

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol
(*Helianthus annuus* L.) sobre materiais micro e mesoporosos

Ana Cláudia Rodrigues de Melo

Tese de Doutorado
Natal/RN, dezembro de 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Ana Cláudia Rodrigues de Melo

**CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE
GIRASSOL (*Helianthus annuus* L.) SOBRE MATERIAIS MICRO E
MESOPOROSOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

NATAL, RN

2010

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Melo, Ana Cláudia Rodrigues de.

Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.) sobre materiais micro e mesoporosos / Ana Cláudia Rodrigues de Melo. Natal, RN, 2010.

154 f.

Orientador: Antonio Souza de Araujo

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Zeólito sintético –Tese. 2. Zeólita beta - Tese. 3. MCM-41 - Tese. 4. AIMCM-41 - Tese. 5 Craqueamento térmico - Tese. 6. . Craqueamento termocatalítico – Tese. I. Araújo, Antônio Souza. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 661.183.6

ANA CLÁUDIA RODRIGUES DE MELO

**CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE
GIRASSOL (*Helianthus annus L.*) SOBRE MATERIAIS MICRO E
MESOPOROSOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 01 de dezembro de 2010

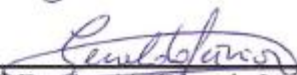
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo (Orientador) – UFRN



Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves - UFRN



Prof. Dr. Geraldo Eduardo Luz Junior - UESPI



Profa. Dra. Solange Assunção Quintella - UFC



Prof. Dr. Valter José Fernandes Junior - UFRN

Ao meu Pai Santíssimo por estar sempre presente me acompanhando, ajudando e amparando na Sua Graça.

A Nossa Senhora por sempre interceder por mim diante do seu Filho amado.

A minha mãe Walcy e meu pai Juventino (in memoriam) que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que, muitas vezes, pudessem realizar os meus.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por proporcionar todos esses anos de grandes lutas e vitórias.

A minha Família, que apesar da distância física, sempre esteve junta e torcendo pelo meu sucesso.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo, pelas orientações, apoio e amizade indispensáveis a realização deste trabalho.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) pela contribuição a minha formação acadêmica.

Aos professores e funcionários do PPGQ, pelo apoio e aprendizado adquiridos durante o curso de doutorado.

Aos colegas e amigos do PPGQ conquistados durante o curso de doutorado.

Aos membros das bancas de qualificação e defesa pela disponibilidade em avaliar e contribuir para a melhora deste trabalho.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas (IFAM) por conceder a licença de afastamento para realização deste trabalho.

Ao Colegiado de Química do IFAM pelo apoio ao afastamento para a realização deste trabalho.

Ao IFAM e a CAPES pela concessão da bolsa de estudos PIQDTEC.

Ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFRN (LCL) e a todos os seus integrantes por todas as análises realizadas.

Ao Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Energia Renováveis (NUPER) da UFRN pelas análises de DRX e MEV realizadas.

Ao Laboratório de Hialotecnia da UFRN, pela confecção do sistema de destilação utilizado neste trabalho.

Ao Laboratório de Membranas e Colóides (LMC) pelas análises de infravermelho realizadas.

A família formada no Laboratório de Catálise e Petroquímica (LCP) da UFRN, pelo acolhimento, disponibilidade, colaboração e principalmente pela amizade.

Aos novos e velhos amigos que me acolheram em suas famílias.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Porque, ainda que vivamos na carne,
não militamos segundo a carne.
Não são carnis as armas com que lutamos.
São poderosas, em Deus, capazes de arrasar fortificações.
Nós aniquilamos todo raciocínio
e todo orgulho que se levanta contra o conhecimento de Deus,
e cativamos todo pensamento e o reduzimos à obediência a Cristo.

II Coríntios 10:3-5

RESUMO

Os materiais microporosos tipo zeólita beta e mesoporosos tipo MCM-41 e AIMCM-41 foram sintetizados hidrotermicamente e caracterizados pelos métodos de difração de raios X, infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, acidez superficial, adsorção de nitrogênio, análise térmica via TG/DTG. Ainda foi realizado um estudo do comportamento cinético termogravimétrico do óleo de girassol sobre os catalisadores micro e mesoporosos citados. Usando curvas integrais da TG e o método cinético de Vyazovkin, foram estimados a energia de ativação, as taxas de conversão e o tempo de degradação do óleo em função da temperatura. O material microporoso zeólita beta apresentou menor cristalinidade, devido à existência de cristais menores e um maior número de defeitos estruturais. Quanto aos materiais mesoporosos MCM-41 e AIMCM-41 apresentaram amostras com formação da estrutura hexagonal unidimensional. O estudo do comportamento cinético do óleo de girassol com os catalisadores zeólita beta, AIMCM-41 e MCM-41, mostrou uma menor energia de ativação frente a energia do óleo de girassol puro, principalmente a zeólita beta. No craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol foram obtidas duas frações líquidas contendo uma fase aquosa e outra orgânica – fração líquida orgânica (FLO). A primeira FLO coletada, tanto no craqueamento térmico quanto no termocatalítico, apresentou índice de acidez muito elevado, sendo assim foi realizada as caracterizações das propriedades físico-químicas da segunda fração de acordo com as especificações da ANP. As segundas FLOs coletadas no craqueamento termocatalítico do óleo de girassol apresentaram resultados na faixa adequada ao diesel de petróleo, apresentando-se como uma alternativa promissora para utilização como biocombustível líquido similar ao diesel, seja em substituição, ou misturado a este.

Palavras-Chave: Zeólita beta. MCM-41. AIMCM-41. Craqueamento térmico. Craqueamento termocatalítico.

ABSTRACT

Microporous materials zeolite type Beta and mesoporous type MCM-41 and AIMCM-41 were synthesized hydrothermally and characterized by methods of X-ray diffraction, Fourier transform infrared, scanning electron microscopy, surface acidity, nitrogen adsorption, thermal analysis TG / DTG. Also we performed a kinetic study of sunflower oil on micro and mesoporous catalysts. The microporous material zeolite beta showed a lower crystallinity due to the existence of smaller crystals and a larger number of structural defects. As for the mesoporous materials MCM-41 and AIMCM-41 samples showed formation of hexagonal one-dimensional structure. The study of kinetic behavior of sunflower oil with zeolite beta catalysts, AIMCM-41 and MCM-41 showed a lower activation energy in front of the energy of pure sunflower oil, mainly zeolite beta. In the thermal cracking and thermocatalytic of sunflower oil were obtained two liquid fractions containing an aqueous phase and another organic - organic liquid fraction (FLO). The FLO first collected in both the thermal cracking as the thermocatalytic, showed very high level of acidity, performed characterizations of physicochemical properties of the second fraction in accordance with the specifications of the ANP. The second FLO thermocatalytic collected in cracking of sunflower oil presented results in the range of diesel oil, introducing himself as a promising alternative for use as biofuel liquid similar to diesel, either instead or mixed with it.

Key Words: Zeolite beta. MCM-41. AIMCM-41. Thermal cracking. Cracking thermocatalytic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triacilglicerídeos pelas reações de: (I) transesterificação; e (II) craqueamento. As equações não estão balanceadas.....	31
Figura 3.2	Reação de transesterificação.....	32
Figura 3.3	Reação global para o craqueamento primário.....	35
Figura 3.4	Mecanismo da transferência do hidrogênio gama.....	36
Figura 3.5	Mecanismo da beta-eliminação para o craqueamento de triacilglicerídeos. A = molécula de triacilglicerídeo onde R, R' e R'' são cadeias carbônicas saturadas ou insaturadas. A' = intermediário altamente instável do processo de degradação de óleos e gorduras. B = moléculas de ácido carboxílico formadas durante o processo. C = ceteno. D = acroleína.....	37
Figura 3.6	Rotas para a degradação dos ácidos formados a partir do craqueamento primário.....	38
Figura 3.7	Mecanismo via formação de radicais para a descarboxilação. Onde RH representa um hidrocarboneto.....	38
Figura 3.8	Direcionadores de estrutura: a) alquil amônio quaternário para materiais microporosos e; b) cetiltrimetil amônio para matérias mesoporosas.....	42
Figura 3.9	A construção de quatro estruturas diferentes de zeólitas a partir sodalita ou β -cavidade. A unidade sodalita é encontrada em estruturas como SOD, LTA, FAU, EMT.....	45
Figura 3.10	Tipos de seletividade com peneiras moleculares.....	47
Figura 3.11	Sítios ácidos de Brønsted em aluminossilicatos.....	48
Figura 3.12	Representação esquemática do sítio ácido de Lewis em aluminossilicatos.....	49
Figura 3.13	Perspectivas dos polimorfos A, B e C da zeólita beta	50
Figura 3.14	Perspectivas da estrutura da zeólita BETA sob diferentes planos. (a) (010), (b) (100) e (c) (001).....	51
Figura 3.15	Mesofases típicas pertencentes à família M41S: (a) arranjo hexagonal de poros monodimensionais MCM-41; (b) estrutura cúbica tridimensional MCM-48 e (c) estrutura lamelar MCM-50..	54
Figura 3.16	Esquema representativo da estrutura hexagonal do MCM-41 antes e após a calcinação, onde (•— - molécula surfactante; T – temperatura; t – tempo; wt - espessura média da parede de sílica; $d_{(100)}$ - distância interplanar no plano (100) e a_0 – parâmetro de estrutura mesoporoso.....	55
Figura 3.17	Difratograma de raios X do material MCM-41.....	56

