhantes as do diesel de petróleo, que pode ser usada diretamente em motores convencionais do ciclo diesel (Suarez, 2005).

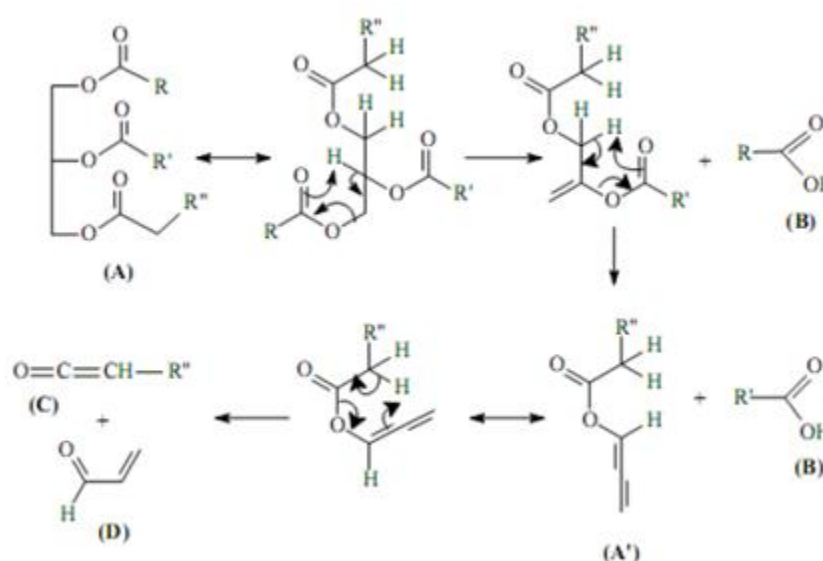


Figura 2.4 - Mecanismo da beta eliminação (A) Triglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno e (D) Acroleína.

Fonte: Rodrigues (2007)

No estudo do craqueamento de óleos e gorduras, distinguem-se dois processos baseados no mesmo princípio, mas com características e objetivos diferentes: o craqueamento térmico e o craqueamento catalítico que serão discutidos a seguir.

2.5.1 Craqueamento térmico

O craqueamento térmico caracteriza-se pela pirólise de óleos ou gorduras, realizadas na ausência de catalisador. Nesse processo, o efeito da temperatura é o único fator responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes inicialmente. Estudos detalhados desse processo revelam sua ocorrência em duas etapas distintas (Chang & Wan, 1947). A primeira etapa, caracterizada pela formação de espécies ácidas, pode ser chamada de craqueamento primário; a segunda etapa caracterizada pela degradação dos ácidos produzidos da primeira etapa recebe o nome de craqueamento secundário (Quirino, 2006).

O craqueamento primário corresponde, principalmente, à formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicerídica e o restante da cadeia do óleo ou gordura. Na segunda etapa, chamada craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação do produto formado no craqueamento primário (Chang & Wan, 1947). A reação global do craqueamento primário está ilustrada na Figura 2.5.

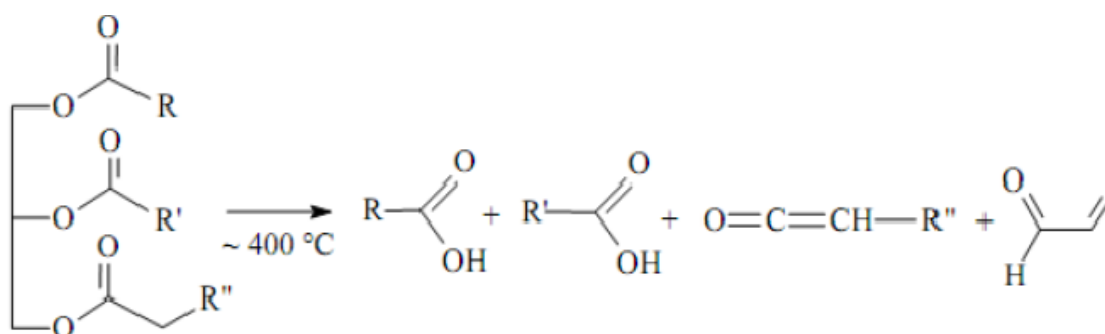


Figura 2.5 - Reação global para o craqueamento primário.

Fonte: Rodrigues (2007)

As principais reações propostas para a transformação dos ácidos carboxílicos são a descarboxilação e a descarbonilação, reações que compõem o chamado craqueamento secundário. Na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono. Na descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono. A Figura 2.6 ilustra as reações de descarbonilação e descarboxilação em (A) e (B), respectivamente. Na Figura 2.7 é possível verificar o mecanismo da descarboxilação.

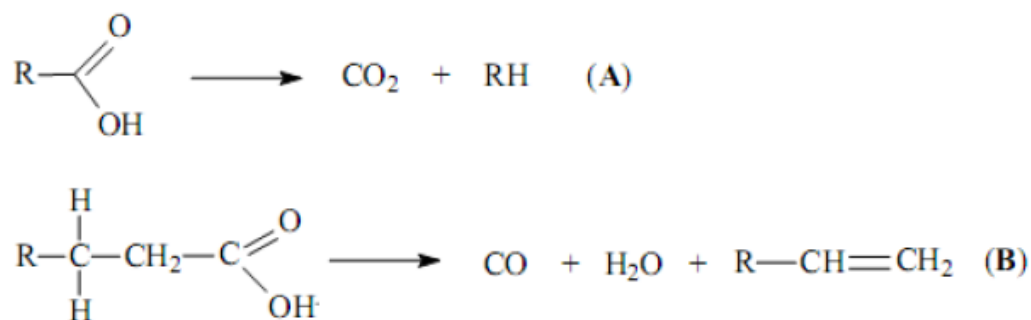


Figura 2.6 – Desoxigenação de ácidos carboxílicos. (A) Descarboxilação e (B) Descarboxilação.

Fonte: Rodrigues (2007)

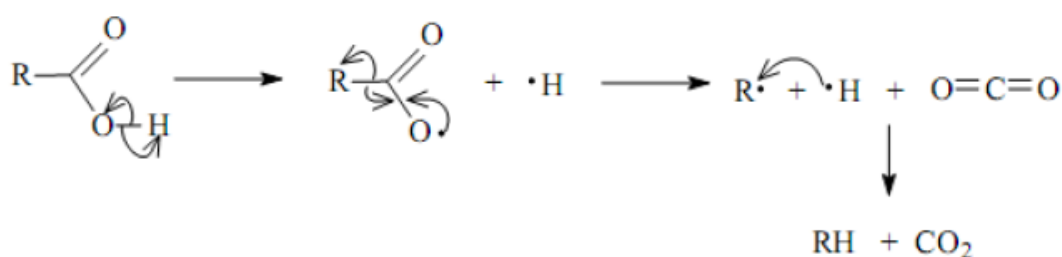


Figura 2.7 – Representação esquemática do processo de descarboxilação.

Fonte: Rodrigues (2007)

Como desvantagem esse processo apresenta formação de compostos oxigenados tornando o produto ácido, o que pode provocar danos no motor. Quando a ação dos produtos da pirólise é realizada na presença de catalisadores heterogêneos, a desoxigenação é mais acentuada.

2.5.2 Craqueamento termocatalítico

A utilização de catalisadores nos processos de craqueamento para a obtenção de biocombustíveis a partir de óleos e gorduras pode resultar em otimização no tempo da reação e também induzir os reagentes a formação de maiores alíquotas dos produtos desejados, pela formação de novos intermediários e pela seletividade química inerente a cada tipo de catalisador (Santos, 2007). O grau de acidez, a porosidade do material e outros fatores contribuem para a seletividade dos catalisadores, a qual é verificada por análises químicas dos produtos de craqueamento (Vonghia et al., 1995).

2.6 Catalisadores

A catálise iniciou em 1836, quando Berzelius observou que pequenas quantidades de uma substância externa poderiam afetar o curso das reações químicas, e através dessa observação foi criado o termo "Catálise". Em 1894, Oswald expandiu a explicação de Berzelius, ao afirmar que catalisadores são substâncias que permitem que as transformações de matérias-primas num determinado processo químico sejam mais rápidas, afirmando, com base nesse contexto, que o catalisador aumenta a velocidade das reações químicas sem serem consumidos no processo. Desde então, os catalisadores vem tendo uma importância econômica indiscutível (Costa, 2006).

A catálise pode ser homogênea, heterogênea ou enzimática. Na catálise homogênea, o catalisador e as moléculas dos reagentes estão na mesma fase, geralmente na fase líquida, sendo que o catalisador se dissolve no meio reacional formando um reativo intermediário que se rompe. Podem-se citar como exemplos de catalisadores utilizados na catálise homogênea, as soluções de complexos de metais de transição, as soluções ácidas e as soluções de bases inorgânicas.

Os catalisadores homogêneos apresentam diversas desvantagens na sua utilização, tais como:

- Dificuldade na separação e recuperação do catalisador, o que conseqüentemente, ocasiona dificuldades no reuso do mesmo em grandes proporções;
- A auto-oxidação causada pelos choques que ocorrem entre as moléculas quando estão em solução;
- Formação de dímeros inativos, que também diminuem o desempenho catalítico dessas espécies em solução (Costa, 2006).

Na catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes. Neste caso, o catalisador usualmente é um sólido e a reação acontece nos sítios ativos da superfície do catalisador, ou seja, os gases ou líquidos são adsorvidos na superfície do catalisador, formando ligações fracas com os átomos metálicos. Como exemplos de catalisadores heterogêneos têm-se os óxidos de metais de transição, zeólitas e o MCM-41. Os catalisadores podem ser mássicos ou suportados. Um catalisador mássico é constituído basicamente da fase ativa, já um catalisador suportado, além da fase ativa, contém um suporte. A maioria dos

catalisadores industriais tem na sua composição, constituintes em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade, que são chamadas de promotores (Guisnet & Ribeiro, 2004).

O suporte tem como função mecânica servir de base ou estrutura para o componente catalítico, produzir maior área exposta para o agente ativo e, portanto, proporcionar maior atividade catalítica. O suporte também tem a função de aumentar a estabilidade, mantendo os cristais do material ativo longe uns dos outros, evitando assim a sua sinterização, e consequentemente a perda da atividade; o suporte pode complexar quimicamente com a massa ativa, obtendo-se maior atividade por unidade de área. Em alguns casos, o suporte, devido à sua grande superfície, adsorve preferencialmente ‘venenos’ que poderiam desativar o constituinte ativo do catalisador (Ciola, 1981).

Para catálise enzimática, é necessário o conhecimento pleno do funcionamento das enzimas. A enzima é uma proteína que acelera ou inibe uma reação química e são os catalisadores mais específicos da natureza. As reações enzimáticas são extremamente rápidas e estereoespecíficas, e ocorrem geralmente sob condições ideais de pH, temperatura e pressão (Martendal, 2004).

2.7 Peneiras moleculares

O conceito de peneiras moleculares foi criado por McBain, em 1932. Esse conceito define as peneiras moleculares como sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas, cujo tamanho permite sua entrada nos canais. A zeólita é uma peneira molecular microporosa, com diâmetro de poros de até 8 Å. A sua estrutura é constituída por aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. Apesar das zeólitas assumirem a posição de catalisadores mais importantes na indústria química, a necessidade de materiais com diâmetros maiores e que apresentassem propriedades de peneiras moleculares, levou pesquisadores da Mobil Oil Corporation a descobrirem, em 1992, a família dos silicatos e aluminossilicatos mesoporosos M41S (Beck et al., 1992). Esses materiais apresentam como principais características, os seus sistemas particulares de poros, sendo estes, excepcionalmente largos, da ordem de 2-10 nm.

Segundo a IUPAC (Roquerol; Rodriguez-Reinoso; Sing, 1994), os materiais porosos seguem uma classificação em relação aos diâmetros de seus poros:

- Microporosos: $dp < 2 \text{ nm}$ ($dp < 20 \text{ \AA}$);
- Mesoporosos: $2 < dp < 50 \text{ nm}$ ($20 < dp < 500 \text{ \AA}$);
- Macroporosos: $dp > 50 \text{ nm}$ ($dp > 500 \text{ \AA}$).

A tecnologia de síntese de peneiras moleculares da família M41S foi então desenvolvida, revolucionando os horizontes no campo de direcionamento de estruturas que, até então, eram concebidas com base em pequenas moléculas direcionadoras orgânicas (Beck et al., 1992) como, por exemplo, o composto quaternário de amônio mostrado na Figura 2.8a. A grande novidade veio quando se teve a idéia de usar moléculas tensoativas de cadeia longa para promover o efeito de direcionamento de formação da estrutura mostrado na Figura 2.8b.

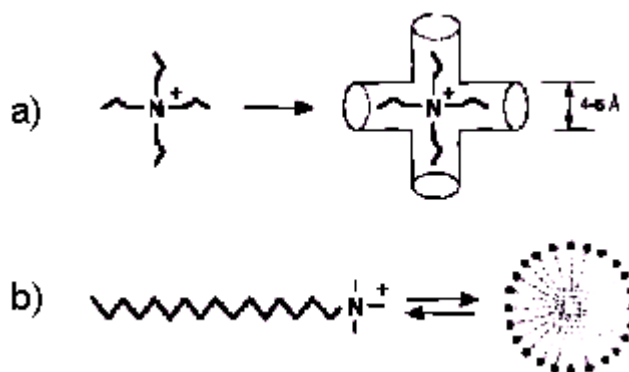


Figura 2.8 - Direcionadores de estrutura: a) alquil amônio quaternário para materiais microporosos e b) cetiltrimetil amônio para materiais mesoporosos.

Fonte: Beck et al (1992)

Podem ser identificados basicamente três tipos de mesofases para a família M41S: a fase hexagonal (MCM-41) (Beck et al., 1992), a cúbica formada por um sistema de poros tridimensionais (MCM-48) (Vartuli et al., 1994) e a lamelares estabilizadas de alto fator de empacotamento (MCM-50). Eventualmente, podem ser observadas também outras fases menos ordenadas e menos estáveis como a fase hexagonal desordenada do MCM-41, que apresenta sistema particular de poros bem definidos para cada nanotubo, porém existe uma ausência de regularidade em termos de padrão hexagonal e a fase de octâmero cúbico, que constitui uma fase de espécies de sílica com caráter instável ((Tensoativo-SiOB_{2, 5B})B_{8B}). A Figura 2.9 mostra materiais mesoporosos típicos da família M41S.

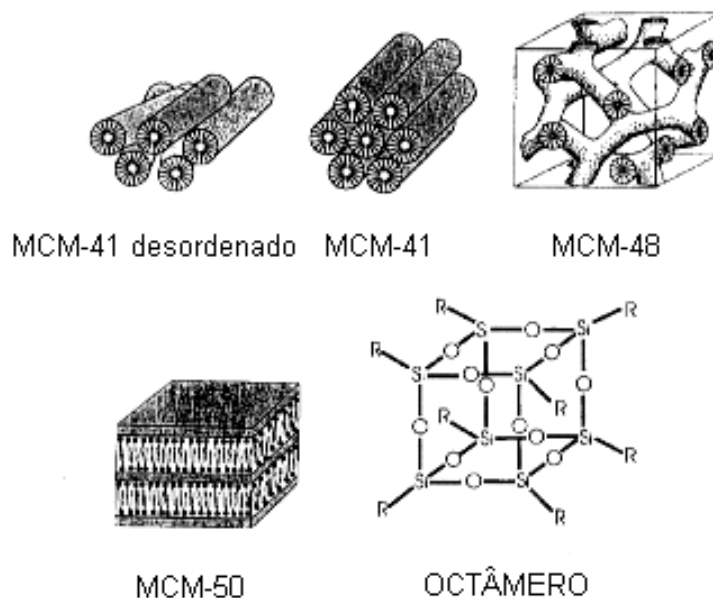


Figura 2.9 - Materiais mesoporosos da família M41S.

Fonte: Roquerol et al (2004)

2.7.1 Mecanismo de síntese do MCM-41

O MCM-41 pode ser sintetizado seguindo uma ampla variedade de procedimentos. Mas, um aspecto comum em todas as sínteses é a presença de um agente direcionador e de uma fonte de silício. Utiliza-se um agente mineralizante (solução de hidróxido de sódio ou amônio) para dissolver a fonte de silício, formando os íons silicato. Na presença das micelas microemulsionadas do direcionador, os ânions se difundem pelas superfícies micelares, devido a atrações eletrostáticas, formando a superfície do MCM-41 (Chen et al., 1997).

O direcionador (ou template) é o agente que orienta a estrutura durante a síntese, pois a mesma é construída ao redor dele. Existem vários direcionadores, sendo mais comum a utilização dos íons quaternários de amônio com cadeias alquílicas pequenas, que durante a síntese se transformam em longos tubos com forma de bastão (Costa, 2006).

Em 1992, Beck e colaboradores propuseram um novo mecanismo de síntese que é o direcionamento com cristais líquidos – LCT (Liquid Crystal Templating). Segundo este mecanismo, a peneira molecular é definida pela organização das moléculas do surfactante no interior dos cristais líquidos, que servem como direcionadores para a formação do MCM-41. A primeira etapa da síntese é a formação de uma estrutura micelar em forma de bastão, a qual numa segunda etapa, forma o arranjo hexagonal dos bastões, seguido pela incorporação de um

material inorgânico (sílica, sílica-alumina) ao redor das estruturas tubulares, como se pode ver na Figura 2.10.