Figura 3.18	Possíveis mecanismos de formação do MCM-41. (1) iniciada pela fase cristalina líquida e (2) pelo ânion silicato.....	57
Figura 3.19	Mecanismo de direcionamento cooperativo para formação de MCM-41.....	58
Figura 4.1	Autoclave utilizada na síntese hidrotérmica da zeólita beta. Onde 1 = mola; 2 = prato de pressão superior; 3 = prato de pressão inferior; 4 = disco de ruptura; 5 = disco de corrosão; 6 = tampa rosqueada; 7 = tampa de teflon; 8 = copo de teflon e 9 = disco de base.....	64
Figura 4.2	Sistema de calcinação para a remoção do direcionador estrutural TEA ⁺ da zeólita beta e NH ₃ . Onde: 1 = ar sintético; 2 = válvula controladora de fluxo; 3 = “trap” com sílica gel; 4 = forno; 5 = controlador de temperatura; 6 = amostra.....	65
Figura 4.3	Diagrama esquemático do sistema de refluxo utilizado na troca iônica, onde: 1: entrada de água de refrigeração; 2: saída de água de refrigeração; 3: balão de fundo chato; 4: suspensão da zeólita na solução de NH ₄ Cl; 5: agitador magnético com aquecimento, 6: manta de fibra de vidro para isolamento, 7: termômetro.....	66
Figura 4.4	Fluxograma para a síntese da zeólita H-Beta.....	67
Figura 4.5	Fluxograma para a síntese do MCM-41.....	69
Figura 4.6	Autoclave e forno utilizados nos quatro dias de síntese hidrotérmica das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e AIMCM-41.....	69
Figura 4.7	Fluxograma para a síntese do AIMCM-41.....	70
Figura 4.8	Sistema de calcinação para a remoção do direcionador estrutural CTMA ⁺ dos catalisadores mesoporosos MCM-41 e Al-MCM-41. Onde: 1 = nitrogênio, 2 = ar sintético; 3 = válvulas controladoras de fluxo; 4 = “trap” com sílica gel; 5 = forno; 6 = controlador de temperatura; 7 = amostra.....	71
Figura 4.9	Difratômetro de Raios X.....	72
Figura 4.10	Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier....	73
Figura 4.11	Microscópio eletrônico de varredura.....	74
Figura 4.12	(A) Sistema utilizado para saturação de bases orgânicas sobre os catalisadores em estudo para medidas de acidez, seguida por (B) análise termogravimétrica.....	75
Figura 4.13	Equipamento utilizado para análise das propriedades texturais.....	76
Figura 4.14	Termobalança utilizada na análise termogravimétrica.....	78
Figura 4.15	Sistema de destilação simples. (1a) termopar externo com faixa de temperatura do craqueamento; (1b) termopar interno com temperatura inicial de formação dos vapores; (2) manta aquecedora; (3) balão de destilação de fundo redondo; (4) condensador; (5) coletor.....	80

Figura 5.1	Difratogramas de raios X da zeólita beta nas formas: (a) não calcinada – BetaNC, (b) após primeira calcinação – BetaC e (c) após segunda calcinação – H-Beta.....	87
Figura 5.2	Difratogramas de raios X dos materiais mesoporosos (a) MCM-41 e (b) AIMCM-41 nas formas calcinadas.....	88
Figura 5.3	Espectros de infravermelho do direcionador TEOAH (a), da zeólita beta nas formas BetaNC (b), BetaC (c) e H-Beta (d).....	90
Figura 5.4	Espectros de infravermelho do direcionador CTMA ⁺ (a), do MCM-41 nas formas: não calcinada (b) e calcinada (c).....	92
Figura 5.5	Espectros de infravermelho do direcionador CTMA ⁺ (a), do AIMCM-41 nas formas não calcinada (b) e calcinada (c).....	93
Figura 5.6	Microscopia eletrônica de varredura da amostra da zeólita beta após troca iônica (H-Beta).....	95
Figura 5.7	Microscopia eletrônica de varredura da amostra do MCM-41 (a, b) e AIMCM-41 (c,d) calcinado.....	96
Figura 5.8	Possíveis morfologias para partículas de MCM-41.....	96
Figura 5.9	Curvas de TG/DTG mostrando a termodessorção de n-butilamina sobre a zeólita H-Beta.....	98
Figura 5.10	Curvas de TG/DTG mostrando a termodessorção de n-butilamina sobre mesoporoso AIMCM-41.....	98
Figura 5.11	Dessorção da n-butilamina dos sítios de Bronsted com geração de amônia.....	100
Figura 5.12	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K da amostra da H-Beta.....	101
Figura 5.13	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K da amostra do MCM-41 e AIMCM-41.....	102
Figura 5.14	Curvas TG e DTG da amostra BetaNC obtidas a 10°C min ⁻¹	105
Figura 5.15	Curvas TG e DTG das amostras MCM-41 (a) e AIMCM-41(b) com razão Si/Al = 50 não calcinadas obtidas a 10°C min ⁻¹	106
Figura 5.16	Curvas TG e DTG da amostra BetaC obtidas a 10°C min ⁻¹	108
Figura 5.17	Curvas TG e DTG das amostras MCM-41 e AIMCM-41 com Si/Al = 50 calcinada obtidas a 10°C min ⁻¹	108
Figura 5.18	Curvas de TG do óleo de girassol (a) e óleo/H-Beta (b) com diferentes razões de aquecimento β _i (i = 5; 10 e 20°C min ⁻¹)......	110
Figura 5.19	Conversão do óleo de girassol (a) e do óleo/H-Beta (b) em função da temperatura com diferentes razões de aquecimento α _i (i = 5; 10 e 20°C min ⁻¹)......	111
Figura 5.20	Energia de Ativação do Óleo de girassol (a) e Óleo/H-Beta (b)	112
Figura 5.21	Curvas de TG do óleo de girassol (a), óleo/AIMCM-41 (b) e óleo/AIMCM-41 (c) com diferentes razões de aquecimento β _i (i = 5; 10 e 20°C min ⁻¹)......	114

Figura 5.22	Conversão do óleo de girassol (a), óleo/AlMCM-41 (b) e óleo/MCM-41 (c) em função da temperatura com diferentes razões de aquecimento α_i ($i = 5; 10$ e $20^\circ\text{C min}^{-1}$).....	115
Figura 5.23	Energia de Ativação do óleo de girassol (a), óleo/MCM-41 (b) e óleo/AlMCM-41 (c).....	117
Figura 5.24	Foto das frações líquidas coletada durante o craqueamento termocatalítico do óleo de girassol sobre o catalisador AlMCM-41. Primeira fração, à esquerda (descartada); segunda fração, à direita (caracterizada de acordo com as normas para óleo diesel).....	119
Figura 5.25	Curvas de destilação de uma amostra de diesel de petróleo (a), de uma amostra de gasolina (c) e do CGT (b) proveniente do craqueamento térmico do óleo de girassol.....	122
Figura 5.26	Curvas de destilação de uma amostra de diesel de petróleo (a), e das frações líquidas orgânicas CGA1 (d), CGM1 (e) e CGB1(f) proveniente do craqueamento termocatalítico do óleo de girassol.....	123
Figura 5.27	Espectros de absorvância na região do infravermelho do óleo de girassol (a) e das frações orgânicas do craqueamento térmico (b) e termocatalítico com as amostras de H-Beta (d), AlMCM-41 (e) e MCM-41 (c).....	124
Figura 5.28	Cromatogramas das FLO ₂ ^a Fração provenientes dos craqueamentos térmico e termocatalíticos do óleo de girassol sobre os catalisadores H-Beta, MCM-41 e AlMCM-41.....	129
Figura 5.29	Seletividade dos hidrocarbonetos, na faixa de C5 a C17, presentes nas FLO provenientes dos craqueamentos térmico e termocatalíticos do óleo de girassol.....	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Perfil de ácidos graxos do óleo de girassol.....	27
Tabela 5.1	Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho da zeólita beta nas diversas fases da síntese.....	91
Tabela 5.2	Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para os espectros de infravermelho do MCM-41 e AIMCM-41.....	94
Tabela 5.3	Resultados da perda de massa associada com dessorção de n-butilamin e acidez total dos materiais zeólita beta e Al-MCM-41 em comparação ao MCM-41 da literatura.....	99
Tabela 5.4	Propriedades texturais da amostra Zeólita H-Beta obtidas das análises de adsorção de N ₂ a 77 K.....	102
Tabela 5.5	Propriedades texturais dos materiais mesoporosos.....	103
Tabela 5.6	Identificação das faixas de temperatura e perdas de massa parcial e total para os materiais sintetizados.....	107
Tabela 5.7	Faixas de temperaturas da pirólise do óleo/H-Beta, óleo/H-Beta e óleo de girassol de acordo com as curvas TG.....	110
Tabela 5.8	Aplicações cinéticas: Parâmetros de isoconversão para Óleo de girassol e Óleo/H-Beta.....	113
Tabela 5.9	Faixas de temperaturas da pirólise do óleo/MCM-41, óleo/AIMCM-41 e óleo de girassol de acordo com as curvas TG.....	114
Tabela 5.10	Aplicações cinéticas: Parâmetros de isoconversão para óleo de girassol, óleo/MCM-41 e óleo/AIMCM-41.....	118
Tabela 5.11	Resultados quantitativos (% em massa) do craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol sobre diversos catalisadores a 450 °C.....	120
Tabela 5.12	Índices de acidez das frações líquidas orgânicas (FLO) provenientes do craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol sobre os catalisadores microporosos e mesoporosos.....	126
Tabela 5.13	Propriedades físico-químicas do FLO proveniente do craqueamento do óleo de girassol sobre os catalisadores microporosos e mesoporosos.....	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
USDA	United States Department of Agriculture
FAO	Food and Agriculture Organization
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CG	Cromatografia Gasosa
CG-FID	Cromatografia Gasosa acoplada ao Detector de Ionização de Chama
CG-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - União Internacional da Química Pura e Aplicada
TEOS	Tetraetilortossilicato
TG	Termogravimetria
DTG	Diferencial Termogravimetria
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
d(100)	Distância interplanar entre os planos (100)
a₀	Parâmetro de rede
Dp	Diâmetro de poros
Wt	Espessura da parede de sílica
Vp	Volume de poros
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Fourier Transformer Infrared Spectroscopy – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
S_{BET}	Área superficial do sólido calculada pela equação BET
SimDist	Simulated Distillation
FLO	Fração líquida orgânica
CGA1	craqueado de girassol com AIMCM-41

CGM1	craqueado de girassol com MCM-41
CGB1	craqueado de girassol com H-Beta
CGT	craqueado térmico de girassol
BetaNC	Amostra de Zeólita Beta não calcinada
BetaC	Amostra de Zeólita Beta após primeira calcinação
H-Beta	Amostra de Zeólita Beta após segunda calcinação
SOD	Zeólita Sodalita
LTA	Zeólita A (Linde Type A)
FAU	Zeólita Faujasita
EMT	Zeólita EMC-2
LTL	Zeólita L (Linde Type L)
CHA	Zeólita Chabazita
MOR	Zeólita Mordenita
*BEA	Zeólita Beta
MFI	Zeólita ZSM-5
MEL	Zeólita ZSM-11
AFI	Zeólita AlPO-5
VFI	Zeólita VPI-5
-CLO	Zeólita Cloverita

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS.....	22
3	ESTADO DA ARTE.....	25
3.1	ÓLEO DE GIRASSOL.....	26
3.2	BIOMASSA: FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL.....	29
3.2.1	Transesterificação.....	31
3.2.2	Craqueamento.....	33
3.2.2.1	Craqueamento Térmico.....	34
3.2.2.2	Craqueamento Catalítico.....	39
3.3	ZEOLITAS MICROPOROSAS E PENEIRAS MESOPOROSAS.....	41
3.3.1	Zeólitas.....	42
3.3.1.1	Definição.....	43
3.3.1.2	Síntese.....	45
3.3.1.3	Sítios Ácidos.....	47
3.3.1.4	Troca Iônica.....	50
3.3.2	Materiais Mesoporosos.....	53
3.3.2.1	Definição.....	53
3.3.2.2	MCM-41 (Mobil Composition of Matter ou Mobil Crystalline Material).....	54
3.3.2.3	AIMCM-41.....	60
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
4.1	SÍNTESE HIDROTÉRMICA DOS CATALISADORES.....	63
4.1.1	Síntese da Zeólita Beta.....	63
4.1.1.1	Lavagem, Secagem e Calcinação.....	64
4.1.1.2	Troca Iônica com Cloreto de Amônio.....	65
4.1.2	Síntese dos Materiais Mesoporosos MCM-41 e AIMCM-41 com razão Si/Al = 50.....	67
4.1.2.1	Síntese do MCM-41.....	68
4.1.2.2	Síntese do AIMCM-41.....	70
4.1.2.3	Lavagem, Secagem e Calcinação.....	71
4.2	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES.....	72
4.2.1	Difração de raios X.....	72

4.2.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	73
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	73
4.2.4	Determinação da Acidez Superficial.....	74
4.2.5	Adsorção de Nitrogênio.....	76
4.2.6	Análise Térmica via TG/DTG.....	77
4.3	CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL.....	79
4.3.1	Óleo Vegetal.....	79
4.3.2	Catalisadores.....	79
4.3.3	Reação de Craqueamento.....	79
4.3.4	Caracterização Físico-Química da Segunda Fração Líquida Orgânica.....	81
4.3.4.1	Curvas de destilação.....	81
4.3.4.2	Espectroscopia de Infravermelho.....	82
4.3.4.3	Índice de acidez.....	82
4.3.4.4	Densidade.....	83
4.3.4.5	Viscosidade cinemática.....	83
4.3.4.6	Ponto de fulgor.....	83
4.3.4.7	Índice de cetano.....	84
4.3.4.8	Cromatografia gasosa.....	85
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
5.1	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES.....	87
5.1.1	Difração de raios X.....	87
5.1.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	89
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	94
5.1.4	Determinação da Acidez Superficial.....	97
5.1.5	Adsorção de Nitrogênio.....	100
5.1.6	Análise Térmica via TG/DTG.....	104
5.1.6.1	Remoção dos direcionadores.....	104
5.1.6.2	Comportamento cinético da pirólise de óleo de girassol sobre a Zeólita Beta.....	109
5.1.6.3	Comportamento cinético da pirólise de óleo de girassol sobre o MCM-41 e AIMCM-41.....	113
5.2	CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL.....	119
5.3	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA FRAÇÃO LÍQUIDA ORGÂNICA.....	122

5.3.1	Curvas de Destilação.....	122
5.3.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	124
5.3.3	Índice de Acidez.....	126
5.3.4	Propriedades Físico-Químicas.....	127
5.3.5	Análise Cromatográfica da Segunda Fração Líquida Orgânica.....	128
6	CONCLUSÕES.....	132
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	136
	REFERÊNCIAS.....	137

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A busca por combustíveis alternativos teve sua origem com as crises mundiais do petróleo, ocorridas em 1973 e 1978. A partir daí, a transformação de óleos vegetais passou a ser uma possibilidade promissora e apresentou a vantagem sobre outras fontes de energia, pois se acreditava que não esgotasse o solo e não agredisse ao meio ambiente (GONZALEZ et al., 2003).