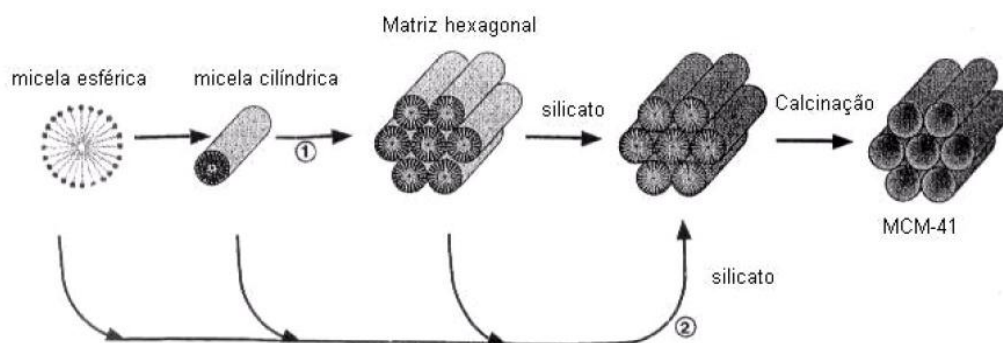


Figura 2.10 - Mecanismo de formação da estrutura hexagonal do MCM-41.

Fonte: Beck et al (1992)

Um dos aspectos mais importantes durante o mecanismo LCT é a capacidade de ajustar o tamanho do poro entre 2-10 nm. Isto é possível utilizando surfactantes com diferentes comprimentos de cadeia.

Devido à estrutura dos cristais líquidos formados nas soluções do surfactante ser sensível a algumas características da solução, existe a possibilidade de que a adição do silicato resulte em uma ordenação das subsequentes micelas do surfactante. Apenas em casos onde as condições de síntese e do surfactante permitiram a formação de estruturas hexagonais tubulares bem definidas, a síntese do MCM-41 foi bem sucedida (Beck et al., 1992). Descobriu-se que por esta rota de síntese, a fase cristalina hexagonal não é observada inicialmente nos géis de síntese. Devido a este fato propõe-se então que as microemulsões micelares não se agregam antes, e sim durante a formação da estrutura do MCM-41. Isso se deve ao fato da agregação ser desfavorável devido às repulsões eletrostáticas entre as superfícies carregadas positivamente das microemulsões micelares. Durante o processo de síntese essas repulsões seriam diminuídas devido à formação das monocamadas de sílica (Chen et al., 1997).

Outras formas de sintetizar materiais da família M41S foram propostas. Um desses estudos mostra a importância da concentração do direcionador tensoativo na orientação preferencial do mecanismo de síntese do MCM-41 mostrado na Figura 2.11. Neste caso, o LCT é obtido quando a concentração do tensoativo está muito próxima ou é igual à de cristal líquido, enquanto que para a ocorrência do mecanismo dirigido pelo íon silicato, deve haver uma concentração do tensoativo próxima ou até abaixo da CMC (Concentração Micelar Crítica) (Frasch et al., 2000).

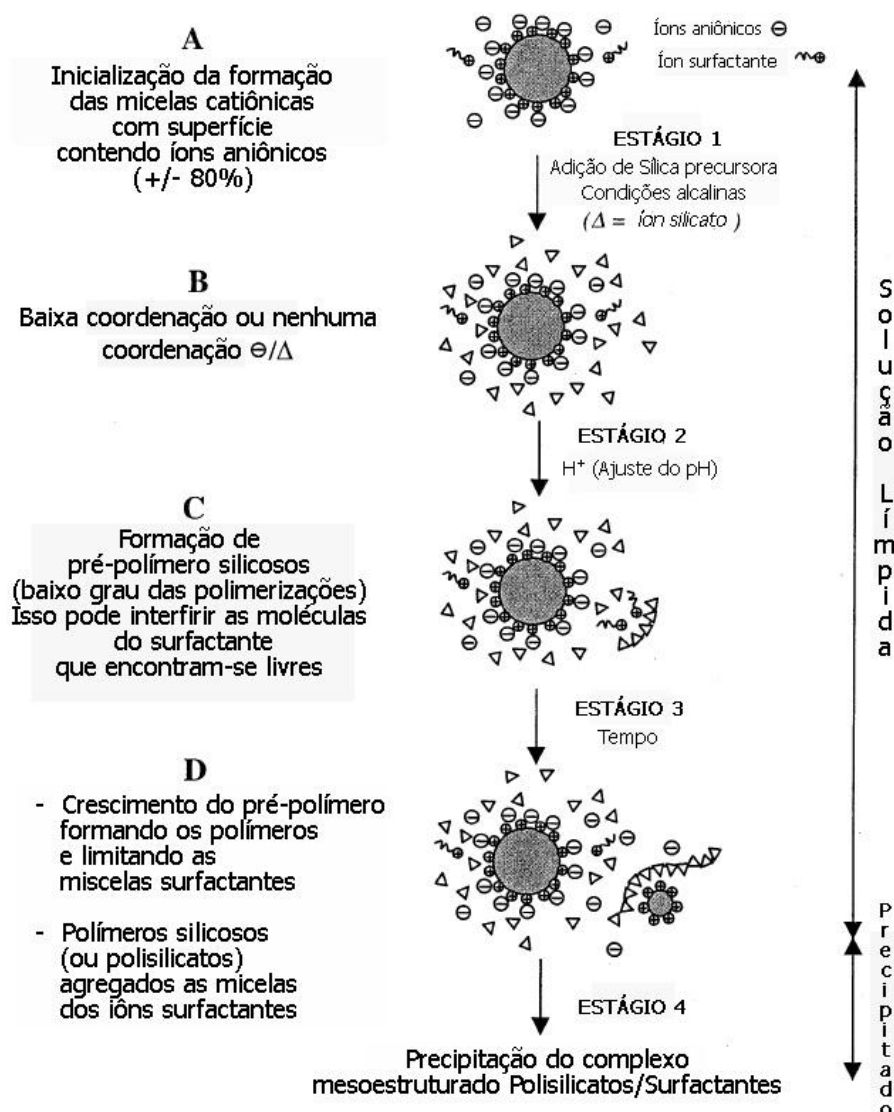


Figura 2.11 - Mecanismo de formação do MCM-41

Fonte: Frascch et al. (2000).

As sínteses foram estudadas, concluindo-se que a fase líquida cristalina não está presente no meio da síntese durante a formação do MCM-41 e, conseqüentemente, essa fase não pode ser a estrutura agente direcionadora para a formação do material poroso, de acordo com o mecanismo proposto iniciado pelos ânions silicatos. Assim, as micelas orgânicas em forma de bastão aleatoriamente ordenadas interagem com as espécies do silicato para formar duas ou três monocamadas de sílica ao redor da superfície externa das micelas. Essas duas espécies compostas espontaneamente formam os canais hexagonais tubulares no MCM-41.

2.7.2 Fatores que influenciam na síntese do MCM-41

Alguns fatores podem influenciar a síntese dos materiais nanoporosos, já que os mesmos têm sido preparados por uma grande variedade de condições. Os principais desses fatores são: a temperatura de cristalização, a fonte de silício, o pH, a utilização de co-solventes, os tipos de surfactantes, a razão surfactante/SiO₂.

Vários tipos de fontes inorgânicas são utilizados na síntese do MCM-41. Quanto à fonte de silício, normalmente utiliza-se silicato de sódio, tetraetilortosilicato (TEOS), tetrametilamônio silicato (TMA-silicate), sílica amorfa, Aresil e Ludox.

Dependendo das diferentes soluções de síntese (fonte de sílica; pH; comprimento da cadeia do surfactante, entre outras) a cristalização pode acontecer à temperatura ambiente. Entretanto, na maioria dos casos, a temperatura de cristalização fica em torno de 80-120 °C. Em temperaturas baixas, a condensação dos grupos silanóis também é baixa e a agregação das moléculas é então dirigida por outras interações iônicas. À temperaturas altas (> 50 °C), a cinética da condensação dos grupos inorgânicos domina e ambos, a termodinâmica e a cinética, favorecem para sua diminuição, inicializado pelo agrupamento dos silicatos (Sayari, 1996).

Segundo Ryoo e colaboradores (Ryoo; Him; Ko, 1998), às condições de pH podem variar bastante, desde extremamente ácidos, para neutros ou básicos. A alcalinidade da mistura reacional controla o tipo de espécies de silicatos presentes na solução. Com o ajuste do pH torna-se possível à formação de uma determinada mesofase, variando-se a densidade de cargas e a geometria das espécies de silicatos que interagem com grupos hidrofílicos do surfactante. Pesquisas realizadas mostraram que modificações no tratamento hidrotérmico e o ajuste do pH utilizando ácido acético levaram a produção do MCM-41 com uma melhor cristalização e um alto rendimento devido a um deslocamento do equilíbrio.

Dependendo da natureza, co-solventes podem ser utilizados provocando diferentes efeitos, o mais conhecido é o trimetilbenzeno (TMB), que se dissolve dentro da parte hidrofóbica da micela, agindo como um promotor de aumento para obter materiais com células unitárias mais largas.

Muitos tipos de surfactantes são utilizados para a síntese dos materiais mesoestruturados. Os mais utilizados são os hidróxidos ou haletos de alquiltrimetilamônio. Dependendo das condições de síntese, estruturas hexagonais, cúbicas ou lamelares são formadas.

Um dos aspectos mais importantes durante o mecanismo LCT para a obtenção dos materiais mesoporosos está na capacidade de ajustar o tamanho do poro entre 2 e 10 nm. Isso

pode ser atingido utilizando surfactantes com diferentes comprimentos de cadeia. A estrutura dos materiais mesoporosos preparados pelo método sol-gel pode ser também alterada variando a razão surfactante/ SiO_2 .

2.7.3 Incorporação do alumínio ao catalisador mesoporoso MCM-41

A presença dos grupos hidroxila associados a um metal tetracoordenado como, por exemplo, o alumínio dentro da estrutura do MCM-41, favorece a acidez de Brønsted, melhorando a atividade catalítica dos materiais mesoporosos que possuem uma estrutura neutra, como ilustrado na Figura 2.12.

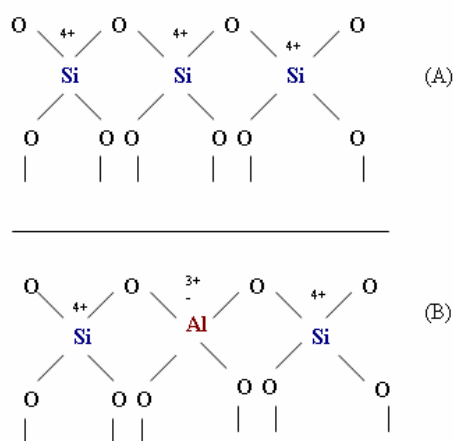


Figura 2.12 - Representação das estruturas: (A) neutra, para o MCM-41 e (B) após a introdução do alumínio, Al-MCM-41.

Fonte: Kumar et al (1994)

As principais fontes de alumínio utilizadas são: sulfato de alumínio, alumina, aluminato de sódio, ortofosfato de alumínio, acetilacetonato de alumínio, isopropilato de alumínio, hidróxido de alumínio e nitrato de alumínio. Portanto, a escolha da fonte de alumínio exerce uma grande influência na sua localização e coordenação nos aluminossilicatos mesoestruturados.

Uma das limitações encontrada na estrutura Al-MCM-41 ocorre durante a etapa de calcinação. Devido às altas temperaturas, ocorre a hidrólise do alumínio estrutural ocasionada pelo vapor de água decorrente da combustão do surfactante, desta forma, após o processo de eliminação do surfactante, é observada uma diminuição do alumínio tetraédrico.

Segundo Kumar e colaboradores (Kumar et al.,1994) o aumento da quantidade de alumínio introduzida na estrutura do MCM-41, provoca também uma diminuição na resolução do difratograma de raios-X, indicando uma menor região de ordenamento estrutural em relação à encontrada na estrutura do MCM-41.

2.7.4 Importância da acidez superficial

A acidez de Brønsted é marcante nos mecanismos envolvendo craqueamento ou hidrocrackeamento de hidrocarbonetos, dois dos processos mais importantes da indústria de refino de petróleo. O grupo doador de prótons é usualmente representado de forma simplificada como um H^+ ligado a um átomo de oxigênio (-OH) em superfícies de óxidos e é chamada de sítios ácidos de Brønsted ou Brønsted acid site (BAS).

Sabe-se que as peneiras moleculares são constituídas por sílicas e a superfície da sílica (SiO_2) forma com facilidade grupos silanóis (Si-OH), os quais são considerados sítios ácidos de Brønsted, porém, esses grupos apresentam acidez fraca ou moderada. Para aumentar a estabilidade desse material é necessário aumentar a acidez dos sítios de Brønsted que pode ser acrescida pela substituição isomórfica dos átomos de silício tetravalente por cátions trivalentes como, por exemplo, o alumínio, que conseqüentemente, gerará uma carga negativa na rede. Cada carga negativa é neutralizada na superfície do sólido por cátions de compensação que geralmente são alcalinos ou alcalino terrosos os quais posteriormente, serão substituídos por prótons através do processo de troca iônica.

Além da acidez de Brønsted, os aluminossilicatos também possuem acidez de Lewis, associada ao alumínio substituído isomorficamente pelo silício. Neste caso, o próprio alumínio forma sítios ácidos de Lewis na superfície do catalisador, submetido à desidratação. A acidez destes materiais depende essencialmente da localização e do conteúdo de alumínio na estrutura do silicato, além do estado de coordenação do alumínio (Moreno & Rajagopal, 2009).

A acidez de Lewis comumente está associada aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição, através de seus orbitais “d” incompletos, capazes de receberem elétrons. Frequentemente, estes metais formam catalisadores homogêneos ou heterogêneos, com a habilidade de processar com eficiência diversas reações químicas (Moreno & Rajagopal, 2009).

A quantidade de sítios está relacionada com razão Si/Al. Quanto menor a razão, mais alumínio está presente na estrutura, e maior será o número de sítios ácidos de Brønsted. No entanto, a quantidade de alumínio deve ser moderada devido ao desbalanceamento das cargas que são geradas com a formação dos sítios ácidos, ocasionando um menor desbalanceamento da rede e uma menor força desses sítios.

Os sítios básicos presentes na estrutura do material mesoporoso apresentam quatro formas positivas, tais como: basicidade intrínseca, geradas por elementos trivalentes pertencentes à rede, como por exemplo, o alumínio (Al), que pode ser controlado através de procedimento de troca iônica; óxidos metálicos com alto caráter básico dispersos nos canais; grupos SiO^- terminais de alta basicidade, pertencentes a estrutura presente na superfície externa ou canais e, compostos orgânicos ligados à rede contendo grupos funcionais com propriedades básicas.

O uso de materiais mesoporosos em substituição aos catalisadores ácidos homogêneos, tais como: H_2SO_4 , HF, AlCl_3 , se deve, entre outros fatores, à baixa ação corrosiva, facilidade de separação do produto final, baixa periculosidade, facilidade de manejo e possibilidade de regeneração. O MCM-41 contendo alumínio na estrutura exibe sítios ácidos que podem ser comparados aos das zeólitas. Entretanto, independentemente da quantidade de alumínio contido em sua rede cristalina, materiais como o MCM-41 mostram baixa acidez que pode ser comparada com a acidez de aluminossilicatos amorfos. Tais materiais são promissores em reações que não requerem acidez superficial para aumentar o seu potencial catalítico (Silva; Paola; Matos, 2007)

2.8 Técnicas utilizadas

2.8.1 Difração de raios-X

Em 1895, Williaqndm Röntgen descobriu os Raios-X, os quais foram definidos como radiações eletromagnéticas cujo comprimento de onda **está** na faixa de 0,1 a 100 Å. A técnica de Difração de Raios-X baseia-se no uso dessas radiações de forma controlada em um equipamento para se obter informações sobre as propriedades de um determinado material (Santos, 1998). Dentre as aplicações dessa técnica, pode-se citar:

- a) Determinação da estrutura cristalina e grau de cristalinidade;
- b) Identificação e análise quantitativa de fases;
- c) Determinação de parâmetros de cela unitária;
- d) Determinação da textura e tamanho dos cristaltos.

O material pode ser analisado na forma de sólido em pó, monocristais, matrizes, folhas e fibras. As amostras consistem em monocristais de 0,1 a 0,5 mm de lado e pós (da ordem de gramas). Apesar de ser bastante empregada em catálise, principalmente na determinação da estrutura cristalina de zeólitas e peneiras moleculares, essa técnica também possui suas limitações, sendo possível destacar as seguintes:

- a) O fato de ser usada apenas em materiais cristalinos. Materiais amorfos geralmente não produzem difração proveitosa;
- b) Picos sobrepostos podem atrasar a identificação na análise quantitativa;
- c) Efeitos de matriz: materiais fortemente difratados podem encobrir os fracamente difratados;
- d) Amostras fluorescentes podem elevar a linha de difração ou podem causar saturação em certos tipos de detectores.

A Equação (2.1) é a equação básica da difração (Santos, 1998) e apresentada como:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.1)$$

Onde n é a ordem de reflexão ($n = \{1,2,3,\dots\}$), λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência entre os planos reticulados. A Equação (2.1) pode ser obtida pela análise matemática da Figura 2.13, que representa um plano cristalino.

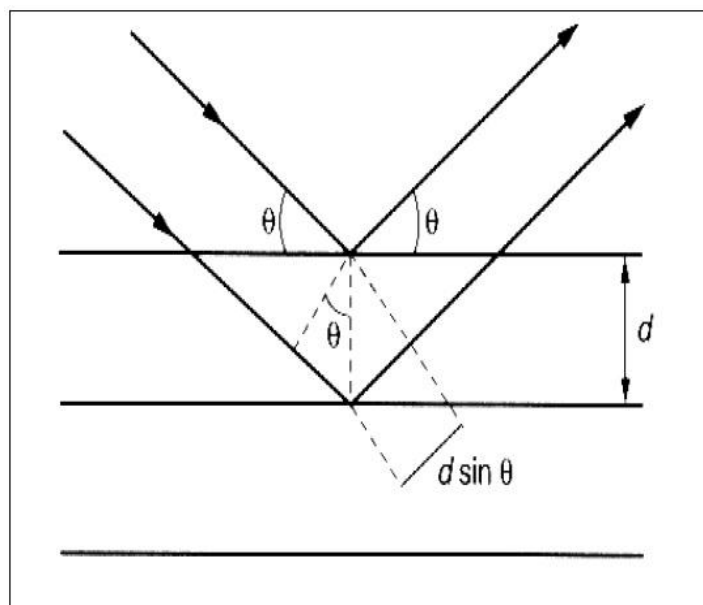


Figura 2.13 – Esquema representativo para formulação da Lei de Bragg.