Sob o ponto de vista da qualidade do combustível, esta era a linha que melhor atenderia ao problema. Não haveria necessidade de nenhuma modificação ou adaptação dos motores, bem como não se teria nenhum problema novo de corrosão ou poluição, uma vez que o combustível seria idêntico, em sua natureza, ao já utilizado. Sua escolha era justificada pelos brutais aumentos que vinha sofrendo o petróleo, no mercado internacional se a alta do petróleo tivesse continuado naquela escalada, provavelmente, hoje já seria compensador produzir o diesel por este processo.

Naquela época, o Brasil era um país carente de reservas suficientes para atender suas necessidades em combustível para motores e procurava fontes alternativas que pudessem suprir a demanda interna. Assim, para o motor Diesel, várias soluções foram discutidas, ressaltando-se a utilização do etanol e o aproveitamento dos óleos vegetais.

As primeiras informações sobre degradação de óleos vegetais datam de 1838 com Brandes, quando ao destilar o óleo de coco obteve o propenal, aldeído gerado da dupla desidratação do glicerol ao qual Berzelius denominou de “acroleína” (óleo estragado, degradado). A primeira constatação da formação de mistura de hidrocarbonetos pela degradação térmica dos óleos vegetais ou animais (triglicérides) foi feita em 1888 com os trabalhos de Engler e Seidner sobre o craqueamento térmico de óleo de peixe sob uma pressão compreendida entre 4 e 10 atm. Em 1921, na França com Mailhe e no Japão com Kobayashi vão aparecer os primeiros trabalhos empregando catalisadores para auxiliar a transformação dos óleos vegetais em hidrocarbonetos (GONZALEZ et al., 2003). Os catalisadores usados por ambos são essencialmente do tipo ácido, tendo sido empregadas argilas naturais (Kobayashi), alumina, cloretos de zinco e de alumínio (Mailhe). Os trabalhos de Mailhe foram bastante extensos, estudando vários óleos e diversos compostos como glicérides preparados e alguns ácidos carboxílicos, que foram apresentados em diversos artigos.

A transformação de óleo vegetal em uma mistura de hidrocarbonetos, o mais semelhantes possível ao diesel, através de uma degradação térmica ou catalítica dos triglicerídeos que constituem o óleo vegetal, foi a linha de pesquisa de muitos trabalhos publicados nos últimos anos (LIMA, et al., 2004; WILLIAMS; HORNE, 1995; IDEM et al., 1996; IDEM et al., 1997; SANTOS et al., 1998; TWAIQ et al., 2003; TWAIQ et al., 2004; BENSON et al., 2009, VONGHIA et al., 1995; MAHER et al., 2007).

No Brasil vários grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo do craqueamento térmico e termocatalítico a partir de óleos vegetais. O Grupo de Catálise do IME desenvolve pesquisas de fontes renováveis de combustível desde 1979. A princípio, foram pesquisados vários óleos vegetais, onde foi evidenciado a necessidade da pré-hidrogenação do óleo, para aumentar o rendimento em hidrocarbonetos na faixa do diesel. Entretanto, no estudo da acidez de catalisadores sólidos, foram comparados catalisadores ácidos de Brønsted e Lewis suportados, de diferentes forças ácidas, utilizou-se além do óleo de soja não hidrogenado, o de babaçu, o de pinhão manso e bravo e ainda, ácidos graxos como compostos modelo. Paralelamente, foram estudados ácidos carboxílicos como compostos modelo e a reforma de óleo vegetal sobre catalisadores ácidos a base de nióbio, zeólitas modificadas ou não por terras raras, visando aumentar o rendimento em biodiesel. (GONZALEZ et al., 2003).

O Laboratório de Materiais e Combustíveis da UnB vem estudando, desde 2001, processos de transesterificação e craqueamento de óleos vegetais, visando resolver problemas tecnológicos ainda existentes. Foram alcançadas atividades catalíticas superiores às apresentadas pelos catalisadores tradicionais, aliadas à vantagem de não promoverem a formação de emulsões no final da reação, facilitando a separação dos produtos, e, em alguns casos, possibilitando a sua reutilização. Foi desenvolvida uma planta para produção de um combustível com propriedades similares às do diesel de petróleo pelo processo de craqueamento de óleos vegetais, que poderá ser instalada em comunidades isoladas das regiões da Amazônia, semi-árido nordestino e do Cerrado. Foram também estudados novos catalisadores, para reação de craqueamento, capazes de melhorar as propriedades do combustível obtido (SUAREZ, 2009; RIBEIRO, 2006; QUIRINO, 2006).

O Instituto de Química da UFG vem estudando os processos térmicos e termocatalíticos de óleos vegetais. A proposta do trabalho de Prado (2009) consistiu em utilizar um catalisador de baixo custo, no caso a bauxita, e avaliar a sua potencialidade na reação de craqueamento termocatalítico visando diminuir a presença de compostos oxigenados e a acidez do combustível final. O Laboratório de Catálise e Petroquímica da

UFRN também estuda processos de transesterificação e craqueamento de óleos vegetais. Luz Junior (2010) propôs obter diesel verde a partir do craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15, obtidos a partir da síntese direta com ajuste do pH do gel de síntese, após 24 horas de tratamento hidrotérmico.

Em todo mundo, atualmente, as pesquisas têm se concentrado bastante no craqueamento termocatalítico, onde a associação da temperatura a um catalisador tem indicado resultados bastante promissores. A ação desoxigenante dos catalisadores tem mostrado que as frações líquidas obtidas apresentam propriedades semelhantes à gasolina e ao diesel de petróleo. Do ponto de vista da catálise, estudos recentes apontam uma maior seletividade à fração semelhante ao diesel à medida que há um aumento no diâmetro de poros e, para catalisadores com um menor diâmetro de poros a seletividade é maior para gasolina.

O óleo escolhido para a pesquisa deste trabalho foi o óleo de girassol, extraído de uma flor com o mesmo nome e bastante cultivado no cerrado brasileiro. É a quarta produção oleaginosa no mundo. As sementes podem gerar de 35-50% de óleo e render 800 litros de óleo por hectare. Tem apresentado um grande potencial para obtenção de uma fração biocombustível, com cadeias carbônicas semelhante ao diesel de petróleo, por meio de processos como craqueamento e transesterificação.

2 OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a síntese e caracterização dos materiais microporosos, tipo zeólita beta, e mesoporosos, tipo MCM-41 e AIMCM-41 com razão molar silício/alumínio igual a 50, bem como avaliar as frações líquidas orgânicas obtidas a partir do craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.) e compará-las às especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para diesel de petróleo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar hidrotermicamente os catalisadores mesoporosos da família MCM-41 e AIMCM-41 com razão molar silício/alumínio 50;
 - Sintetizar hidrotermicamente o catalisador microporoso do tipo zeólita Beta;
 - Obter o catalisador do tipo H-Beta, por meio de troca iônica;
 - Caracterizar os catalisadores obtidos por: difração de raios-X (DRX), adsorção de nitrogênio (BET), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e acidez superficial;
 - Estudar e avaliar as melhores condições de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol através de TG;
 - Realizar craqueamento térmico de óleo de girassol em sistema de destilação simples;
-

-
- Avaliar a atividade catalítica, especialmente a ação desoxigenante, dos catalisadores H-Beta, MCM-41 e AlMCM-41 no craqueamento termocatalítico do óleo de girassol;
 - Caracterizar as frações líquidas orgânicas com menor índice de acidez pela obtenção da curva de destilação e em seguida por meio da densidade, viscosidade cinemática, índice de cetano, ponto de fulgor e por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier;
 - Identificar, por cromatografia gasosa, os hidrocarbonetos presentes nas amostras das frações líquidas orgânicas e determinar a seletividade para os mesmos nos craqueamentos térmico e termocatalíticos.
-

3 ESTADO DA ARTE

3 ESTADO DA ARTE

3.1 ÓLEO DE GIRASSOL

Girassol (*Helianthus annuus* L.), nome botânico *Helianthus*, do grego *Helios*, para sol e *annuus* para flor. Como o próprio nome diz, as inflorescências do girassol realizam heliotropismo, isto é, seguem o sol. Por ser uma espécie que foi domesticada há milhares de anos, o homem acabou desenvolvendo um grande número de variedades, para duas principais finalidades: plantas não ramificadas com grandes capítulos únicos e numerosas sementes para uso alimentício e na produção de óleo; e plantas muito ramificadas, com mais de um capítulo floral para utilização ornamental (LANDGRAF, 2009a).

Dentre as características botânicas, o girassol é uma planta de caule ereto, geralmente não ramificado, apresenta altura de 1,0 a 2,5 metros e cada pé de girassol possui de 20 a 40 folhas. (LANDGRAF, 2009b). A semente do girassol é composto por pericarpo (casca) e semente (polpa). Os híbridos atualmente cultivados têm até 25 % de casca e 75 % ou mais de polpa. (TAVARES et al, 2006).

Ribeiro (2004) contesta a origem do girassol, dizendo que é uma planta nativa do Peru, porém a maioria dos trabalhos remete sua procedência a partir da América do Norte, podendo ser encontrado desde as planícies do Canadá até a América do Sul (TAVARES et al, 2006; CHAVES, 2008). Foi levado à Europa pelos colonizadores espanhóis e portugueses, passando a ser cultivado como planta ornamental (ACOSTA, 2009).

As propriedades oleaginosas dos frutos foram descobertas na Rússia, sendo assim reintroduzido na América do Norte pelo Canadá (ACOSTA, 2009). É matéria-prima para a fabricação de um óleo muito apreciado no mundo inteiro. Quinta oleaginosa em produção de grãos e a quarta em produção de óleo no mundo, ficando atrás apenas do dendê, soja, e canola (USDA, 2008). A qualidade do óleo é determinada pela presença dos ácidos graxos insaturados que o compõem.

De acordo com a Tabela 3.1, pode-se verificar o perfil de ácidos graxos do óleo de girassol, com destaque para o ácido linoléico, rico em ômega-6. O ácido linoléico tem como fórmula $C_{18}H_{32}O_2$ e possui duas insaturações, a primeira no carbono 9 e a segunda no carbono 12. Com uma presença média de 70%, as propriedades físicas e químicas desse ácido contribuem fortemente nas propriedades finais do óleo.

Tabela 3.1: Perfil de ácidos graxos do óleo de girassol.

Ácidos Graxos	Fórmula	Teor Porcentual (g/100 g)
Mirístico (C14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	0,1
Palmitoléico (C15:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	0,1
Palmítico (C16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	5,8 – 6,6
Esteárico (C18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	3,8 – 5,2
Oléico (C18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	16,0 – 23,8
Linoléico (C18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	64,6 – 71,5
Linolênico (C18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	0,1 – 0,4
Arquítico (C20:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	0,2 – 0,4
Gadoléico (C20:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	0,1 – 0,3
Behêmico (C22:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	0,6 – 0,8
Erúxico (C22:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	–
Lignocérico (C24:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	0,1
Ácido graxos saturados	—	11,6
Ácido graxos monoinsaturados	—	23,1
Ácidos graxos poliinsaturados	—	65,3

Fontes: LANDGRAF (2009); SADRAMELI (2009)

No ano de 2006, o girassol cultivado em todos os continentes, chegou a abranger uma área de 18 milhões de hectares, totalizando aproximadamente 20 milhões de toneladas anuais

de grãos. Seus maiores produtores, com base na safra 2005/2006, são Rússia, Ucrânia, Argentina, União Européia e Índia (USDA, 2008; FAO, 2007).

Apesar do girassol ter sido introduzido no Brasil na época da colonização, a cultura ainda não possui uma área expressiva de cultivo, restringindo-se as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste. Recentemente a cultura vem se expandindo na Região Nordeste. Dados da Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB mostram que no ano de 2001 havia 52,6 mil hectares de área cultivada com girassol no Brasil. No ano de 2005, essa área foi de 100 mil hectares, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, distribuídos nos Estados de Goiás (37%), Mato Grosso do Sul (18%), São Paulo (16%), Mato Grosso (11%), Rio Grande do Sul (9%) e Paraná (6%). No período de 1999 a 2004, a Região Centro-Oeste apresentou um aumento de área cultivada com girassol de 3,1% ao ano, sendo semeado principalmente na safrinha de fevereiro. Além do Centro Oeste, o girassol é semeado em fevereiro, no norte do Paraná, Minas Gerais e São Paulo. Já no Rio Grande do Sul, a semeadura ocorre de julho a setembro. No Paraná e São Paulo, a semeadura pode ocorrer também nos meses de agosto a outubro (CONAB, 2010; CASTRO et al., 1996).

O girassol apresenta características que permitem o seu uso em um grande número de situações devido à maior tolerância a seca, a temperaturas elevadas e a geadas. É também uma boa cultura antecedente ao milho e soja, proporcionando aumento de produtividade destas culturas em até 20% e 15%, respectivamente.

A Embrapa explica que o girassol é uma alternativa para a safrinha, como o milho, o sorgo, o milheto e a mamona. Por ter grande adaptabilidade ao Cerrado, o girassol aparece como uma nova espécie para rotação, reduzindo pragas e doenças da soja, nematóides e amplia o espaço de cultivo da safrinha. Talvez esse seja seu maior ganho. Outro ponto a favor é ser uma planta recicladora de nutrientes, em razão de sua estrutura radicular, sendo assim, as culturas que sucedem o girassol serão sempre beneficiadas (ACOSTA, 2009).

É cultivado, atualmente, em todos os continentes e destaca-se por suas características físico-químicas e nutricionais, sendo considerado um dos óleos vegetais de melhor qualidade nutricional e organoléptica (aroma e sabor) do mundo. Em média, além de 400 kg de óleo de excelente qualidade, para cada tonelada de grão, a cultura do girassol produz 250 kg de casca e 350 kg de torta, com 45% a 50% de proteína bruta. O girassol por apresentar amplo aproveitamento (grão, óleo, torta, silagem, forragem, produção de mel, biodiesel, cosmético e lubrificante) surge como uma nova alternativa para agricultura familiar. Além disso, muitas pesquisas sobre o biodiesel dessa cultura estão sendo realizadas a fim de viabilizá-lo como combustível alternativo.

Chaves (2008) fez uma avaliação do processo de produção do biodiesel etílico a partir do óleo de girassol refinado, do comércio local, usando três variáveis (tempo de reação, teor de KOH, e razão óleo:etanol), empregando DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional). Em função do teor de ésteres com relação ao coeficiente de determinação, a modelagem não se mostrou muito adequada. O maior valor de teor de ésteres registrado foi de 99,9 % utilizando um menor tempo e maior quantidade de catalisador. Das análises físico-químicas, pode-se observar que o BEG (Biodiesel Etílico de Girassol) e suas misturas B5 e B10 encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

Santos (2010) estudou a estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel provenientes do óleo de girassol assim como analisou as propriedades das blendas feitas no óleo mineral com biodiesel, na proporção B10, através das caracterizações físico-químicas de infravermelho e cromatografia a gás. Para o estudo da estabilidade térmica e oxidativa foram realizadas análises por Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (PDSC) e Rancimat. As amostras de biodiesel obtidas estiveram dentro das especificações estabelecidas pela Resolução N° 7 da ANP.

3.2 BIOMASSA: FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL

Nos últimos tempos, a biomassa tem atraído muita atenção por se tratar de uma fonte de energia renovável e seu uso sustentável pode não provocar danos ao meio ambiente. Dentre as fontes de biomassa, os óleos vegetais têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável, pois proporcionam uma geração descentralizada de energia e um apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difíceis soluções. A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustível alternativo tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas (RAMOS et al, 2003).

No Brasil, já foram realizadas pesquisas com os óleos vegetais virgens (macaúba, pinhão-manso, dendê, buriti, mamona, babaçu, entre outros) em caminhões e máquinas agrícolas. No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens: (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor por combustão incompleta; (b) a obstrução dos filtros de óleos, bicos e injetores; (c) a diluição

parcial do combustível no lubrificante diminuindo sua eficiência; (d) comprometimento da durabilidade do motor; (e) um aumento considerável em seus custos de manutenção (f) formação de acroleína (uma substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol (RAMOS et al, 2003). Suarez et al. (2009) e Garcia (2006) demonstram em seus trabalhos que a alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais *in natura* podem provocar muito dos sérios problemas que prejudicam o bom funcionamento do motor.