Fonte: Souza (2005)

O princípio de obtenção dos raios-X consiste em se excitar átomos ou íons no interior de uma fonte selada, mantida sob alto vácuo. Esse tubo consiste basicamente de um filamento aquecido (cátodo), geralmente de tungstênio, funcionando como fonte de elétrons, e um alvo (ânodo) que pode ser formado por diversos metais (cobre, molibdênio, cobalto, outros). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção ao ânodo. Quando estes colidem com o metal do ânodo ocorre à transformação da energia cinética adquirida pelos elétrons em calor e, em menor extensão, em raios-X. Através de uma pequena abertura, essa radiação deixa o tubo e segue em direção ao material a ser analisado (Souza, 2005).

Um método bastante empregado para a análise de Raios-X é o método do pó (Settle, 1997), o qual é aplicado para materiais difíceis de preparar a partir de monocristais. O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino homogêneo. Quando esse pó é colocado no porta amostras do equipamento, um grande número de pequenos cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Dessa forma, quando um feixe de Raios-X atravessa o material, um número significativo de partículas está orientado de tal forma que a condição de Bragg para a reflexão de cada possível distância interplanar seja obedecida pela Equação 2.1.

No caso de materiais mesoporosos tipo MCM-4, a identificação da fase ocorre quando se observa a obtenção de, tipicamente, cinco picos, os quais são referentes aos planos (100), (110), (200), (210) e (300). Esses planos, segundo a literatura (Beck et al., 1992), são

característicos de uma estrutura hexagonal, comumente encontrada em materiais do tipo MCM-41. Esses picos de difração são observados em baixo ângulo (2θ de 1 a 8°). A Figura 2.14 apresenta um esboço da estrutura hexagonal do MCM-41.

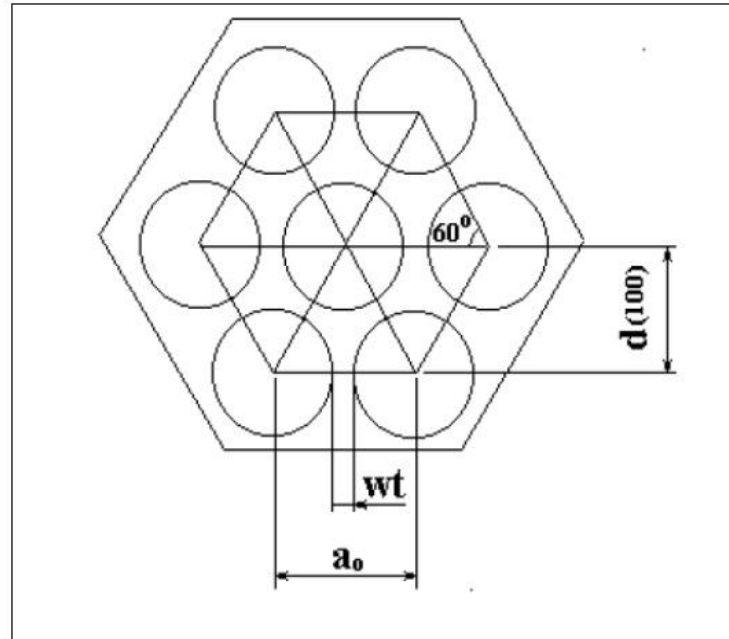


Figura 2.14 – Esquema representativo da estrutura hexagonal do MCM-41.

Fonte: Souza (2005)

O parâmetro de estrutura mesoporosa (a_0) que representa a soma do diâmetro médio dos poros (d_p) do material e a espessura média da parede de sílica (wt) pode ser obtido a partir do valor da distância interplanar no plano (100). A Equação (2.2) correlaciona as distâncias interplanares no plano (100) com o valor do parâmetro de estrutura mesoporosa a_0 (Beck et al., 1992).

$$a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad (2.2)$$

2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura

O método clássico para se obter informações sobre a natureza física das superfícies de sólidos era a microscopia óptica, que ainda é uma técnica importante para a caracterização de

superfícies. A finalidade do microscópio eletrônico de varredura é promover informações morfológicas e topográficas sobre as superfícies dos sólidos que são geralmente necessárias para a sua interpretação.

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a superfície do sólido é varrida por um feixe de elétrons focalizado, e as interações deste feixe com o sólido em análise geram uma variedade de sinais que são coletados em uma tela de raios catódicos. A varredura desta tela é sincronizada com a varredura da amostra.

Os tipos de sinais produzidos em um microscópio eletrônico de varredura normal são os elétrons secundários, que são emitidos como resultado das interações entre o feixe energético de elétrons e a fraca ligação na condução dos elétrons no sólido. O feixe de elétrons tem energia variável de até 50 KeV e os elétrons secundários podem ser produzidos de uma profundidade de 5 até 50 nm.

2.8.3 Adsorção de nitrogênio

O termo adsorção é usado para descrever o fenômeno no qual moléculas de um fluido se concentram espontaneamente ($\Delta G < 0$) sobre uma superfície sólida. De modo geral, a adsorção ocorre tipicamente com um resultado de forças não balanceadas na superfície que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito.

Na técnica de adsorção são usados alguns conceitos, tais como: adsorvente que é o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção; adsorbato a(s) espécie(s) química(s) retida(s) pelo adsorvente; e adsorvido o fluido em contato com o adsorvente.

O fenômeno da adsorção é à base da medição das propriedades superficiais de diversos materiais, como área superficial e o volume de poros. Segundo a IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos de isotermas (I, II, IV e VI) são comumente encontradas em caracterização de catalisadores (Everet, 1998). A Figura 2.15 apresenta a classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.

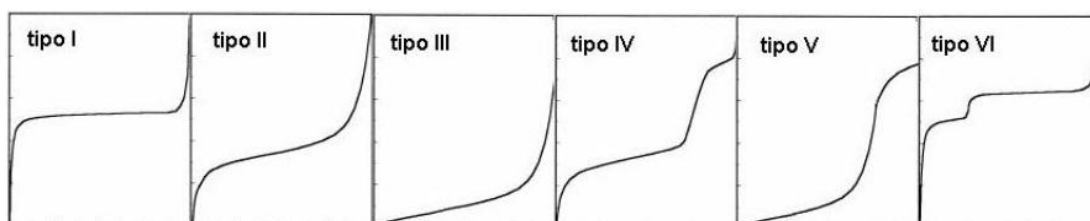


Figura 2.15 – Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.

Fonte: Everet (1998)

Assim, as isotermas de adsorção de nitrogênio para cada material específico, apresentadas na Figura 2.15 podem ser descritas como: **Tipo I:** Isotherma típica de materiais microporosos onde a adsorção se dá a baixas pressões devido à forte interação entre as paredes porosas e o adsorbato. **Tipo II:** Nesse tipo de isoterma a baixas pressões relativas ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. São encontradas quando a adsorção ocorre em materiais porosos ou com poros de grande diâmetro. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito. **Tipo III:** São caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente. **Tipo IV:** Ocorrem em materiais mesoporosos. Neste caso ocorre inicialmente a cobertura de uma monocamada. O segundo degrau de adsorção indica a adsorção na faixa dos mesoporos. Normalmente esse tipo de isoterma apresenta um “loop” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção. O MCM-41 apresenta esse tipo de isoterma. **Tipo V:** Ocorrem quando existe pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo degrau que nas isotermas do tipo IV. **Tipo VI:** Ocorrem em materiais ultramicroporosos. A pressão na qual a adsorção é efetivada depende fundamentalmente da interação entre a superfície e o adsorbato.

Pode ocorrer um fenômeno chamado histerese que é em função da estrutura dos mesoporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação. Isto ocorre porque as moléculas que evaporam de meniscos de altas curvaturas tem maior probabilidade de recondensar, que uma evaporando de uma superfície plana.

Segundo a IUPAC as histereses observadas nas isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com P/P_0 de 0 a 1 se dividem em quatro tipos como mostrado na Figura 2.16. As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais. Em ambos os casos podem ter tamanho uniforme (H tipo I) ou tamanho não uniforme (H tipo II). As histereses do tipo III e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H tipo III) e não uniforme (H tipo IV).

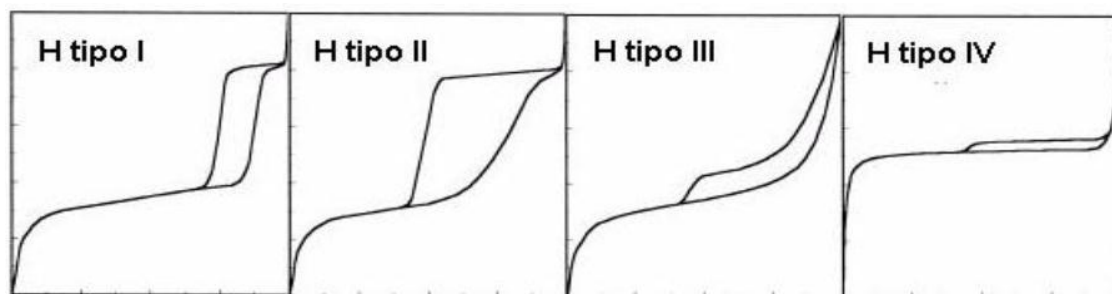


Figura 2.16 – Histereses de adsorção de nitrogênio segundo a IUPAC.

Fonte: Everet et al (1998)

Um dos métodos mais empregados para se obter área superficial total de sólidos porosos é usando o método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) (Brunauer; Emmett; Teller, 1938). Com esse método se permite determinar a massa de gás necessária para recobrir uma monocamada (W_m) a 77 K. Alternativamente podem, também, se sorver outros gases como kriptônio, argônio e hélio em substituição ao nitrogênio. Nesse caso, quando se pretende obter a área superficial menor que $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O método BET assume que:

- a) O calor de adsorção da primeira monocamada é constante;
- b) A interação lateral entre as moléculas adsorvidas é desprezível;
- c) As moléculas adsorvidas atuam como novos centros de adsorção para novas moléculas;
- d) O calor de adsorção da primeira camada é igual ao calor de condensação.

Um método bastante utilizado para determinação da distribuição e volume mesoporoso consiste no modelo proposto por Barret, Joiyner e Halenda (BJH) (Barret; Joiyner; Halenda, 1953). Este método é amplamente utilizado e pode ser encontrado comercialmente nos softwares de tratamentos de dados em muitos equipamentos de levantamento de isotermas de adsorção sob a norma ASRM D 4481/87.

2.8.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A radiação do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre às regiões do visível e das micro-ondas. A absorção de radiação infravermelha esta muito restrita a espécies moleculares que têm diferenças de energia pequena entre vários estados vibracionais e rotacionais.

Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um dos seus movimentos. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular, a absorção da radiação é a consequência. Do mesmo modo, a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação.

Nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação de uma molécula mononuclear, como O_2 , N_2 e Cl_2 ; conseqüentemente, essas substâncias não podem absorver no infravermelho. Com exceção dos poucos compostos desse tipo, todas as outras espécies moleculares absorvem radiação infravermelha.

A radiação infravermelha de frequência menor do que aproximadamente 100 cm^{-1} , quando absorvida por um molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas.

A radiação infravermelha absorvida na faixa $10\ 000 - 100\text{ cm}^{-1}$ quando absorvidas converte-se em energia de vibração molecular. Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente.

A vibração de deformação angular corresponde à variação de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo em relação à molécula como um todo.

As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em comprimento de onda (λ) ou número de ondas e as intensidades das bandas são dadas em transmitância (T) ou absorbância (A) (Silverstain et al., 1971; Skoog; Holler; Nieman, 2003).

2.8.5 Análise térmica

Com o passar dos anos, as técnicas termoanalíticas adquiriram importância crescente em todas as áreas de conhecimento na química aplicada. Esse incremento na utilização dessa

metodologia, realmente dotada de grande potencialidade foi favorecido pela disponibilidade de instrumentos controlados por microprocessadores, capazes de fornecer informações quanto ao comportamento térmico dos materiais de forma precisa e em um tempo relativamente curto.

A análise Térmica possibilita uma ampla faixa de aplicação para medidas de propriedades físicas, estudo de reações químicas, avaliação da estabilidade térmica, determinação da composição de materiais e desenvolvimento de metodologia analítica.

As técnicas termoanalíticas podem ser consideradas como um instrumento essencial nos estudos da cinética e mecanismo das substâncias. Para que uma técnica térmica possa ser considerada termoanalítica deve obedecer aos seguintes critérios:

- Medir uma propriedade física;
- Expressar a medida, direta ou indiretamente, em função da temperatura;
- Realizar a medida sob um controle de temperatura.

Os principais métodos termogravimétricos classificam-se em dinâmico, isotérmico e quase isotérmico. No método dinâmico, a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta. No método isotérmico, a temperatura é medida **mantida** constante, sendo registrada a variação da massa em função do tempo. Já no método quase isotérmico, a partir do momento em que começa incidir a perda de massa da amostra, a temperatura é medida constantemente, até que a massa se estabilize novamente. Como mostra a Figura 2.17 (Dantas; Souza; Conceição, 2006).

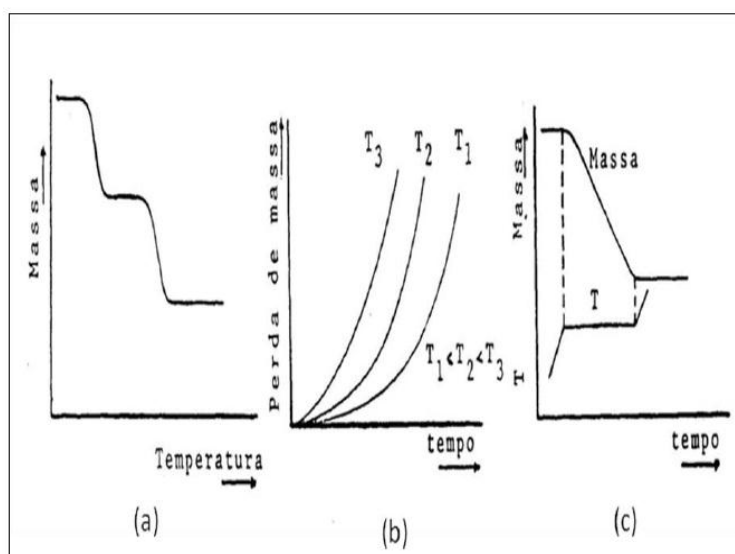


Figura 2.17 – Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: a) dinâmico; b) isotérmico e c) quase-isotérmico

Fonte: Dantas; Souza; Conceição (2006)

A variação da massa é realizada utilizando-se uma termobalança, que consiste na combinação de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um sistema de temperatura controlada, que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura à medida que a amostra é termodinamicamente aquecida ou resfriada. As temperaturas do forno e da amostra são determinadas através de um termopar e o sensor deve estar localizado aproximadamente 1 a 2 mm próximo da amostra, de modo a minimizar os erros referentes a limitações difusionais na transferência de calor, nesse caso mais presentes devido a problemas associados com a convecção e condução de calor (Gonzalez et al, 2008).

O porta amostras é geralmente constituído de alumínio, alumina, platina, níquel, quartzo, tungstênio, grafite e cobre, deve ser escolhido de acordo com a amostra a ser analisada e com a temperatura máxima de aquecimento aplicada à amostra. A massa de amostra pode variar entre 10 mg até 10 g, dependendo do equipamento utilizado. A atmosfera que circunda a amostra pode ser controlada, possibilitando trabalhar com atmosfera estática ou dinâmica à pressão ambiente, sob pressão ou a vácuo. Os gases utilizados podem ser nitrogênio e argônio (inertes), oxigênio (oxidantes) ou corrosivos (Dantas; Souza; Conceição, 2006).

A termogravimetria também permite usar sistemas simultâneos, dentre os quais se podem destacar: termogravimetria-cromatografia gasosa (TG-GC); termogravimetria-espectroscopia de massa (TG-MS); termogravimetria-cromatografia à gas-espectroscopia de massa (TG-GC-MS).

2.8.6 Cromatografia gasosa

A cromatografia é um método físico-químico de separação. Ela está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária.

O termo cromatografia foi primeiramente empregado em 1906 e sua utilização é atribuída a um botânico russo ao descrever suas experiências na separação dos componentes de extrato de folhas

A cromatografia pode ser utilizada para a identificação de compostos, por comparação com padrões previamente existentes, para a purificação de compostos, separando-se as substâncias indesejáveis e para a separação dos componentes de uma mistura.

O principal mecanismo de separação da cromatografia gasosa está baseado na partição dos componentes de uma amostra entre a fase móvel gasosa e a fase estacionária líquida. A

utilização de fases estacionárias sólidas, as quais levariam à separação por adsorção, apresenta poucas aplicações.

A cromatografia gasosa é um das técnicas analíticas mais utilizadas. Além de possuir um alto poder de resolução, é muito atrativa devido à possibilidade de detecção em escala de nano e picogramas (10^{-9} – 10^{-12} g). A grande limitação deste método é a necessidade de que a amostra seja volátil ou estável termicamente, embora amostras não voláteis ou instáveis possam ser derivadas quimicamente. Pode ser utilizada para as separações preparativas apenas na faixa de microgramas a miligramas, não sendo muito empregada para esse fim (Collins; Braga; Bonato, 1993).

A escolha da fase estacionária é de fundamental importância, sendo ela o componente crítico da coluna. As fases estacionárias podem ser polares, apolares ou quirais. Fases polares são baseadas em polietileno glicol puro ou modificado e apolares em metilsiloxano puro ou modificado. As fases quirais mais comuns são compostas de ciclodextrinas (Collins; Braga; Bonato, 1993).

Atualmente, espectrômetros de massa têm sido acoplados a equipamentos de Cromatografia Gasosa, possibilitando a identificação imediata das substâncias presentes na amostra.

CAPÍTULO III – ESTADO DA ARTE

3 Estado da arte

3.1 Pirólise de biomassa

Durante a 1ª e a 2ª guerra mundial, surgiu-se a necessidade pela busca de novas fontes alternativas de energia, dentre essas surgiu em diversos países a pirólise de diferentes triglicerídeos como fonte de obtenção de combustíveis alternativos (Ma & Hanna, 1999). Na China, por exemplo, combustíveis líquidos gerados pelo craqueamento do óleo de tungue foram usados como substitutos à gasolina e o diesel de petróleo durante a 2ª guerra mundial. Cientificamente a pirólise tem sido estudada desde a década de 40 (Maher & Bressler, 2007).

Alencar e colaboradores (Alencar; Alves; Craveiro, 1983) estudaram as reações de pirólise de três óleos extraídos de plantas tropicais: babaçu (*Orbygnya martina*), pequi (*Caryocar cariaceum*) e palma (*Elaeis guineenses*). As reações de pirólise foram realizadas na ausência de catalisador à pressão ambiente e temperatura variando de 300-500 °C. A identificação dos componentes do produto obtido na pirólise foi determinada por meio de cromatografia. Foi proposto um mecanismo de decomposição térmica dos ácidos graxos saturados. De acordo com os resultados, concluíram que as diferenças na composição química dos produtos obtidos para cada óleo, esta associada ao índice de ácido graxo insaturado (principalmente o ácido oleico) presente no óleo original, o qual provavelmente gerou mais moléculas voláteis que os saturados. Além disso, afirmaram que é possível fazer uma associação entre o principal ácido graxo saturado presente no óleo original e o principal hidrocarboneto saturado do produto da pirólise.

Segundo Fortes e colaboradores (Fortes & Baugh, 1999) estudos pirolíticos do óleo vegetal do fruto da Macaúba (*Acrocomia sclerocarpa M.*) avaliaram a influência da temperatura e do tempo no comportamento dos produtos da pirólise. Os experimentos foram realizados em um pirolisador de filamento modelo Girdel 75-Py-1, conectado diretamente a um CG/EM. Os experimentos foram realizados em diferentes temperaturas e tempos de pirólise, para avaliar como estes parâmetros afetam o processo pirolítico de obtenção dos produtos. Os principais compostos identificados foram hidrocarbonetos (dieno, alqueno e alceno), aldeídos e ácidos carboxílicos, esse último sendo originado pela composição original dos óleos. Este estudo mostrou que o aumento da temperatura (de 700 pra 800 °C) favoreceu a diminuição da quantidade detectada desses compostos.

Yourgun e colaboradores (Yourgun; Sensoz; Koçkar, 2001) estudaram o óleo produzido na pirólise do bagaço do girassol. O resíduo da extração do óleo de girassol foi seco e processado a frações de diâmetro de partícula de $D_p < 0,425$; $0,425-0,850$; $0,850-1,8$ e $D_p > 1,8$ mm. Os efeitos da taxa de aquecimento, tamanho da partícula e atmosfera de reação também foram investigados. A pirólise foi realizada em um reator de leito fixo tipo HEINZE. Os experimentos foram divididos em dois grupos, o primeiro para determinar o efeito da temperatura da reação (400 °C, 500 °C, 550 °C e 700 °C) e da taxa de aquecimento (7-4^a °C/min). Para estabelecer o efeito do tamanho da partícula $D_p > 0,425$; $0,425-0,850$; $0,850-1,8$ e $D_p > 1,8$ mm sobre uma atmosfera de gás nitrogênio com taxas de vazão de 50, 100, 200 e 500 cm³/min e uma taxa de aquecimento de 7 °C/min com temperatura final de pirólise de 550 °C. A caracterização do produto da pirólise foi feita por meio de cromatografia e espectroscopia. Os resultados mostraram que o melhor rendimento foi obtido com a pirólise de partículas de 0,425-0,850 mm com uma taxa de aquecimento de 7 °C/min sob atmosfera de nitrogênio introduzido a uma taxa de 100 cm³/min.

Os estudos de Gerçel (Gerçel, 2002) foram baseados na produção e a caracterização do líquido obtido da pirólise do bagaço da prensagem de sementes de girassol. Os experimentos foram conduzidos em um reator tubular de leito fixo sob uma atmosfera de nitrogênio em intervalo de temperatura de 400-700 °C com taxas de aquecimento de 5 °C/s. Cinco diferentes fluxos de gás (25, 50, 100, 200 e 400 mL/min) foram aplicados. A caracterização química do óleo obtido utilizando cromatografia gasosa mostrou que esse material pode ser potencialmente usado como combustível.

As pirólises realizadas por Lima e colaboradores (Lima et al., 2004) foram conduzidas em uma faixa de temperatura variando de 350-400 °C utilizando um reator (5 L) em batelada, com os seguintes óleos como matéria-prima: soja, dendê e mamona. O vapor produzido na reação foi condensado, e o produto da pirólise foi separado em quatro frações sendo posteriormente destilado em diferentes faixas de temperatura. Foram analisados utilizando cromatografia gasosa e Infravermelho com transformada de Fourier. Os resultados mostraram que as frações do produto da pirólise do óleo de soja e dendê obtidas, destiladas a uma temperatura acima de 200 °C apresentaram propriedades físico-químicas compatíveis com as especificações de combustível de petróleo no Brasil.

Estudos realizados por Quirino (Quirino, 2006) tinham foco na otimização da pirólise de óleo de soja, utilizando como catalisador TiO₂ e ZrO₂. As reações de pirólise de óleo de soja refinado na presença de catalisadores foram realizadas em um balão de vidro de fundo redondo com três bocas. Os experimentos foram realizados em duplicatas com 100 g de óleo

de soja refinado e 1 g de catalisador a cada reação. A mistura reacional foi aquecida por meio de uma resistência elétrica, até uma temperatura de 400 °C, o acompanhamento da temperatura durante as reações de pirólise foi realizado por meio de termopares introduzidos no balão (em contato com o óleo) e nas bocas de saída do balão. As reações tiveram início a uma temperatura de 350 °C, os gases que foram formados, deixavam o sistema e eram condensados em um condensador de vidro acoplado. Foi obtido um volume de produto condensado, formado por duas fases líquidas – fase aquosa e fase orgânica. Foi destacado a fase aquosa, foi destilada a fase orgânica segundo a norma ASTM-D86 em um destilador automático HERZOG, modelo HDA-627, além de fazer as análises físico-químicas. Foi constatado que o produto do craqueamento catalítico apresentou índice de acidez consideravelmente menor que aquele determinado para a mesma reação sem catalisador e que a quebra das cadeias do óleo se dão de maneira semelhante na presença e na ausência dos catalisadores sólidos.

Rodrigues (Rodrigues, 2007) estudou as reações de pirólise de óleo de soja refinado comercial em um reator de craqueamento de óleos vegetais acoplado a uma torre de fracionamento dos produtos obtidos, contendo pratos de destilação, onde a temperatura de cada prato, bem como o interior do reator era monitorada por termopares. Foram observadas as reações em três diferentes temperaturas 390 °C, 405 °C e 420 °C. Análises físico-químicas e de rendimento foram feitas com os produtos finais. Dentre as temperaturas a de 405 °C apresentou a formação de compostos mais heterogêneos, resultando produtos com características mais próximas do diesel de petróleo.

3.2 Catálise

A catálise pode ser definida como o conjunto de processo e conhecimento aplicado para aumentar a velocidade das reações químicas e/ou modificar o caminho delas. Os catalisadores são substâncias eficazes ou misturas de substâncias capazes de promover a melhoria na velocidade das reações, participando ou não das mesmas.

A catálise é homogênea quando os reagentes e os catalisadores estão em uma única fase, gasosa ou líquida; e é heterogênea quando o catalisador e os reagentes (produtos) estão em fases diferentes.

Como catalisadores ativos para o craqueamento, encontram-se descritos na literatura essencialmente aluminossilicatos, como argilas, zeólitas (HZSM-5, H-Y, H-Modernita), sílicas (Idem; Katikaneni; Bakhshi, 1997).

Dentre os muitos catalisadores empregados na obtenção de biocombustíveis por craqueamento tem-se a alumina. Nesses estudos, verificou-se que estes catalisadores não exercem influência sobre o craqueamento primário, ou seja, a distribuição dos produtos segundo o tamanho das cadeias carbônicas ou a temperatura de destilação é praticamente a mesma para as reações de craqueamento térmico ou em presença de catalisadores a base de alumina (Gonzalez, 2000), (Quirino, 2006).

Também foi observado que catalisadores pouco seletivos devido à sua estrutura de poros e com acidez superficial razoável (alumina) são mais ativos no craqueamento secundário, reduzindo consideravelmente a acidez final dos produtos (Idem; Katikaneni; Bakhshi, 1997).

A alumina impregnada com ácido fosfórico também foi testada apresentando bons resultados na obtenção de biocombustíveis (Araujo, 2006).

A utilização de sólidos mesoporosos como MCM-41 e SBA-15 no craqueamento de óleos vegetais também está presente na literatura e eles têm-se mostrado promissores nas reações de craqueamento de óleos vegetais (Martins & Cardoso, 2006), (Qing et al., 2009).

3.3 Análise térmica

Souza e colaboradores (Souza et al., 2004) realizaram um estudo termoanálítico e cinético do óleo de girassol com e sem antioxidantes (ácido cítrico), utilizando a termogravimetria (dinâmica). As análises térmicas foram realizadas em uma termobalança Shimadzu TGA-50 em ar ($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), usando porta amostras de alumina com taxas de aquecimento de 2, 5, 10 e $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. A massa da amostra utilizada foi de 8,0 mg ($\pm 0,5$ mg) à faixa de temperatura de 25 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. O estudo cinético foi realizado utilizando a equação que representa a curva termogravimétrica e um programa computacional para a determinação dos parâmetros cinéticos. Verificou-se que a energia de ativação média do óleo de girassol com antioxidantes foi maior que a do óleo de girassol sem antioxidantes, indicando que o antioxidante (ácido cítrico) provoca um aumento na estabilidade térmica do óleo analisado. A degradação térmica do óleo também foi estudada por medidas

termogravimétricas, onde os óleos foram aquecidos a 190 °C por períodos de 0,5; 4 e 8 h em uma termobalança com ar à 20 mL.min⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 5 °C/min com o objetivo de verificar a influencia do tempo e temperatura de fritura (a que esses óleos são expostos) em sua estabilidade térmica.

A estabilidade térmica de óleos comestíveis comerciais utilizando a termogravimetria (dinâmica) foi estudada por Santos (Santos, 2005). Foram analisadas amostras de óleo de milho, girassol, soja, arroz, soja e azeite de oliva, canola e azeite de oliva, sendo que as amostras de óleo de soja, óleo de milho e girassol continham ácido cítrico como antioxidante. Para a análise, foi utilizada uma massa de 8,0 mg (+/- 0,5 mg) de óleo em um cadinho de alumina em termobalança Shimadzu modelo TGA-50 sob uma atmosfera de ar à 20 mL.min⁻¹ e a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até atingir 800 °C. A estabilidade térmica foi medida como função da temperatura inicial de decomposição. Os resultados obtidos indicaram que a estabilidade térmica do óleo depende do percentual de ácidos graxos presentes em sua composição, como também da presença de antioxidantes.

CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS

4 Materiais e métodos

4.1 Síntese do catalisador

Os reagentes utilizados para a síntese do Al-MCM-41 com razão Si/Al = 50, foram os seguintes:

- Sílica-gel (SiO₂): Fonte de silício (Aldrich, 95 %);
- Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr): Direcionador da estrutura (VETEC, 98 %);
- Hidróxido de sódio (NaOH): Fonte de sódio (VETEC, 99 %);
- Al₂O₃: Fonte de alumínio;
- Água destilada (H₂O): Solvente;
- Solução 30 % de ácido acético CH₃COOH: Correção de pH (Merck).

O procedimento de síntese para obtenção do Al-MCM-41 consiste na utilização dos reagentes citados acima, adicionados em proporções estequiométricas e ordens pré-definidas, a fim de se obter um gel com composição molecular definida estequiometricamente a partir da equação a baixo, seguindo o esquema da Figura 4.1.



Onde ‘x’ foi ajustado para que a razão molar Si/Al = fosse igual a 50. Para 200 g do gel calcularam-se estequiometricamente as massas dos reagentes, sendo obtidas as seguintes massas: 17,11 g CTMABr: 11,68 g SiO₂: 3,71 g NaOH: 165,2 mL H₂O: 0,26 g de Al₂O₃.

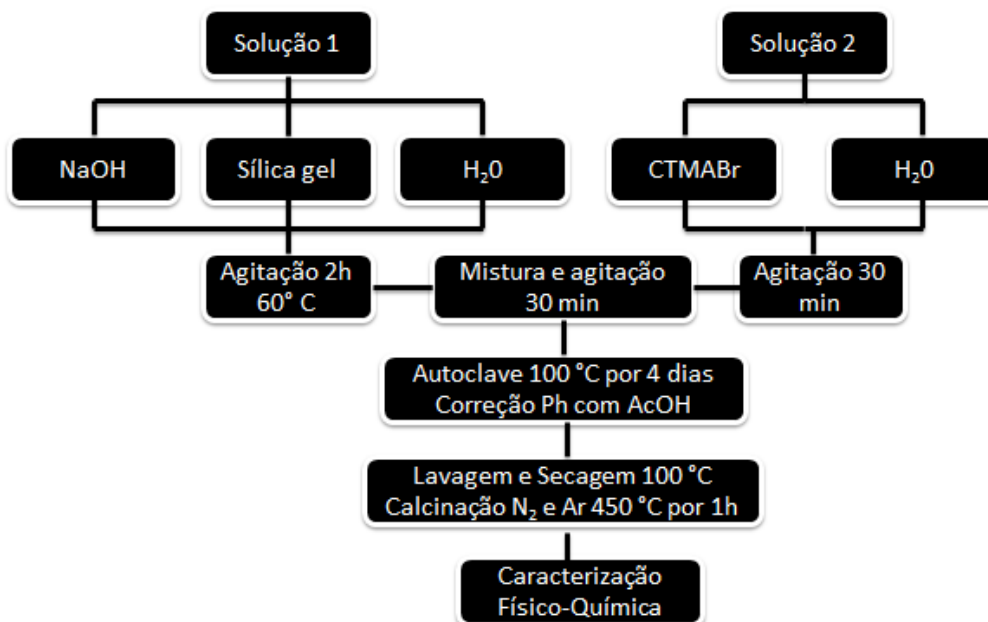


Figura 4.1 – Esquema da síntese do Al-MCM-41.

A primeira solução foi preparada misturando-se a sílica-gel, o hidróxido de sódio (NaOH), o óxido de alumínio (Al₂O₃) e o solvente e mantendo a mistura sob agitação por duas horas a 60 °C. Usou-se um agitador e mediu-se a temperatura com um termômetro digital. A segunda mistura, contendo o direcionador e o solvente foi mantida sob agitação por 30 minutos, usando o mesmo agitador na temperatura ambiente. Em seguida, a segunda solução foi adicionada a primeira e a mistura permaneceu em agitação por mais 30 minutos na temperatura ambiente. Posteriormente, esta mistura foi colocada em uma autoclave de teflon e o conjunto foi levado a um forno ilustrado na Figura 4.2 por quatro dias a 100 °C. O pH do gel inicial ficou em torno de 14. Foram feitas correções de pH diariamente na faixa de 9-10 com uma solução de ácido acético a 30 %. Após a síntese hidrotérmica, o material obtido foi filtrado e lavado com 100 mL de água destilada para remoção de possíveis íons residuais de bromo e sódio e colocado para secar em uma estufa a 100 °C durante 4 horas. Em seguida, o material foi destinado ao procedimento de calcinação, descrito no item 4.3.

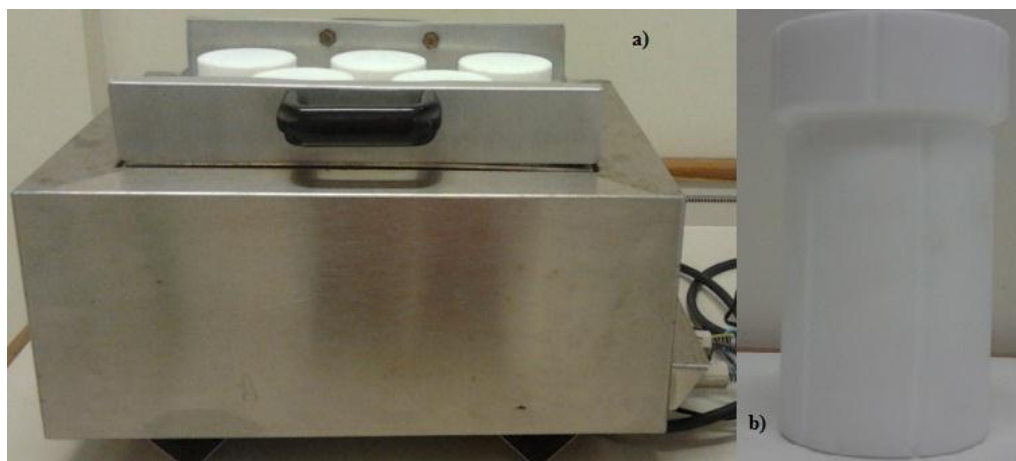


Figura 4.2 – a) Forno com as autoclaves utilizadas para a síntese do Al-MCM-41; b) Autoclave de teflon utilizada na síntese do material mesoporo.

4.2 Análise térmica

As análises termogravimétricas (TG/DTG) do catalisador foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo, modelo 851, ilustrado na Figura 4.3 com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando-se atmosfera de hélio, com vazão de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, cadinhos de alumina e aproximadamente 20 mg de amostra.