Para resolver esses problemas descritos anteriormente, houve um considerável investimento na adaptação dos motores para que o uso de óleos vegetais *in natura* pudesse ser viabilizado, particularmente na produção de energia elétrica em geradores movidos por motores estacionários de grande porte. Nesses casos, o regime de operação do motor é constante e isso facilita o ajuste do parâmetro para garantir uma combustão eficiente do óleo vegetal, podendo ser utilizada, inclusive, uma etapa de pré-aquecimento para diminuir a sua viscosidade e facilitar a injeção na câmara de combustão. No entanto, para motores em que o regime de funcionamento é variável (por exemplo, no setor de transportes) é necessário desenvolver várias metodologias para a transformação química do óleo a fim de que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao uso como combustível (RAMOS et al, 2003). Diferentes estratégias têm sido estudadas para reduzir esses problemas com os óleos vegetais, as mais importantes são: (I) transesterificação e (II) craqueamento representados na Figura 3.1.

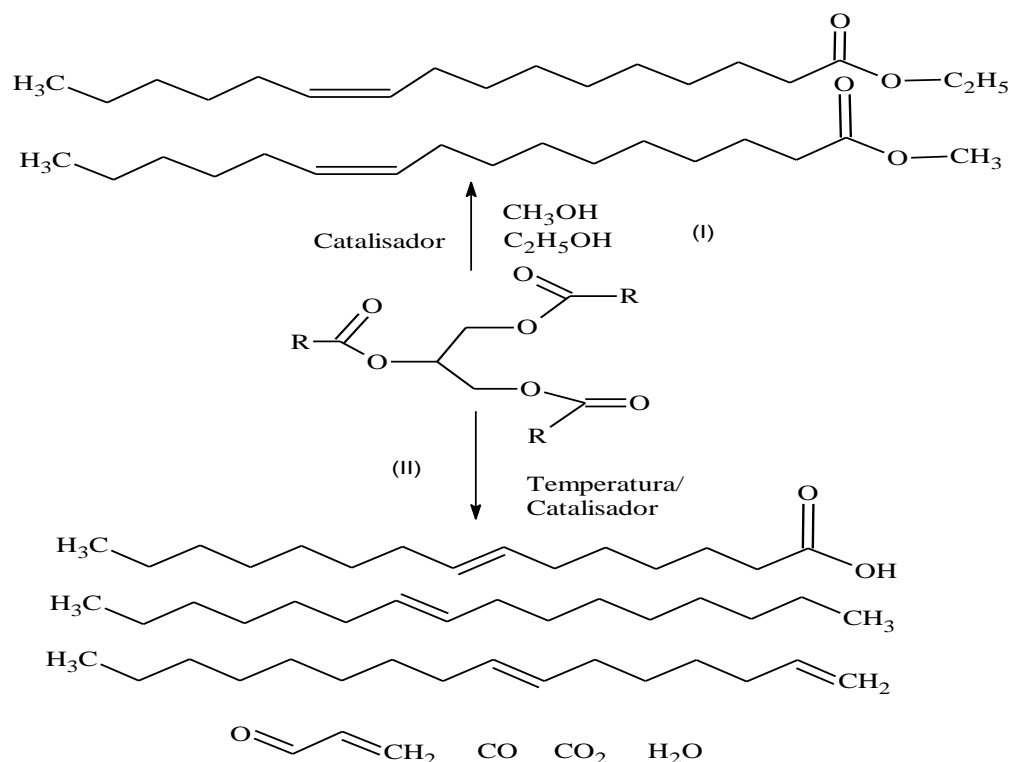


Figura 3.1: Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pelas reações de: (I) transesterificação; e (II) craqueamento. As equações não estão balanceadas. Fonte: RIBEIRO (2006).

3.2.1 Transesterificação

A transesterificação ou alcoólise é considerada, em muitos trabalhos, como a melhor alternativa para transformar óleos vegetais em biodiesel (MELERO et al., 2009; POUSA, 2007). E a principal vantagem desse processo é a sua simplicidade e as características físico-químicas dos ésteres de ácidos graxos que são muito semelhantes às do óleo diesel (SUAREZ, 2007). No entanto, apresenta três desvantagens: a) viscosidade um pouco acima do diesel convencional, sendo necessários pequenos ajustes nos motores; b) solidificam à temperaturas ligeiramente superiores a 0°C , limitando assim o seu uso em regiões de clima frio; e c) custo de sua produção que é superior a do diesel mineral. A fim de minimizar os custos, algumas alternativas são aproveitadas: o uso de matérias-primas como óleos residuais de fritura, gorduras animais residuais do beneficiamento de carnes; uso direto de grãos de soja, entre outras; recuperação de subprodutos de alto valor agregado, como a glicerina e vitaminas (SANTOS, 2007).

Na reação, ilustrada na Figura 3.2, os óleos vegetais reagem com álcoois de cadeias pequenas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos.

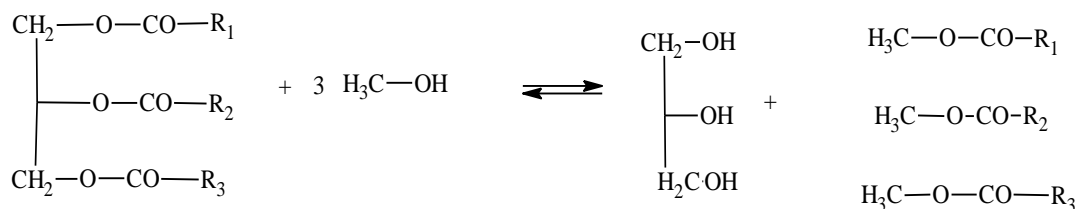


Figura 3.2: Reação de transesterificação.

Usualmente, o biodiesel é preparado a partir de um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) e óleo vegetal ou gordura animal (por exemplo, óleo de soja ou sebo suíno), utilizando um catalisador básico (NaOH) ou ácido (H_2SO_4). Os catalisadores básicos, devido à formação de sabões, são associados à presença de emulsões no final da reação, tornando difícil a etapa de purificação do biodiesel formado. Esta dificuldade é eliminada com o uso dos catalisadores ácidos, que evitam a formação de sabões. No entanto, estes sistemas catalíticos são associados à corrosão e apresentam atividades catalíticas muito inferiores às verificadas nos sistemas básicos. Cabe destacar aqui que a atividade tanto dos sistemas básicos quanto os ácidos decresce com o aumento da cadeia do álcool, sendo pouco ativos ou completamente inativos para álcoois de cadeias superiores. Assim, um dos desafios tecnológicos para o desenvolvimento da indústria de biodiesel é a procura por sistemas catalíticos alternativos que evitem a formação de emulsões e apresentem alta atividade (RIBEIRO, 2006; SUAREZ, 2004).

Catalisadores ácidos de Bronsted estão sendo utilizados como uma alternativa para a reação catalisada por enzimas ou por uma base. Nesse caso, H_2SO_4 está sendo bastante empregado. O problema apresentado por esse tipo de catálise é que uma alta razão óleo:álcool é necessária para que se obtenha uma conversão satisfatória. Além disso, a reação ocorre 4000 vezes mais lentamente em relação à catálise básica com a mesma quantidade de catalisador. Outros problemas relacionados a este catalisador são: a corrosão e a necessidade de neutralização, normalmente com CaO, produzindo CaSO_4 . Em contrapartida, esse tipo de catálise é mais adequado para glicerídeos com altos conteúdos de ácidos graxos livres e maior quantidade de água, como o óleo de dendê e os óleos residuais (SUAREZ et al, 2009).

O emprego de catalisadores ácidos de Lewis ambientalmente adequados está crescendo em decorrência das leis ambientais aplicadas a processos industriais, onde a reação química convencional é transformada em um processo ambientalmente correto. Diferentemente dos catalisadores convencionais, catalisadores verdes não produzem resíduos indesejados, não são corrosivos, não exigem uma etapa de neutralização, são mais seletivos e ainda podem ser reutilizados.

O uso de catalisadores ácidos heterogêneos pode acelerar a reação de transesterificação. Este sistema já vem sendo testado na produção de ésteres, melhorando os métodos de obtenção do biodiesel, eliminando os custos dos processos adicionais associados a catalisadores homogêneos, além de apresentarem vantagens expressivas na regeneração do catalisador (GHESTI, 2006).