Neste trabalho a análise termogravimétrica (TG/DTG) foi utilizada visando:

Determinar as melhores temperaturas de calcinação para eliminar os direcionadores (templates) CTMA+ dos poros do catalisador mesoporoso (AlMCM-41); As curvas padrão do catalisador não calcinado foi obtida aquecendo a amostra da temperatura ambiente até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera dinâmica de hélio a uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$. A análise da amostra não calcinada foi feita, a fim de se obter a curva termogravimétrica para determinarem as quantidades de água e de direcionador orgânico presente, bem como a faixa de temperatura onde estas moléculas são removidas. Estes dados foram fundamentais para se determinar a menor temperatura de calcinação necessária para a remoção do direcionador dos poros do catalisador.

Realizar o estudo cinético para a degradação do óleo de girassol puro e do óleo de girassol com o catalisador AlMCM-41, sob a atmosfera do hélio com três diferentes razões de aquecimento (5 ; 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$). Usando curvas integrais da TG e o método cinético de

Vyazovkin, foram estimadas a energia de ativação, as taxas de conversão e o tempo de degradação do óleo em função do tempo.



Figura 4.3 - Termobalança utilizada na análise termogravimétrica.

4.3 Calcinação do catalisador

Para a remoção do direcionador (CTMA^+) dos poros da peneira molecular foi utilizada a técnica de calcinação. Segundo o procedimento, a amostra foi aquecida até $450\text{ }^\circ\text{C}$, o material permaneceu por 1 hora sob nitrogênio no mesmo fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Após esse tempo o gás foi trocado para ar sintético, ficando a amostra por mais 1 hora a $450\text{ }^\circ\text{C}$ com fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, obtendo-se assim o Al-MCM-41 livre de direcionador orgânico (Araujo et al., 2004). O sistema utilizado para a realização da calcinação está demonstrado na Figura 4.4.

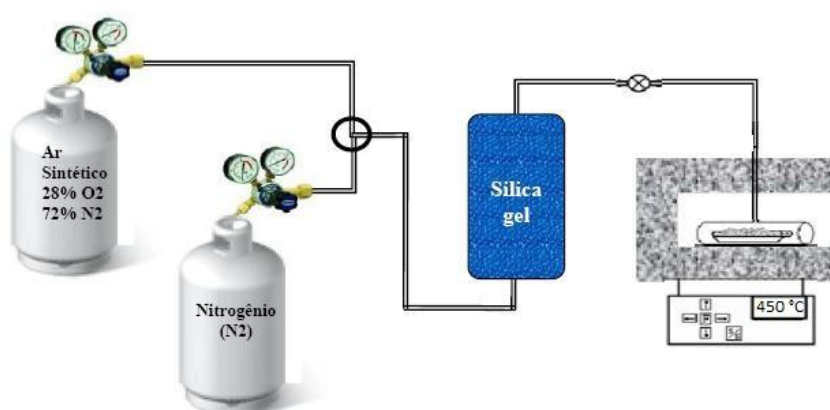


Figura 4.4 - Sistema de calcinação para a remoção do direcionador estrutural do Al-MCM-41.

É importante ressaltar que esse e os demais procedimentos de calcinação visam à remoção do direcionador estrutural orgânico de maneira branda, evitando que estes sejam queimados de maneira rápida pelo oxigênio, o que acarretaria na liberação de grandes quantidades de calor dentro dos poros dos materiais, causando danos às estruturas catalíticas (Silva, 2004).

4.4 Caracterização do catalisador obtido

Os equipamentos utilizados para a caracterização do Al-MCM-41 com razão Si/Al = 50, foram os seguintes:

- Termobalança da METTLER TOLEDO, modelo 851;
- Difratorômetro de Raios-X da SHIMADZU, modelo XRD 6000;
- Microscópio Eletrônico de Varredura da PHILIPPS, modelo XL 30-ESEM;
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier da BOMEM MB 104;
- Equipamento da QUANTACHROME, modelo NOVA-1200.

4.4.1 Difração de raios-X

A amostra foi caracterizada em um equipamento da SHIMADZU modelo XRD 6000 ilustrado na Figura 4.5, utilizando uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel com uma voltagem de tubo de 30 KV e 30 Ma, respectivamente. Os dados foram coletados usando o método do pó na faixa de 2θ de 1-10 graus com uma velocidade de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

Pelos difratogramas de raios-X foi possível identificar a estrutura hexagonal do material, pois se observou a presença de quatro ângulos de Bragg que são representados em sua forma simplificada pelas reflexões nos planos (100), (110), (200) e (210), embora a existência de um único plano (100) tem sido considerada determinante para evidenciar a presença da estrutura mesoporosa dos materiais da família do MCM-41 (Cielsa & Schuth, 1999).



Figura 4.5 - Difratorômetro de raios-X usado na medida.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura do catalisador foram realizadas em um equipamento PHILIPPS modelo XL30-ESEM ilustrado na Figura 4.6. Antes da análise a amostra foi aderida ao porta amostras por meio de uma fina camada de ouro, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim fornecer boa qualidade e resolução de imagem. As análises foram realizadas com ampliações na faixa de 2.500 a 10.000 vezes.

Esta técnica permite verificar a morfologia do material formado. Dependendo do foco da análise observa-se a espessura e o tamanho do poro. O MCM-41 pode apresentar regiões não ordenadas ou lamelares (Cielsa & Schuth, 1999).



Figura 4.6 - Microscópio eletrônico de varredura usado na análise.

4.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FT-IR BOMEM MB 104 ilustrado na Figura 4.7, sendo utilizado o brometo de potássio (KBr) como agente dispersante.

Os espectros das amostras de direcionador, Al-MCM-41 não calcinado e calcinado foram obtidos no infravermelho médio na faixa de $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Antes das análises as amostras foram previamente secas na estufa a 100 °C por 1 hora e, em seguida, foram homogeneizadas em um almofariz com o agente dispersante (KBr) numa concentração de aproximadamente 1% da amostra. O material obtido foi prensado hidraulicamente em uma prensa Carver a uma pressão de 4,5 ton por 3 min formando uma pastilha fina e translúcida que foram usadas no equipamento, para obter-se os espectros.

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais presentes nos materiais analisados.



Figura 4.7 - Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

4.4.4 Adsorção de nitrogênio

As análises das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras calcinadas foram realizadas num equipamento QUANTACHROME NOVA 2000 (Figura 4.8).



Figura 4.8 - Equipamento utilizado para a análise das propriedades texturais do Al-MCM-41.

Cerca de 100 mg da amostra foi previamente tratada a 300 °C durante 3 horas sob vácuo, esse procedimento visa remover a umidade da superfície do sólido, para em seguida ser submetida à adsorção de nitrogênio. As isotermas foram obtidas na faixa de P/P_0 variando de 0,01 à 0,95.

Esta técnica foi utilizada para obter propriedades superficiais dos materiais em estudo, onde os dados relativos a volume de gás adsorvido em função da pressão parcial foram correlacionados por modelos matemáticos para determinação da área superficial (Brunauer; Emmett; Teller, 1938), volume e distribuição de poros (Barret; Joiyner; Halenda, 1953).

4.5 Processo de pirólise

Como biomassa utilizou-se o óleo de girassol sem aditivo, adquirido da empresa “Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais LTDA”, sem nenhum tratamento prévio.

4.5.1 Reator utilizado para pirólise do óleo de girassol

Utilizou-se um forno de leito fixo da marca Flyever, FT-1200, aquecido eletricamente por resistência a qual se encontra na parede interna do forno. Todo o processo foi desenvolvido em laboratório, em escala de bancada, que só permite alimentação em batelada, portanto o uso de reator ficou limitado às condições do laboratório.

4.5.2 Processo de pirólise do óleo de girassol

As amostras variaram de 12 a 22 g de óleo, dependendo do tipo de processo (térmico ou termocatalítico). As amostras pesadas foram colocadas em uma barqueta de vidro borossilicatado, a barqueta foi então inserida no reator de vidro borossilicatado. Este conjunto foi, por sua vez, colocado dentro de um forno bipartido tubular com 20 (vinte) rampas e

patamares de tempo, temperatura e razão de aquecimento. Um condensador foi acoplado à saída do reator para resfriamento e condensação dos produtos formados.

O resfriamento foi feito com gelo, tanto no condensador como nos balões de coleta. A pirólise foi feita sob atmosfera de N_2 , com razão de aquecimento de aproximadamente 100 mL min^{-1} . O sistema utilizado para a pirólise pode ser visto na Figura 4.9.

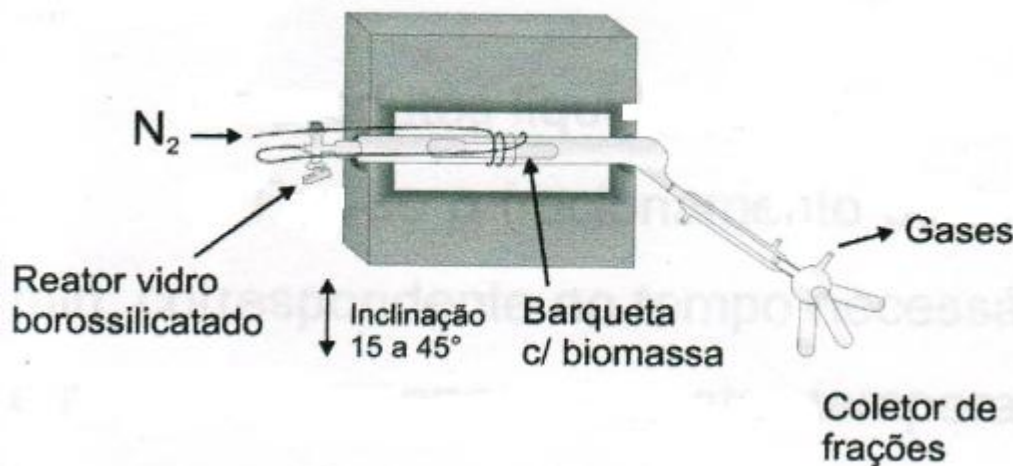


Figura 4.9 - Sistema de pirólise do óleo de girassol usado neste trabalho.

4.5.3 Processo térmico

Iniciou-se o processo pirolítico à temperatura ambiente, aproximadamente $28 \text{ }^\circ\text{C}$. A biomassa foi aquecida com taxa de aquecimento de $8 \text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$, permanecendo 10 min nas temperaturas de 350, 375, 400, 425, 450, 460 e $470 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que todo o aquecimento demorou aproximadamente 90 min. Após o término do processo pirolítico esperou-se o forno esfriar para retirar o resíduo que permaneceu dentro da barqueta. Tal período (início do processo até retirada do sólido) correspondeu à aproximadamente 5 h.

Produtos gasosos não foram coletados e o seu rendimento foi obtido por diferença.

Durante o processo ocorreu o fracionamento do material. O período inicial de 44 min corresponde ao tempo necessário para atingir $350 \text{ }^\circ\text{C}$, onde começou a produção de gás que foi até os $375 \text{ }^\circ\text{C}$, onde começou a coleta da fração 1, denominada de bioóleo a qual foi coletada até $425 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir de $425 \text{ }^\circ\text{C}$ e até $460 \text{ }^\circ\text{C}$, foi feita a coleta da fase 2 que denominamos de fração ácida. O sistema usado para a coleta encontra-se na Figura 4.10, onde à medida que ia mudando a fração a ser coletada o frasco era girado.



Figura 4.10 - Sistema usado na coleta das frações 1 e 2.

A fração sólida permaneceu no forno e foi retirada após resfriamento do sistema até a temperatura ambiente.

4.5.4 Processo termocatalítico

O procedimento do processo termocatalítico iniciou-se à temperatura ambiente, aproximadamente 28 °C na média. A biomassa foi aquecida com taxa de aquecimento de 11 °C. min⁻¹, permanecendo 7 min nas temperaturas de 300, 350, 375, 400 e 425 °C, sendo usado 1% (massa/massa) de catalisador relacionada com a massa do óleo. Após o término do processo pirolítico esperou-se o forno esfriar para retirar o resíduo que permaneceu dentro da barqueta. Tal período (início do processo até retirada do sólido) correspondeu à aproximadamente 5 h.

Assim pesou-se aproximadamente 20 g de óleo e 0,20 g de Al-MCM-41 que após pesado foi misturado mecanicamente ao óleo e em seguida a mistura foi colocada na barqueta.

4.6 Caracterização das fases líquidas obtidas no craqueamento

As frações líquidas obtidas foram submetidas a testes de índice de acidez, massa específica, espectroscopia de infravermelho e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa.

4.6.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Com o objetivo de verificar as variações nas intensidades das bandas de absorbância características de ésteres e de ácidos graxos na região do infravermelho, as frações obtidas nas pirólises térmica e termocatalíticas foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros do óleo de girassol, fase aquosa e bioóleo, oriundos dos processos térmico e termocatalítico foram obtidos no infravermelho médio na faixa de 4000-400 cm^{-1} . Foi preparada uma pastilha de KBr, com este tendo sido previamente seco em estufa por 1 hora, com o objetivo de remover a umidade e sobre esta foi pincelada a amostra a ser analisada, sendo o conjunto, posteriormente analisado usando o equipamento FT-IR BOMEM MB 104 (Figura 4.7).

4.6.2 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação ácido-base, usando como titulante uma solução de hidróxido (0,1 N), conforme o método de Arantes, descrito por Moretto & Fett (1986), que consiste basicamente em utilizar a solução de NaOH para titular o ácido graxo livre na amostra. Em cada análise foram pesados 2 g do líquido obtido na pirólise e misturados com 25 mL de solução de éter etílico-álcool (2:1), até a homogeneização. A solução obtida é titulada com indicador de fenolftaleína. O cálculo do índice de acidez foi determinado pela Equação 4.2:

$$I_{\text{acidez}} = \frac{V \times F \times 5,61}{P} \quad (4.2)$$

Em que:

I_{acidez} = Índice de acidez;

V = Volume de NaOH gasto na titulação (mL);

F = Fator de correção da padronização da solução de NaOH;

5,61 = Equivalente grama;

P = Massa da amostra (g).

4.6.3 Cromatografia gasosa

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em um Cromatógrafo a gás acoplado a um Espectrômetro de massa da marca SHIMADZU, modelo 17A GCMS. Para tal, utilizou-se coluna com 0,25 μm de diâmetro interno e 30 m de comprimento. As condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura do injetor 250 °C; temperatura da interface 280 °C; rampa de aquecimento: temperatura inicial de 60 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} até 280 °C permanecendo nesta temperatura por 35 min.

CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 Resultados e discussões

5.1 Caracterização físico-química do catalisador

5.1.1 Difração de raios-X

A Figura 5.1 apresenta o difratograma de raios-x com reflexões características da topologia.

Como se pode observar na Figura 5.1, o difratograma de raios-X apresenta topografia característica do material com estrutura hexagonal unidimensional, do tipo Al-MCM-41 com razão Si/Al = 50, proposto por Beck e colaboradores (1991).

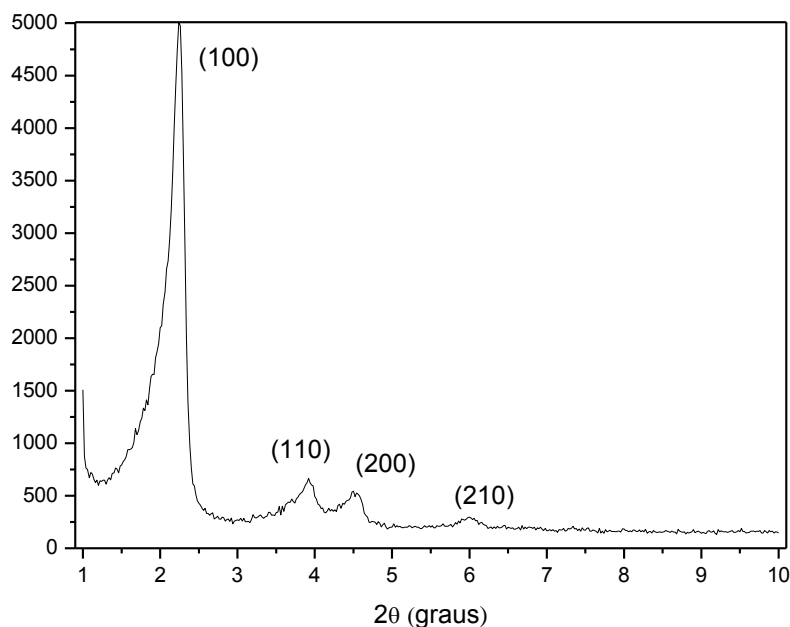


Figura 5.1 – Difratograma de raios-X do material Al-MCM-41

Foi observado, a presença de 4 picos característicos de difração do plano, cujos índices são (100), (110), (200) e (210). Segundo a literatura (Zhao; Lu; Millar, 1996; Beck et al., 1992) esses planos, são característicos de um sistema hexagonal bem estruturado, comum a materiais da família MCM-41. A utilização de cátions de tetraalquilamônio no gel de síntese

podem melhorar consideravelmente a estabilidade térmica e hidrotérmica do MCM-41, nesse trabalho foi usado o brometo de cetiltrimetilamônio como direcionador.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o intuito de caracterizar morfologicamente a amostra de Al-MCM-41, sendo que a técnica permite verificar a morfologia do material. O MCM-41 pode apresentar regiões não ordenadas ou lamelares (Beck et al., 1992). A microscopia obtida está apresentada na Figura 5.2.