3.2.2 Craqueamento

O processo de craqueamento, ou pirólise, de triglicerídeos consiste no processo de quebra das cadeias carbônicas de triésteres de origem animal ou vegetal pelo aumento de temperatura do sistema, resultando em uma mistura de compostos constituída, na sua maioria, por hidrocarbonetos. De fato, com o aumento da temperatura, a agitação das partículas do sistema tende a aumentar assim como a vibração das diversas ligações químicas presentes. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química supera a energia potencial que os mantém unidos, dá-se início ao processo de degradação térmica conhecida como craqueamento de triglicerídeos. Ao atingir a temperatura aproximada de 400°C, a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais iniciam seu processo de degradação, marcadas pelo rompimento das primeiras ligações químicas da estrutura original do triglicerídeo em estudo (SANTOS, 2007, QUIRINO, 2009).

A pirólise de diferentes triglicerídeos foi usada em diferentes países durante as Guerras Mundiais como fonte de obtenção de combustíveis alternativos ao petróleo, devido à falta deste no mercado internacional. Por exemplo, na China, combustíveis líquidos gerados pelo craqueamento de óleo de tungue foram usados como substituto à gasolina e ao diesel de petróleo durante a Segunda Guerra (SANTOS, 2007).

O craqueamento dos triglicerídeos encontrou emprego principalmente na produção de fontes alternativas e no desenvolvimento de técnicas de análise da composição de óleos

vegetais. A combustão de compostos orgânicos na presença de baixa quantidade de oxigênio (pirólise) provoca a quebra das cadeias originalmente presentes, resultando em uma mistura de moléculas com cadeias menores e alguns produtos de elevada massa molar, precursores na formação do coque. No caso da pirólise de triglicerídeos, as diversas moléculas menores formam uma mistura de hidrocarbonetos com propriedades físico-químicas muito semelhantes às daquelas dos combustíveis fósseis, constituindo um ótimo substituinte na geração de energia em motores a explosão. Já no caso da análise de óleos vegetais, o triglicerídeo é submetido a uma pirólise rápida e os produtos obtidos – em sua maioria ácidos carboxílicos – podem ser identificados por cromatografia gasosa com detecção em espectrometria em massa (CG-MS), gerando um parâmetro da compreensão da estrutura original do óleo (QUIRINO, 2009).

No estudo do craqueamento de triglicerídeos, distinguem-se dois processos baseados no mesmo princípio, mas com características e objetivos distintos: o craqueamento térmico e o craqueamento catalítico.

3.2.2.1 Craqueamento Térmico

O craqueamento térmico de triglicerídeos caracteriza-se pela pirólise dos óleos, ou gorduras, realizada na ausência de qualquer catalisador. Neste processo, o efeito térmico é o único responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes.

Apesar da simplicidade de se usar apenas alta temperatura para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto ácido. A formação de parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados tais como aldeído, cetonas e ácidos carboxílicos foram observados durante uma decomposição térmica (SANTOS, 2007).

Estudos detalhados do processo de craqueamento revelaram a ocorrência em duas etapas distintas e sucessivas. A primeira etapa, caracterizada pela formação de espécies ácidas, chamada de craqueamento primário (Figura 3.3); a segunda etapa, caracterizada pela degradação dos ácidos produzidos durante a primeira etapa, nomeada de craqueamento secundário (SANTOS, 2007).

O craqueamento primário corresponde, principalmente, à formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicéridica e o resto da cadeia do óleo ou gordura. Para explicar esse processo, foram propostos dois mecanismos

distintos: a transferência de um hidrogênio gama e a eliminação do hidrogênio beta; embora o último seja mais coerente com os produtos obtidos para a reação e com o conceito de acidez e basicidade de Lewis.

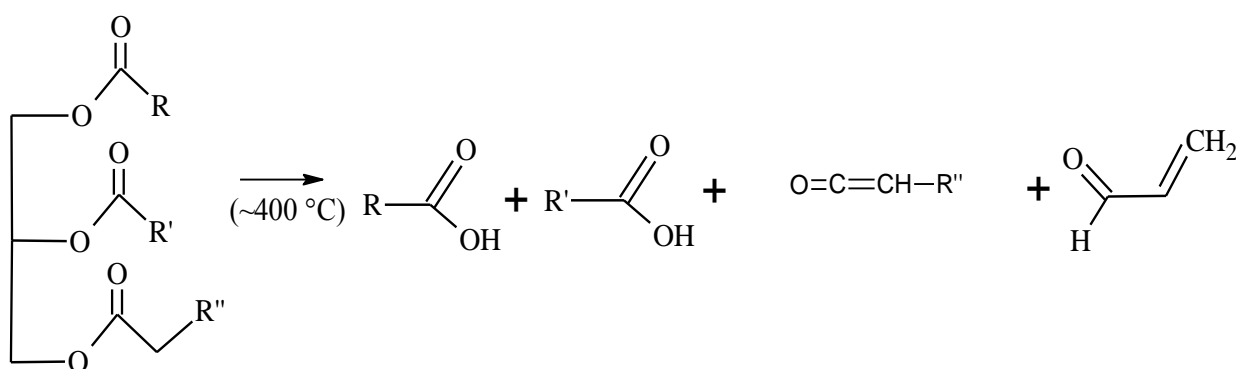


Figura 3.3: Reação global para o craqueamento primário.

No mecanismo da transferência do hidrogênio gama, cada uma das três cadeias de triglicerídeos são passíveis de eliminar um alceno terminal (verificados dentre os produtos da reação) gerando como subproduto uma molécula de “triacetin” ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$), não verificada entre os produtos da reação representadas na Figura 3.4. Sua ausência pode ser explicada por uma provável degradação posterior a altas temperaturas (QUIRINO, 2009).

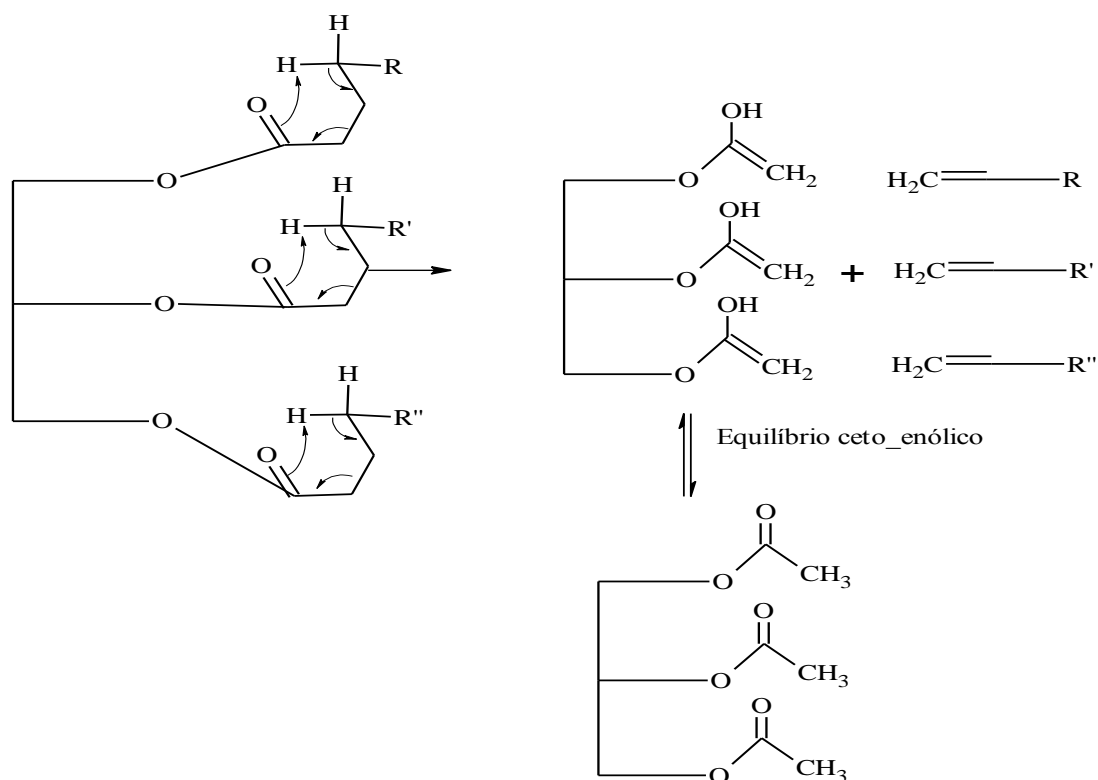


Figura 3.4: Mecanismo da transferência do hidrogênio gama.