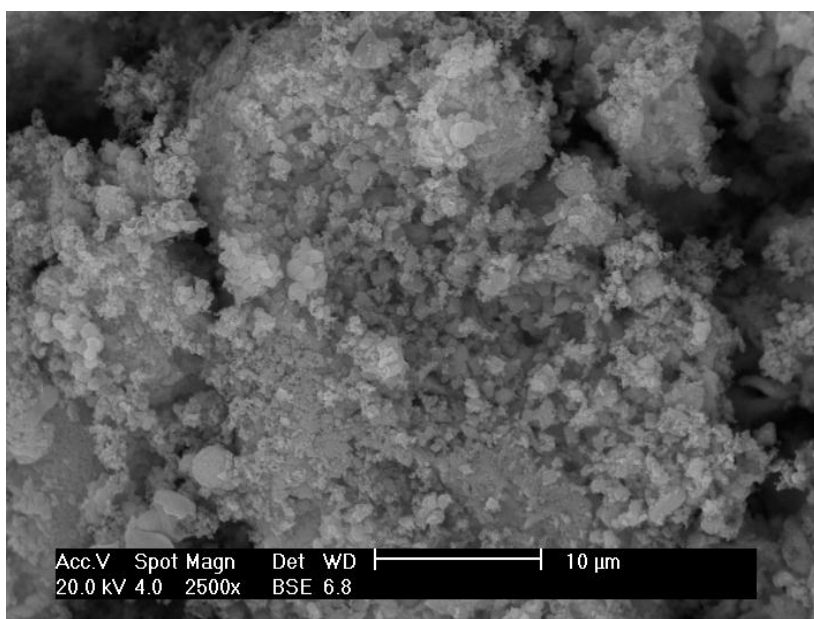


Figura 5.2 – Microscopia eletrônica de varredura para o material mesoporoso Al-MCM-41 calcinado.

De acordo com a micrografia do material mesoporoso do tipo Al-MCM-41, observou-se que o mesmo é formado pela aglomeração de partículas geralmente arredondadas, supondo então que se trata de um material amorfo, onde não se consegue visualizar a presença de cristalinidade.

A estrutura hexagonal do tipo Al-MCM-41 não pode ser observada através desta técnica, pois a mesma não fornece uma resolução de imagem que nos revela visualmente os canais mesoporosos hexagonais, assim como, seus tubos de sílica laterais. O MEV, portanto, apenas complementa os resultados de caracterização obtidos para este material.

5.1.3 Adsorção de nitrogênio

A Figura 5.3 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K, obtidas para o Al-MCM-41 com razão Si/Al de 50. Pode-se observar que foram obtidas isotermas do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC (Biz & Ocelli, 1998), com pressão inferior a 1,0.

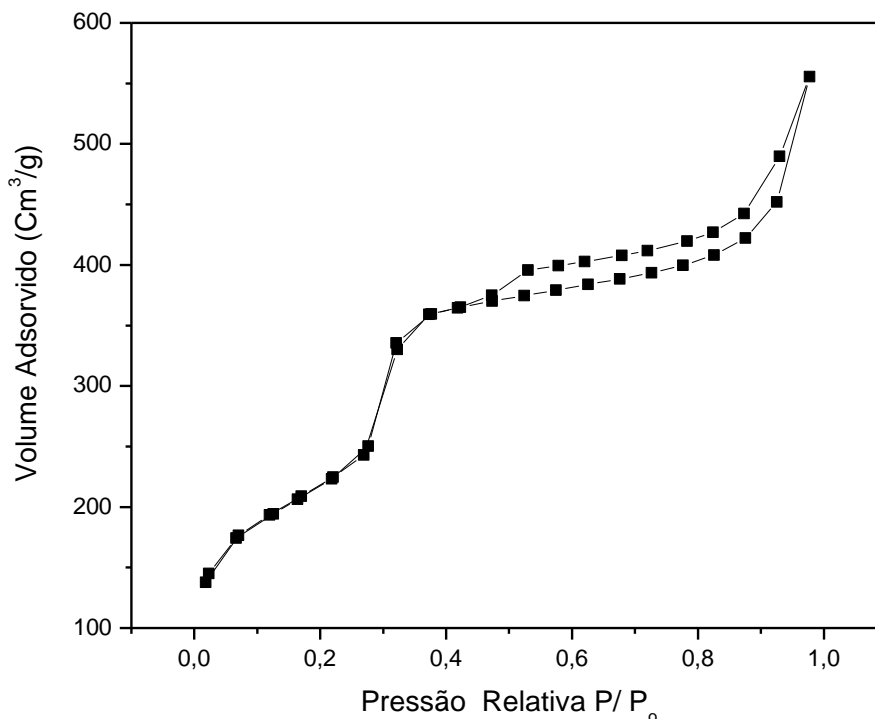


Figura 5.3 - Isotermas de adsorção/ dessorção de Nitrogênio a 77 K da amostra Al-MCM-41 calcinada.

Devido às diferentes pressões de saturação para a condensação (adsorção) e evaporação (dessorção), pode-se notar a formação de histerese, isto é, as isotermas de adsorção e dessorção não são coincidentes. Através desta técnica podemos obter informações referentes aos valores de área superficial, volume de poros e diâmetro de poros dos sólidos mesoporosos. A determinação da área superficial do Al-MCM-41 foi obtida correlacionando os dados da isoterma de adsorção a 77 K pelo modelo de BET (BRAUNAUER et al., 1938). A distribuição de diâmetro de poro foi obtida correlacionando os valores de volume adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0) por BJH (Barret; Joiyner; Halenda, 1953). O diâmetro médio do poro foi estimado pelo método BJH na etapa de adsorção e revelou-se valor igual a 1,54 nm para o Al-MCM-41.

A Tabela 5.1 mostra os valores obtidos por essa técnica de caracterização bem como o valor relacionado à espessura da parede de sílica do material (W_t), sendo calculada partindo da equação (5.1).

$$W_t = a_0 - D_p \quad (5.1)$$

Onde,

W_t = Espessura da parede de sílica;

a_0 = Parâmetro de rede;

d_p = Diâmetro do poro.

Tabela 5.1 - Propriedades texturais da amostras Al-MCM-41 calcinada.

<i>Amostra</i>	a_0 (nm)	D_p (nm)	W_t (nm)	V_p (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)
AlMCM-41	4,79	1,540	3,25	0,11	853,70

Como mostrado na Figura 5.3 a curva de absorção mostra que a quantidade de N₂ adsorvida aumenta gradualmente com o aumento da pressão relativa pela adsorção da multicamada. O aumento rápido da quantidade adsorvida é observada sobre a pequena faixa de pressão relativa P/P_0 entre 0,3 a 0,4 devido à condensação do nitrogênio nos mesoporos.

5.1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) do material mesoporoso sintetizado, nas formas calcinadas e não calcinadas, além do direcionador estão ilustrados na Figura 5.4. Esta técnica foi conduzida na região espectral entre 4000 a 400 cm⁻¹.

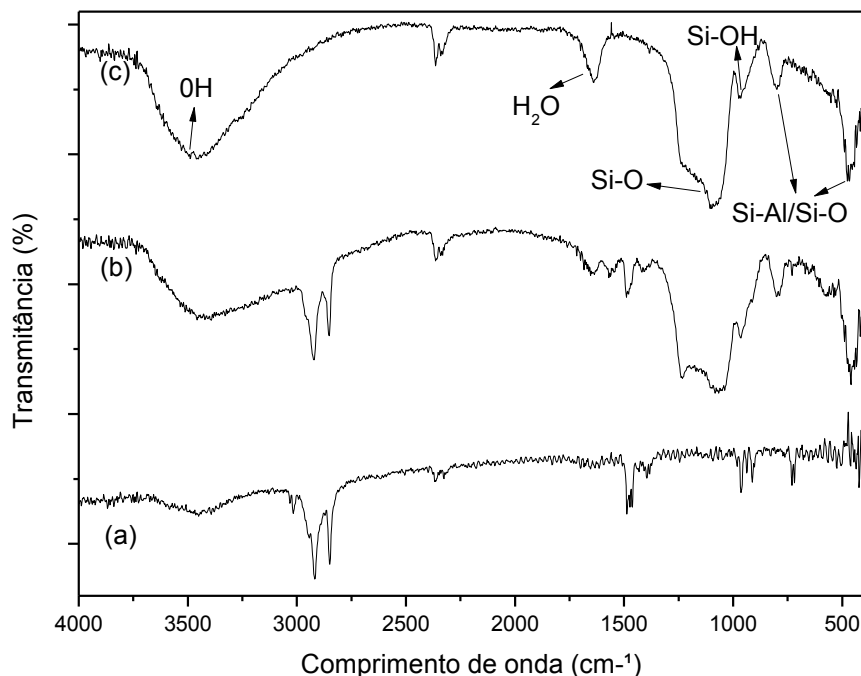


Figura 5.4 - Espectro de infravermelho para o direcionador (a); Al-MCM-41 não calcinado (b) e calcinado (c).

Foi observado que os espectros para as formas calcinadas e não calcinadas, apresentam similaridade, isto se deve as absorções das ligações Si-O-Si e Al-O-Si que ocorrem na mesma região espectral, entre 1300 à 1000 cm^{-1} (Zholobenko et al., 1997). A importância dessa técnica é de poder identificar, através das bandas de absorção, os grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador, CTMA^+ , contido nos canais do Al-MCM-41 na forma não calcinada. O desaparecimento da banda referente a esse grupo funcional, para a amostra calcinada, mostra que o material orgânico foi removido com sucesso dos poros da peneira molecular mesoporosa.

Nos espectros do Al-MCM-41 é observada uma banda bastante larga na região compreendida de 3400 cm^{-1} , pertencentes aos possíveis grupos silânicos, bem como a água adsorvida na superfície desse material. Esta amostra calcinada não apresenta banda de absorção na região 2916 cm^{-1} , que estão presente nos espectros da amostra não calcinada e do direcionador, sendo atribuídas aos estiramentos entre C-H dos CH_2 e dos CH_3 relacionadas às moléculas do surfactante (CTMA^+). A ausência desta banda permite afirmar que o material orgânico presente nos poros foi removido após a etapa de calcinação.

Para os espectros da amostra não calcinada e calcinada são observadas bandas típicas correspondentes a estiramentos assimétricos da ligação Si-O, região entre 1245 – 1047 cm^{-1} , como também a estiramentos das ligações T-O (T = Si, Al), na região de 808 cm^{-1} , muito comum em materiais do tipo silicatos e aluminossilicatos.

5.1.5 Análise térmica

5.1.5.1 Remoção do direcionador

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) do material mesoporoso sintetizado estão apresentadas na Figura 5.5. Segundo dados da literatura (Kruk; Jaroniec; Sayari, 1997), para materiais do tipo MCM-41 na sua forma não calcinada são evidenciadas três etapas de perdas de massa principais. A primeira etapa é correspondente a dessorção de água fisiossorvida, sendo a segunda etapa atribuída à decomposição do material orgânico (tensoativo ou surfactante) dos poros do material e a terceira etapa refere-se à condensação dos grupos silanóis. Para alvo de comparação, pode-se observar a diminuição da intensidade da terceira perda na amostra calcinada, como esperado, corroborando com a literatura, ilustrado na Figura 5.6.

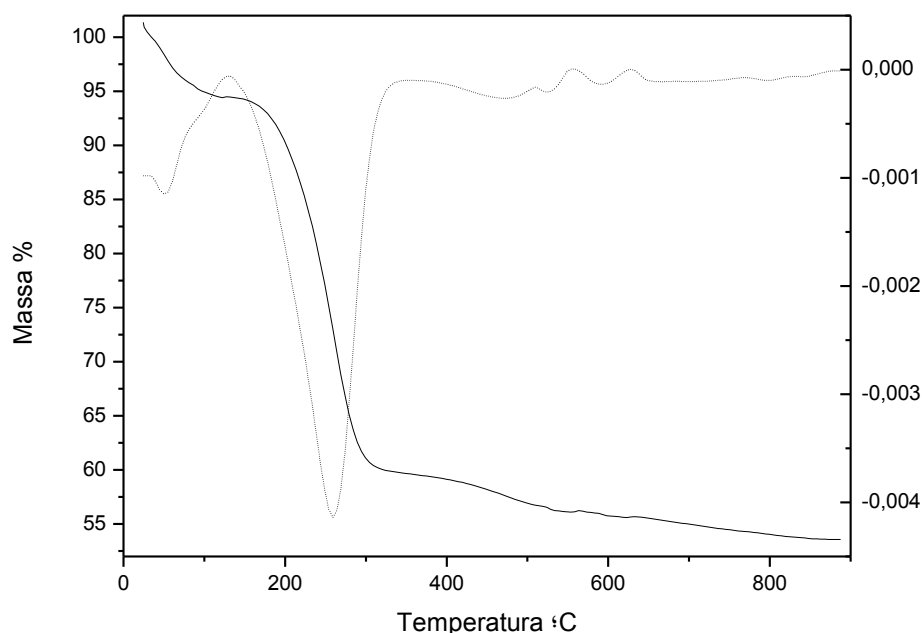


Figura 5.5 - Curvas TG e DTG da amostra AIMCM-41 com razão Si/Al = 50 não calcinada obtida a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Como se pode perceber na Tabela 5.2 a variação na intensidade de pico referente à primeira faixa de temperatura, entre $50,2 - 127,4^{\circ}\text{C}$, é possivelmente atribuída a umidade que o material foi exposto antes da realização da análise termogravimétrica sabendo que trata-se de um material à base de sílica também pelo fato de tratar de água fisicamente adsorvida, sendo assim bastante susceptíveis a umidade.

A faixa de temperatura entre 127,4 – 349,7 °C correspondente à segunda perda de massa característica à remoção dos íons direcionadores (CTMA⁺) que estão fracamente ligados à superfície do material ou situados nas paredes externas de sílica.

Em relação à faixa de temperatura entre 349,7 – 509 °C, somente é perceptível observando a derivada da curva termogravimétrica. Esta variação de perda de massa pode esta relacionada com a impregnação do alumínio na estrutura de MCM-41, que possivelmente pode interferir na condensação dos grupos silanóis (Si-O-Si) e (Al-O-Si), sabendo que as ligações entre silício, oxigênio e alumínio ocorrem com diferentes interações.

Tabela 5.2 - Identificação das faixas de temperatura e perdas de massa para o Al-MCM-41 não calcinado.

Amostra	Faixas de Temperatura °C	Perdas de Massas (%)
Al-MCM-41	50,18 - 127,41	3,93
	127,41 - 349,69	34,82
	349,69 – 509,00	2,92

5.1.5.2 Comportamento cinético do óleo de girassol sobre Al-MCM-41

As curvas TG do óleo de girassol e do óleo com catalisador (óleo/Al-MCM-41) são mostrados na Figura 5.6. A perda mássica, comum às duas curvas TG, ocorreu na faixa de 300 – 496 °C, atribuída à vaporização dos compostos (ácidos graxos) presentes nos dois óleos do óleo de girassol. No entanto, observa-se na Tabela 5.3 que a temperatura inicial das perdas variam, havendo uma diminuição ao ser adicionado o catalisador, sugerindo assim que os compostos presentes no óleo/Al-MCM-41 tem massa molecular menor que os do óleo, ou seja foram degradados, indicando a atividade catalítica deste sólido durante a pirólise do óleo de girassol. Esse comportamento pode ser explicado pela acidez do Al-MCM-41.

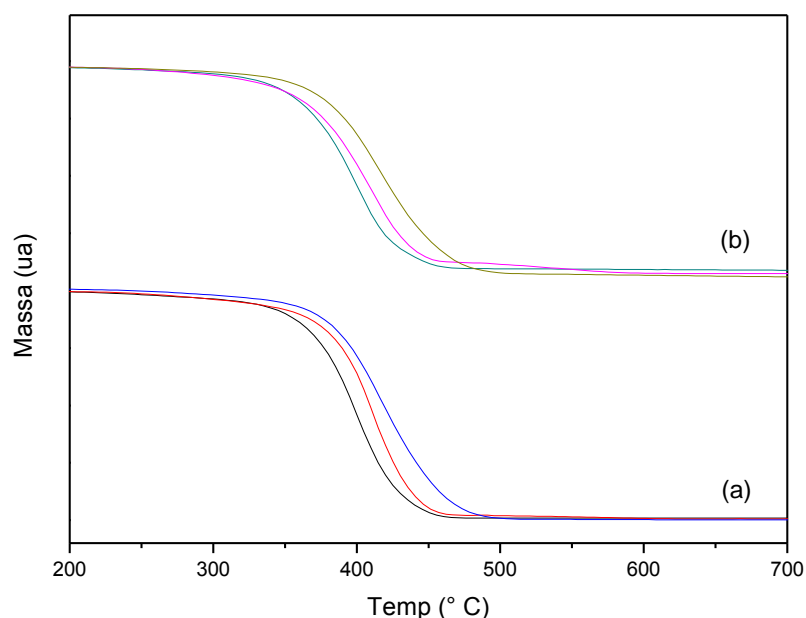


Figura 5.6 - (a) Curvas de TG do óleo de girassol, (b) óleo/AlMCM-41 com diferentes razões de aquecimento β_i ($i = 5; 10$ e 20 °C min⁻¹).

Como se pode observar na Tabela 5.3, as amostras apresentam uma única perda acentuada na faixa de temperatura de 300 – 496 °C, de modo que este intervalo foi selecionado para estudos cinéticos.

Tabela 5.3 - Faixas de temperaturas da pirólise do óleo/AlMCM-41 e óleo de girassol de acordo com as curvas TG.

Amostras	Faixas de Temperatura (°C)
Óleo de Girassol	340-496
Óleo/Al-MCM-41	300-466

A Figura 5.7 mostra a conversão obtida em função da degradação do óleo em função da temperatura para o óleo puro e na presença de 20% em peso do catalisador. A degradação na presença do Al-MCM-41 foi mais eficiente, pois necessitou de menor energia.

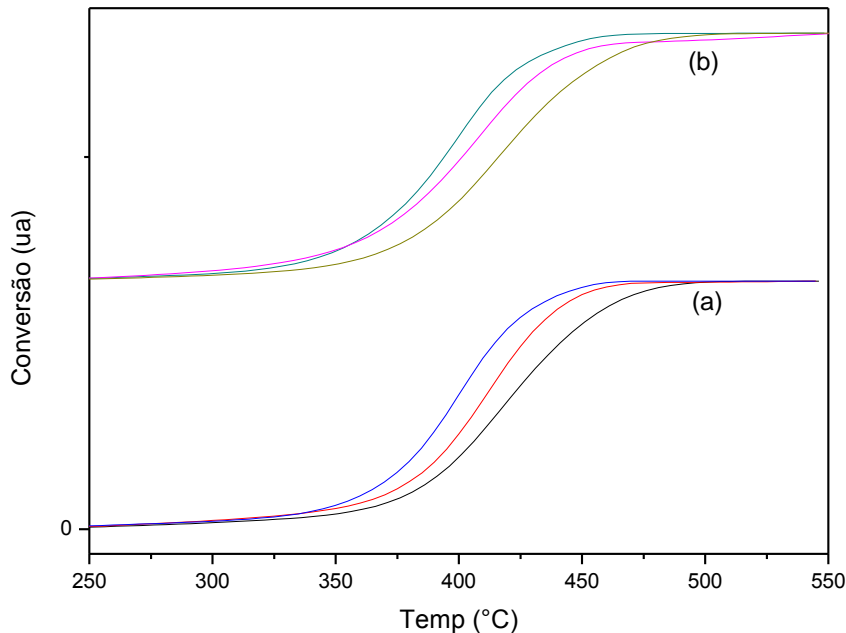


Figura 5.7 - (a) Conversão do óleo de girassol, (b) óleo/AlMCM-41 em função da temperatura com diferentes razões de aquecimento α_i ($i = 5; 10$ e 20 °C min⁻¹).

Vyazovkin e Goryachko (1992) desenvolveram um método cinético (model-free kinetic) onde as taxas de aquecimento permitem avaliar múltiplas reações cinéticas simples e complexas ao mesmo tempo. Sabe-se que a taxa de reação de uma reação térmica e catalítica depende de conversão (α), temperatura (T) e tempo (t). Para cada processo, a taxa de reação em função da conversão, $f(\alpha)$, é diferente e deve ser determinada a partir dos dados experimentais. Para as reações individuais, a avaliação de $f(\alpha)$, na ordem “n” é possível. Para reações complexas, tal como as que ocorrem na pirólise do óleo, por exemplo, a avaliação de $f(\alpha)$ é complicada e, em geral desconhecida. Neste caso, para obter informações confiáveis e consistentes sobre a cinética global do processo, o método do model-free kinetics foi aplicado baseada na teoria Vyazovkin.

Esta teoria é baseada em uma técnica isoconversional computacional que calcula a energia de ativação efetiva (E_a) em função da conversão (α) de uma reação química, $E = f(\alpha)$. Os métodos que fazem uso do princípio isoconversional afirmam que em uma medida constante de conversão, a taxa de reação é uma função apenas da temperatura de forma que:

$$\left[\frac{d \ln(d\alpha / dt)}{dT^{-1}} \right] = -\frac{E_a}{R} \quad (5.2)$$

Na equação (5.2), E_a é o parâmetro de Arrhenius (energia de ativação aparente), R é a constante do gás, T é a temperatura, t é o tempo, e α é a medida de conversão, que pode ser determinada a partir da análise de TG como uma perda de massa fracionada. O model-free

kinetics é um programa baseado na teoria Vyazovkin para estudos de decomposição da reação complexa. A abordagem segue todos os pontos de conversão de múltiplas experiências, em vez de um único. A reação química é medida pelo menos em três diferentes taxas de aquecimento (β) e as respectivas curvas de conversão são calculadas fora das curvas TG medidas (Vyazovkin & Goryachko, 1992).

A energia de ativação para a decomposição térmica e termocatalítica do óleo de girassol esta mostrada na Figura 5.8. Para o óleo a energia de ativação a 45%, foi de 249 Kj.mol^{-1} , enquanto que para a amostra óleo/Al-MCM-41 a energia de ativação foi menor, 221 Kj.mol^{-1} , baseado nessa diminuição, pode-se supor que os catalisadores mesoporosos são promissores na degradação do óleo vegetal.

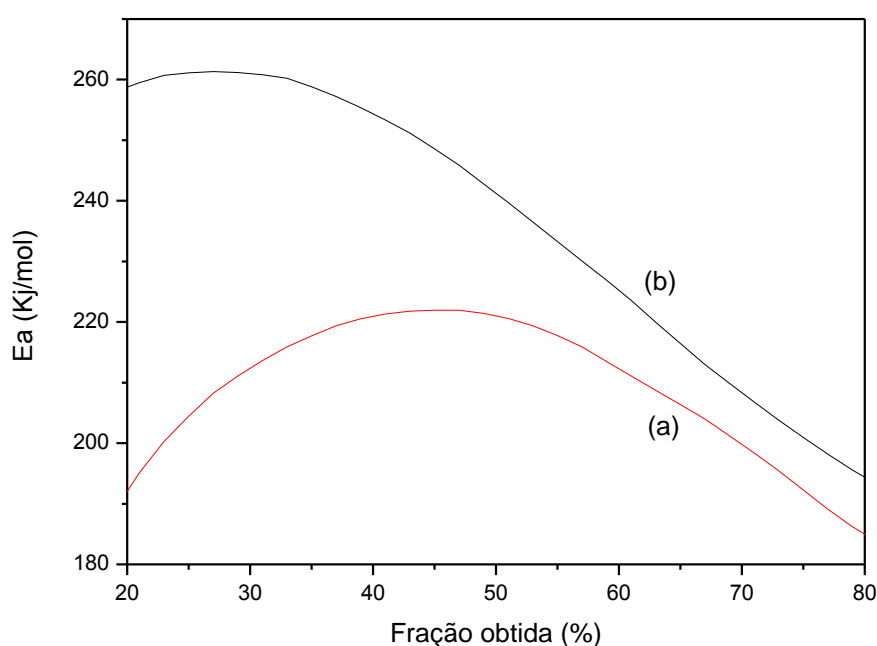


Figura 5.8 - Energia de Ativação do (a) óleo/Al-MCM-41 e (b) óleo de girassol.

5.2 Pirólise térmica e termocatalítica do óleo de girassol

5.2.1 Influência de parâmetros no processo de pirólise térmica

Vários fatores podem influenciar no rendimento dos produtos na reação de craqueamento, neste trabalho analisaremos a influencia da temperatura, da taxa de

aquecimento, do tempo de permanência e do fluxo do gás de arraste, no rendimento do produto.

5.2.1.1 Temperatura da pirólise

Alguns ensaios foram realizados a fim de escolher a temperatura ideal da pirólise a ser usada. Temperaturas entre 200 – 475 °C foram analisadas, onde se observou que a temperatura muito baixa não completava o processo de pirólise, por outro lado à temperatura muito elevada causava desperdício de energia, além de provocar a degradação, resultando em produtos indesejáveis, como elevada formação de gases, e, conseqüentemente, baixo rendimento de frações líquidas.

Objetivou-se maximizar a formação do bioóleo dentro dos limites permitidos pela pirólise.

Na faixa de 350 °C deu-se o início à formação dos compostos voláteis que permaneceu até os 400 °C, onde vapores condensavam-se originando a fase 1 permanecendo até os 425 °C, onde começou-se a formação da fase 2 permanecendo até 470 °C onde terminou o processo pirolítico.

5.2.1.2 Influência da taxa de aquecimento

Analisou-se a taxa de aquecimento, entre 5 – 15 °C.min⁻¹. E se constatou que, com aquecimento lento, ocorrem reações secundárias que aumentam a formação de gases, enquanto taxas de aquecimento elevadas diminuem o rendimento do produto líquido. Isto se dá, porque o tempo de resfriamento para condensação é reduzido, ocasionando perda de produto que pode ser observada dentro da mangueira de saída de gás, após a coleta dos produtos. Obteve-se melhor rendimento de bioóleo com a taxa de aquecimento intermediária de 8 °C.min⁻¹.

5.2.1.3 Influência do tempo de permanência

Para permanência nos patamares, foram utilizados os períodos de 5, 7, 10 min em temperaturas de 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 400, 425, 450, 460 ou 470 °C. Adequou-se o processo, com finalidade de obter-se a máxima quantidade de bioóleo com temperatura máxima de 470 °C e tempo de permanência 10 min. Passou-se então, a utilizar permanência de 10 min em todas as temperaturas.

5.2.1.4 Influência do gás de arraste

Como gás de arraste e de inertização utilizou-se N₂, testando-se vazões de 50, 100 e 200 mL.min⁻¹, onde pode-se verificar que a vazão mais indicada foi a de 100 mL.min⁻¹.

Adequar à vazão do gás é necessário, pois em determinado estágio a geração de gases da própria pirólise é elevada e a vazão reduzida de N₂ não consegue carregar os gases ocorrendo condensação de vapores nas duas extremidades do reator e, conseqüentemente, perda de produto líquido. No entanto, se a vazão for muito elevada, no intervalo de formação de gases da pirólise, poderá ocorrer comprometimento da vidraria, além de desperdício de parte dos vapores condensáveis, que passam a ser levados pelo gás de arraste, condensando dentro da mangueira de saída, que se situa após o sistema de coleta.

5.2.2 Influência de parâmetros no processo de pirólise termocatalítica

Como na pirólise térmica, os parâmetros também podem influenciar no rendimento do bioóleo obtido na pirólise termocatalítica foram analisados como à temperatura, à taxa de aquecimento, o tempo de permanência, o fluxo do gás de arraste e à percentagem de catalisador.

5.2.2.1 Temperatura da pirólise

Como já foi relatado, à influência da temperatura da pirólise, afeta diretamente ao rendimento do bioóleo obtido. Na faixa de 300 °C deu-se o início à formação dos compostos voláteis que continuou até 375 °C. A partir de 375° iniciou a formação de vapores condensáveis originando a fase 1, líquido amarelo, isso continuou até os 400 °C. A partir de 400 °C começou a formação da fase 2, líquido marrom, permanecendo até 425 °C onde terminou o processo pirolítico.

5.2.2.2 Influência da taxa de aquecimento

Analisou-se a taxa de aquecimento, entre 5 – 15 °C.min⁻¹. Constatou-se que, com aquecimento muito lento, ocorre formação de reações secundárias, elevando a formação de gases, enquanto taxas de aquecimento elevadas diminuem o rendimento do produto líquido. Isto ocorre devido o mau resfriamento, impossibilitando uma boa condensação dos gases, ocasionando perda de produto líquido que pode ser observada dentro da mangueira de saída de gás, após a coleta dos produtos. Obteve-se melhor rendimento de bioóleo com taxa de aquecimento de 11 °C.min⁻¹.

5.2.2.3 Influência do tempo de permanência

Para permanência nos patamares, foram utilizados os períodos de 5, 7, 10 min em temperaturas de 300, 325, 350, 400 ou 425 °C. Adequou-se o processo, com finalidade de obter-se máxima quantidade de bioóleo com temperatura máxima de 425 °C, obtendo-se maior rendimento com tempo de permanência 7 min. Passou-se então, a utilizar permanência de 7 min em todas as temperaturas.

Observou-se que utilizando tempo de permanência longo elevou-se o rendimento da fração gasosa, reduzindo rendimento de bioóleo. Ao submeter o processo a tempo de permanência muito reduzido não há tempo suficiente para ocorrer o resfriamento, o que, conseqüentemente, dificultará na condensação de vapores, ocasionando uma redução no rendimento do bioóleo.

5.2.2.4 Influência do fluxo de gás de arraste

Seguindo o uso do gás de arraste utilizado na pirólise térmica, foi usada a mesma vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ na pirólise termocatalítica.

5.2.2.5 Influência da porcentagem de catalisador

Como porcentagem utilizou-se a razão de 1% e 2% da relação massa do óleo como a massa de catalisador. Com base nos experimentos a porcentagem de 1% apresentou desempenho melhor no rendimento do bioóleo. Com porcentagem maior, a reação ocorre mais rápida devido a maior área de contato, mas, o sistema de resfriamento não suporta a demanda de gases e acaba por não condensar o bioóleo, diminuindo assim seu rendimento.

5.2.3 Temperatura de formação de produtos

A fração gasosa, não foi coletada e seu rendimento foi calculado por diferença de massa. A partir de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ deu-se início a quebra de moléculas caracterizada pela formação de gases, que persistiu até a temperatura de $325 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir de $325 \text{ }^\circ\text{C}$ formavam-se gotículas amarela na saída do reator. A concentração destas gotículas aumentava à medida que a temperatura era aumentada, entre $350 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ a mesma foi coletada no balão. Esta fração (F1), foi denominada de bioóleo.

Iniciou-se a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a formação de produtos de cor marrom. Esta fração foi denominada de Fração ácida (F2), foi coletada entre $400 - 425 \text{ }^\circ\text{C}$.

A fase ácida continua se formando até no máximo $425 \text{ }^\circ\text{C}$, quando então se encerra o processo pirolítico.

O resíduo, correspondente à fração sólida permanece dentro da barqueta e é coletado após resfriamento do sistema, trata-se de uma fração reduzida inferior a 1% da massa de óleo inicial.

5.2.4 Rendimentos e produtos obtidos

- No que se diz respeito à pirólise térmica, obteve-se melhor rendimento de bioóleo utilizando temperatura máxima de 470 °C, taxa de aquecimento igual a 8 °C, tempo de permanência de 10 min em cada patamar de temperatura (200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 400, 425, 450, 460 ou 470 °C) e vazão de gás de arraste de 100 mL.min⁻¹.
- Para a pirólise termocatalítica, obteve-se melhor rendimento de bioóleo utilizando temperatura máxima de 425 °C, taxa de aquecimento igual a 11 °C, tempo de permanência de 7 min em cada patamar de temperatura (300, 325, 350, 375, 400 e 425 °C), vazão do gás de arraste de 100 mL.min⁻¹ e 1% de catalisador.

O balanço do rendimento encontra-se a seguir na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Rendimento baseado na massa dos produtos das pirólises.

Amostra	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)
Térmica	23,8	54,8	21,1	0,3
Termocatalítica	24,6	45,5	29,0	0,9

F1 = Bioóleo; F2 = Fração ácida; F3 = Gases e F4 = Sólido.

A Tabela 5.4 compara os relativos aos processos de pirólise térmica e termocatalítica, mostrando como resultado as massas das frações líquidas orgânicas, gases e fração sólida.

A atividade do catalisador foi comprovada no que diz respeito à aceleração da reação, diminuindo o tempo de reação e a temperatura máxima de pirólise, gerando uma economia de energia. Ela foi também responsável pelo abaixamento da acidez da fração (F2) no processo pirolítico, ocasionando uma desoxigenação na F2, fato interessante para a qualidade do combustível. O aumento da atividade catalítica é indicada também pelo aumento da fração gasosa (F3) e dos resíduos (F4).

5.3 Identificação e caracterização das frações líquidas obtidas

Para identificar grupos funcionais e compostos presentes nas frações líquidas orgânicas, as amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa. As frações do bioóleo e ácida também foram submetidas a testes de índice de acidez.

5.3.1 Espectroscopia de absorção na região de infravermelho

A Figura 5.9 apresenta os espectros de infravermelho do óleo de girassol e das frações líquidas orgânicas obtidas nas pirólises térmica e termocatalítica do óleo de girassol.

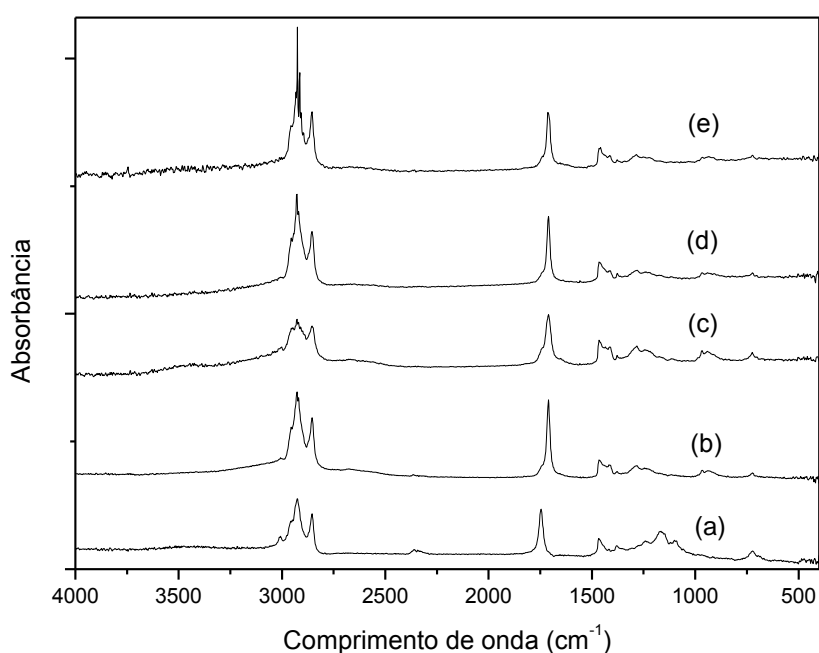


Figura 5.9 – Espectros de absorção na região do infravermelho do (a) óleo de girassol, (b) bioóleo sem catalisador, (c) bioóleo/Al-MCM-41, (d) fração ácida sem catalisador e (e) fração ácida/Al-MCM-41.

Ao comparar os espectros do óleo de girassol com os espectros dos produtos das pirólises térmica e termocatalítica, observa-se a elevação da linha de base do espectro, mostrando a banda larga da deformação axial de OH na região de aproximadamente 2750 – 3350 cm^{-1} em todos os espectros, isto ocorre devido à dimerização entre as moléculas de ácidos graxos pela ligação hidrogênio que se formam entre os grupos carboxílicos dos mesmos apresentando absorvância ao longo dessa faixa e em outras regiões do espectro, como por exemplo, 1150 – 1330 cm^{-1} , indicado pela deformação axial C-O. Além da identificação de ácidos, pode-se também verificar a presença de modos vibracionais que evidenciam a

presença de alcanos e alcenos (Idem; Katikaneni; Bakhshi, 1996; Ribeiro, 2006) nos modos vibracionais de C-H na região 2860 – 2920 cm^{-1} .

Nota-se nos espectros da Figura 5.9, na amostra do bioóleo com catalisador em 1710 cm^{-1} referente à deformação axial de C=O dos ácidos carboxílicos, têm menor intensidade na amostra obtida pela pirólise termocatalítica. Comparando os espectros das amostras catalíticas com as térmicas, percebe-se que ocorreu a desoxigenação dos produtos oriundo do craqueamento primário devido os sítios ácidos presentes no catalisador.

5.3.2 Índice de acidez

A Tabela 5.5 apresenta os índices de acidez das frações de bioóleo e frações ácidas obtidas nas pirólises térmica e termocatalítica do óleo de girassol.

Tabela 5.5 – Índice de acidez dos líquidos orgânicos das pirólises térmica e termocatalítica.

Amostra	F1 (mg NaOH.g ⁻¹)	F2 (mg NaOH.g ⁻¹)
Térmica	17,3	43,5
Termocatalítica	16,5	20,8

Como se pode analisar a Tabela 5.5, os resultados apresentados corroboram a análise por infravermelho, apresentados e discutidos anteriormente. Os dados indicam que as frações dos líquidos orgânicos bioóleo e fração ácida provenientes da pirólise termocatalítica apresentam uma redução no índice de acidez, quando comparadas com as frações do líquido orgânica proveniente da pirólise térmica; esse fato reflete a atuação desoxigenante das amostras no processo de pirólise termocatalítico do óleo de girassol, já indicada pelos resultados de infravermelho. Esses resultados são coerentes com a análise de infravermelho, onde se percebe que as bandas características de ácidos carboxílicos têm menor intensidade nas amostras obtidas pela pirólise termocatalítica. Fato que pode ser explicada pela ação desoxigenante do catalisador no craqueamento secundário do óleo.

5.3.3 Cromatografia gasosa

Como se pode perceber na Tabela 5.6, os dados indicam uma semelhança na composição dos produtos obtidos na pirólise térmica e termocatalítica, confirmando a idéia de que a presença de catalisadores não alteram significativamente a composição dos produtos da pirólise de um óleo vegetal, como relatado na literatura (Twaiq et al., 2003; Williams & Horne, 1995; Idem; Katikaneni; Bakhshi., 1997; Quirino, 2006; Chew & Bhatia, 2009; Benson et al, 2009; Kubicka & Kaluza, 2010).

Tabela 5.6 – Porcentagens dos produtos obtidos das pirólises térmicas e termocatalítica através da cromatografia gasosa.

Produtos	F1 (%)	F1/Al-MCM-41 (%)	F2 (%)	F2/Al-MCM-41 (%)
Ácidos	(17) 22,6	(14) 18,66	(32) 42,66	(21) 28
Hidroc	(41) 54,68	(40) 53,34	(35) 46,68	(36) 48
Outros	(17) 22,66	(21) 28	(08) 10,66	(18) 24
Nº de compostos diferentes	75	75	75	75

F1 = Bioóleo sem catalisador; F1/Al-MCM-41 = Bioóleo com catalisador; F2 = Fração ácida sem catalisador e F2/Al-MCM-41 = Fração ácida com catalisador.

Por outro lado, demonstra-se que a distribuição dos produtos é modificada pela ação do catalisador, onde se pode notar que a percentagem de ácidos presentes na fração ácida sem catalisador é superior à percentagem de ácidos na fase ácida com catalisador. Esse comportamento pode estar associado à facilidade de difusão dos compostos originários do craqueamento primário do óleo de girassol, especialmente dos ácidos graxos, pelos canais mesoporosos do catalisador empregado. Tal difusão facilita a desoxigenação das cadeias carbônicas destes compostos possibilitando, assim, a obtenção dos hidrocarbonetos.

Outro fator que influência bastante nos produtos, é a composição da matéria prima, neste caso óleo de girassol. Óleos e gorduras com elevada quantidade de ácidos graxos insaturados e com cadeias carbônicas relativamente pequenas favorecem a obtenção da fração da gasolina com elevado teor de aromáticos (Idem; Katikaneni; Bakhshi, 1996). As insaturações facilitam o craqueamento de cadeia carbônica e as reações de ciclização e

posteriormente aromatização (Idem; Katikaneni; Bakhshi, 1996). Já aqueles com elevado teor de ácidos graxos saturados e com cadeias carbônicas grandes favorecem a obtenção da fração diesel com menor quantidade de aromáticos.

Nota-se que a amostra termocatalítica da fase do F1 denominada de bioóleo apresenta resultados mais adequados à faixa do diesel, quando comparadas as demais amostras. Indicando que os sítios ácidos encontrados no catalisador Al-MCM-41 foram eficientes para a pirólise do óleo (Melo, 2010).

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6 Conclusões

Baseando-se nas técnicas de caracterização empregadas para analisar as propriedades do catalisador mesoporoso do tipo Al-MCM-41 e o comportamento cinético da pirólise do óleo de girassol sobre esse material mesoporoso pode-se concluir que:

- O Al-MCM-41 com razão Si/Al = 50 foi sintetizado através do método hidrotérmico com ajuste de pH diário;
- O DRX comprovou a formação da estrutura hexagonal unidimensional, e a adsorção de nitrogênio mostrou que o material tem área superficial satisfatória para catalise;
- O estudo cinético mostrou que a energia de ativação da pirólise do óleo de girassol catalisada pelo material mesoporoso do tipo Al-MCM-41 necessitou de uma menor energia do que a do óleo de girassol sem catalisador, mostrando que a presença do alumínio contribuiu para o aumento de acidez do material;

Com base nos processos de pirólise térmica e termocatalítica do óleo de girassol, concluiu-se que:

- Proporcionaram a obtenção de duas frações líquidas, contendo uma fase denominada fase ácida e outra denominada de bioóleo;
- No que se diz respeito à pirólise térmica, obteve-se melhor rendimento de bioóleo utilizando temperatura máxima de 470 °C, taxa de aquecimento igual a 8 °C, tempo de permanência de 10 min em cada patamar de temperatura (200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 400, 425, 450, 460 ou 470 °C) e vazão de gás de arraste de 100 mL.min⁻¹;
- No que se diz respeito à pirólise termocatalítica, obteve-se melhor rendimento de bioóleo utilizando temperatura máxima de 425 °C, taxa de aquecimento igual a 11 °C, tempo de permanência de 7 min em cada patamar de temperatura (300, 325, 350, 375, 400 e 425 °C), vazão do gás de arraste de 100 mL.min⁻¹ e 1% de catalisador;
- As frações líquidas coletadas apresentam coloração do marrom ao amarelo, sendo a primeira fração com coloração amarelada e a segunda com coloração marrom;
- A segunda fase coletada denominada de fração ácida, tanto na pirólise térmica quanto termocatalítica, apresentou índice de acidez elevado;
- A primeira fração coletada denominada de bioóleo apresenta compostos com uma semelhança ao do diesel de petróleo, apresentando-se como uma alternativa promissora para estudos avançados como biocombustível líquido similar ao diesel.

Recomendações

- Caracterizar o Al-MCM-41 através de: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de alta resolução, objetivando verificar o arranjo de poros e a espessura das paredes dos materiais sintetizados; e Ressonância Magnética Nuclear de alumínio e silício, determinando assim as espécies de alumínio que foram incorporadas aos suportes;
- Realizar troca iônica no material mesoporoso Al-MCM-41 para aumentar a acidez, a fim de testá-lo no craqueamento termocatalítico.
- Constituir misturas dos produtos gerados através dos craqueamentos térmicos e termocatalíticos com diesel de petróleo e avaliar as propriedades físico-químicas das mesmas.
- Avaliar as propriedades de estabilidade oxidativa dos produtos gerados através dos craqueamentos térmicos e termocatalíticos.
- Obter os produtos gerados através dos craqueamentos térmicos e termocatalíticos a partir de outras matérias primas, tais como óleo de dendê e sebo animal.
- Testar a atividade catalítica de outras peneiras moleculares micro e mesoporosas no craqueamento termocatalítico de óleos e gorduras.
- Fazer coleta em batelada e testar métodos de separação como: decantação, que poderá ser acelerada por centrifugação e destilação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências bibliográficas

AGUIAR, R. H., *Avaliação de girassol durante o armazenamento, para uso como semente ou extração de óleo*. 2001, 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ALENCAR, J. W., ALVES, P. B., CRAVEIRO, A. A. Pyrolysis of tropical vegetable oils. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, n.31, p. 1268-1270, 1983.

ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR., V. J.; SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B. Model free-kinetics applied to CTMA⁺ removal of AIMCM-41 molecular sieves. *Thermochimica Acta*, v. 413, p. 235-240, 2004.

ARAUJO, L. R. R. et al., *Materials Research*. v. 9, p 181-184, 2006.

BARRETT, E. P.; JOIYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. *Journal American Chemistry Society*, v. 73, p. 373- 380, 1953.

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, Y. B.; SCHELENKER, I. L., A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. *Journal American Chemistry Society*, v. 114, p.10843, 1992.

BENSON, T. J.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, W. T.; ALLEY, E. G.; HOLMES, W. E. Elucidation of the catalytic cracking pathway for unsaturated mono-, di-, and triacylglycerides on solid acid catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 303, n. 1-2, p. 117-123, 2009.

BERLINI, C.; FERRARIS, G.; GUIDOTTI, M., MORETTI, G.; PSARO, R.; RAVASIO, N. A comparison between [Ti]-MCM-41 and amorphous mesoporous

sílica- titânia as catalysts for the epoxidation of bulky unsaturated alcohols. *Microporous Mesoporous Materials*, v. 44, p. 595- 602, 2001.

BIZ, S.; OCCELLI, M. L. Synthesis and characterization of mesostructured materials. *Catalysis, Science and Engineering*, v. 40, p. 329-407, 1998.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal American Chemistry Society*, v. 60, p. 309- 315, 1938.

CHANG, C. C.; WAN, S. W., *Industrial and Engineering Chemistry*. v. 39, p. 1543, 1947.

CHEN, X. et al., Characterization and catalytic performance of mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials. *Catalysis Letters*, v. 44, p. 4123-4128, 1997.

CHEN, G.; et al., *Photophysical properties of a naphthalimide derivative encapsulated within Si-MCM-41, Ce-MCM-41 And Al-MCM-41*. Laboratory For Advanced Materials, Institute Of Fine Chemicals, East China University Of Science And Technology, Meilong Road, Shanghai 372, People's Republic of China, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Gakuen-cho, Sakai, Japan. 2009.

CHEW, T. L.; BHATIA, S. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. *Bioresource Technology*, v. 100, n.9, p. 2540-2545, 2009.

CIESLA, U.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous materials*, v. 27, p. 131- 149, 1999.

CIOLA, R., *Fundamentos da Catálise*. 1ª ed. São Paulo.1981. p.7-15.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S., *Introdução a Métodos Cromatográficos*. 5ª ed; Campinas: Editora da Unicamp, 1993.

CORMA, A.; NAVARRO, M. T.; PEREZ-PARIENTE, J. Acidity and stability of MCM-41

crystalline aluminosilicates. *Journal of Catalysis*, v. 148, p. 569-574 1994.

COSTA, A. A., *Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Metaloporfirínicos Suportados em MCM - 41*. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.

DANTAS, H.J.; SOUZA.; A.G.; CONCEIÇÃO, M.M. *Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (Gossypium Hisut)*.2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

DINIZ, J., *Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: Produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente*. 2005 Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

EMBRAPA. Tecnologias da produção de girassol. Disponível em <http://www.cnpso.embrapa.br/producaogirassol/>. Acesso em: 22 agosto 2010.

EVERETT, D. H. Pore systems and their characteristics. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 39, p. 1-21, 1998.

FORTES, I. C. P.; BAUGHB, P. J. *Journal of Brazilian Chemical Society.*, v. 10, p .469, 1999.

FRASCH, J.; LEBEAU, B.; SOULARD, M.; PATARIN, J.; ZANA, R. In situ investigations on cetyltrimethyl ammonium surfactant/silicate systems, precursors of organized mesoporous MCM-41-type siliceous materials. *Langmuir*, v.16, p. 9049, 2000.

GERÇEL, F. H., Production and characterization of pyolysis liquids from sunflower-pressed bagasse, *Bioresource Technology*, n.85, p.113-117, 2002.

GONZALEZ, W. A. et al., *Biodiesel a partir de óleos vegetais*. 3º Enc. Energ. Meio Rural, Campinas-SP, Brasil, 2000.

GONZALEZ, W.A.; MACHADO, C.R.; BARRETO, E.J.F.; DALL'OGGIO, E.L., *Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura Soluções Energéticas para a Amazônia*, 2008.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R., *Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*. Editado pela Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam. *Energy and Fuels*. v. 10, n. 6, p. 1150-1162, 1996.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N., Fuel Process. *Technol*, v. 51, p.101, 1997.

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A., Adsorption study of surface properties of MCM-41 materials with different pore sizes. *J. Phys. Chem*, v. 101, p. 583, 1999.

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.

KUMAR, D. et al. Aluminum incorporation in mesoporous molecular sieves. *Studies in Surface Science Catalysis*, v. 48, p. 243-250, 1994.

LEITE, R. M. V. B. C.; CASTRO, C.; BRIGHENTI, A. M.; OLIVEIRA, F. A.; CARVALHO, C. G. P.; OLIVEIRA, A. C. B. *Indicações para o cultivo de girassol nos Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás e Roraima*. Comunicado técnico n. 78, EMBRAPA Londrina PR fevereiro, 2007.

LIMA, D. G.; SOARES, C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, n.71, p. 987-996, 2004.

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

MCALLISTER, R; BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass, *Renew. Sust. Energy Rev*, v. 4, p.1-73, 2000.

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

MARTENDAL, A., *Modelo de Catálise Enzimática: Síntese e Ciclização Intramolecular de 2-(2 Bromoetoxi)-3-Alquilfenóis*. 2004. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p.358-364, 2006.

MELO, A. C. R. *Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol (Helianthus annuus L.) sobre materiais micro e mesoporosos*. 2010. 154f. Tese (Doutorado Química) - Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K.; *Desafio da acidez na catálise em estado sólido*. Escola de Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. *Óleos e gorduras vegetais - Processo e análises*. Florianópolis: Editora da UFSC, 1986.

OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, O. V. *Extração de óleo de girassol utilizando miniprensas*. Documentos EMBRAPA, 2004.

QING, C.; LI'E; WEIREN, B.; YONGKANG, L. *Fuel process.Technol.* v. 90, p. 337, 2009.

QUIRINO, R. L., *Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja*.2006. 67f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília.

RIBEIRO, E. B. *Estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (Ricinus communis) na presença de diversos catalisadores*. 2006. 58f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.

RODRIGUES, J. P., *Avaliação da produção de combustíveis em processos de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo*. 2007. 61f. Dissertação (Mestrado em Química). Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília.

ROQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K.S.W.; *Characterization of Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1994.

RYOO, R.; HIM, J. M.; KO, C. H. Improvement of structural integrity of mesoporous molecular sieves for practical applications. *Studies in Surface Science Catalysis*, v. 117, p.151-158, 1998.

SANTOS, A. L. F., *Produção de Bio-Óleo a partir do Craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal* 2007. 82f. Dissertação (Mestrado em Química) - Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília.

SANTOS, P.S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1998.

SANTOS, J. C. O.; DANTAS, J. P.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M. Thermal stability of comercial edible oils by termogravimetry. In CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, GORDURAS E BIODIESEL, n. 2, Varginha-MG, *Anais*, Varginha, p. 624-629, 2005.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potencial applications. *Studies in Surface Science Catalysis*, v. 102, p. 1-32, 1996.

SETTLE, F., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice Hall, 1997.

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*. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo para o Setor de Petróleo e Gás - PRH/ANP-14. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, E.C.; PAOLA, M.V.R.V.; MATOS, J.R.; Análise Térmica Aplicada à Cosmetologia. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*. vol. 43, n. 3, 2007.

SILVERSTAIN, R. S. et al.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Espectrometria no Infravermelho. *Guanabara Koogan*. p. 63-101, 1971.

SKOOG, D. A.; HOLLER F.J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 2003 c. 20 e 27. p. 445-447, 620-640.

SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, J. C. O.; PRASAD, S.; SILVA, M. C. D.. Thermoanalytic and kinetic study of sunlower oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineerin*, v.21, n.2, p. 265-273, 2004.

SOUZA, M.J.B., *Desenvolvimento de Catalisadores de Cobalto e Molibdênio Suportados em Materiais tipo MCM-41 para a Hidrodessulfurização de Frações de Petróleo*. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SUAREZ, P. A. S., *Energia para o Mercosul: edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia*, UNESCO, RECyT, MCT, 2005.

TWAIQ, F. A.; ZABIDI, N. A. M.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. *Fuel Processing Technology*, v. 84, n. 1-3, p. 105-120, 2003.

VARTULI, J.C.; SCHMITT, K.D.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M. E.; McCULLEN, S.B.; HELLRING, S.D.; BECK, J.S.; SCHLENKER, J.L.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W. Development of a Mechanism for M41S Materials. *Studies in Surface and Catalysis*, v. 84. p. 53, 1994.

VIEIRA, O. V., *Ponto de maturação ideal para colheita do girassol visado alta qualidade da semente*. 2005. 93f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

VONGHIA, E.; BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A., *Energy and Fuels*. n.9, p. 1090, 1995.

VYAZOVKIN, S.; GORYACHKO, V. Potentialities of software for kinetic processing of thermoanalytical data by the isoconversion method. *Thermochimica Acta*, v. 194, p. 221-230, 1992.

WEAST, R. C.; *Handbook of Chemistry and physics*, Chem. Rubber Publish. Comp, Cleveland, Ohio, USA, D-233, 52nd, 1972.

WILLIAMS, P.; HORNE, P. A. The influence of catalytic type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 31, p. 39-61, 1995.

YOUGUN, S., SENSOZ, S., KOÇKAR, O. M. Characterization of pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse. *Biomass and Bioenergy*, n.20, p.141-148, 2001.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. *Industry Engineering Chemistry*, v. 35, p. 2075-2090, 1996.

ZHOLOBENKO, V. L. et al. Synthesis of MCM-41 materials: in situ FTIR study. *Microporous Materials*, v. 11, p. 83-86, 1997.