No mecanismo da beta eliminação, uma estrutura intermediária de seis membros fornece estabilidade para a rota reacional considerada. O hidrogênio na posição beta em relação à primeira cadeia de triglicerídeo, por ser mais ácido que os demais, interagem com os pares de elétrons do oxigênio do grupo acila da referida cadeia, formando o intermediário citado. A sequência do mecanismo encontra-se especificada na Figura 3.5. Uma sequência de duas eliminações beta nas cadeias de um triglicerídeo e um rearranjo final resulta em dois ácidos carboxílicos de cadeia longa, uma molécula de acroleína e uma molécula de ceteno. O número de átomos de carbono nas cadeias dos ácidos e do ceteno depende diretamente da composição do triglicerídeo em questão, uma vez que a clivagem de ligações carbono-carbono demanda uma maior quantidade de energia do que se verifica necessário no rompimento de ligações carbono-oxigênio e, portanto, acontecem com frequência menor (QUIRINO, 2009).

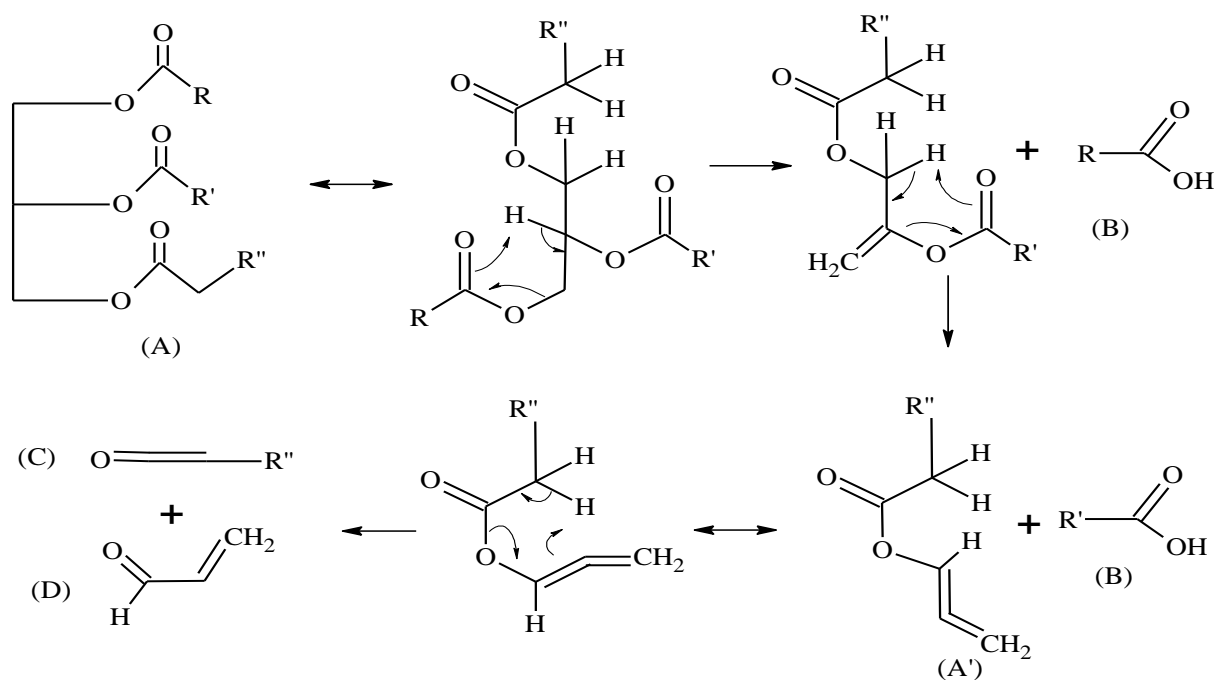


Figura 3.5: Mecanismo da beta-eliminação para o craqueamento de triglicerídeos. A = molécula de triglicerídeo onde R, R' e R'' são cadeias carbônicas saturadas ou insaturadas. A' = intermediário altamente instável do processo de degradação de óleos e gorduras. B = moléculas de ácido carboxílico formadas durante o processo. C = cetenos. D = acroleína.

A análise dos produtos das reações de craqueamento de triglicerídeos por cromatografia gasosa (CG) vem revelando que ambas as rotas podem acontecer durante o processo, uma vez que são verificados alcenos terminais, acroleína e uma pequena quantidade de cetenos dentre esses produtos. Durante o craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário. Esse processo de desoxigenação pode acontecer por duas rotas distintas: a descarboxilação e a descarbonilação representados na Figura 3.6 (QUIRINO, 2009).

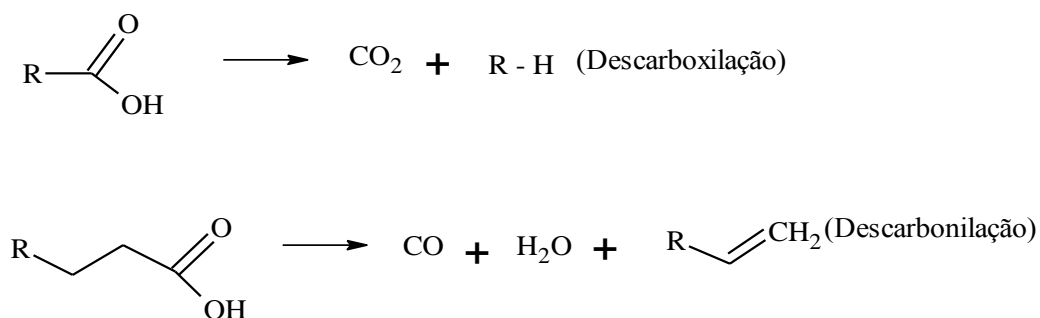


Figura 3.6: Rotas para a degradação dos ácidos formados a partir do craqueamento primário.

Embora o mecanismo de ambos os processos ainda não tenha sido completamente elucidado, existem evidências indicando que o processo ocorre por meio de reações de radicais (Figura 3.7) facilmente formados a elevadas temperaturas e na presença de O_2 – condições essenciais para a pirólise de triglicerídeos – bem como por condensação dos ácidos carboxílicos, originando cetonas simétricas, seguida da transferência do hidrogênio gama. Sabe-se ainda que, os dois mecanismos geram produtos diferentes; enquanto a descarbonilação fornece monóxido de carbono, água e alcenos terminais, a descarboxilação fornece dióxido de carbono e alcanos lineares. Experimentalmente, verificou-se, por meio da composição dos produtos finais, que os dois mecanismos acontecem simultaneamente durante o processo de pirólise, mas que a presença de catalisadores pode fornecer uma determinada rota (QUIRINO, 2009; RIBEIRO, 2006).

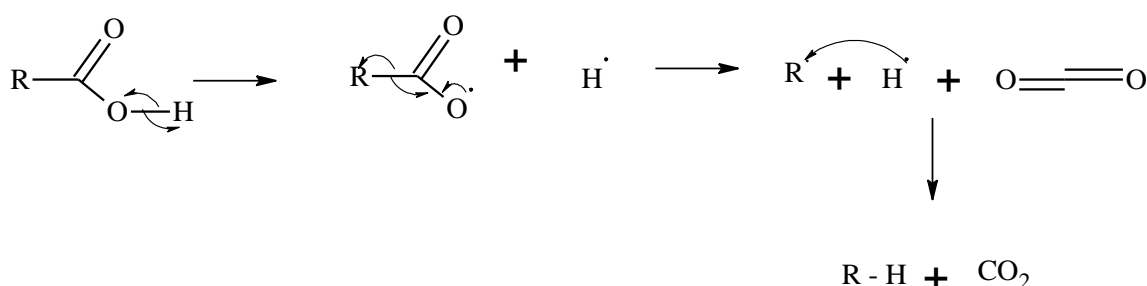


Figura 3.7: Mecanismo via formação de radicais para a descarboxilação. Onde RH representa um hidrocarboneto.

Estudos de pirólise realizada na ausência de catalisadores foram realizados utilizando óleos de soja (*Glycine max*) (SCHWAB et al., 1988; LIMA et al., 2004), de dendê (*Elaeis*

sp.) (ALENCAR et al. 1983, LIMA et al., 2004) de babaçu (*Orbignya phalerata*) (ALENCAR et al., 1983), pequi (*Caryocar brasiliense*) (ALENCAR et al., 1983), macaúba (*Acrocomia aculeata*) (FORTES, BAUGH, 1999, 2004), canola (*Brassica napus*) (IDEM et al., 1996), mamona (*Ricinus communis*) (LIMA et al., 2004) e banha de porco (*Sus domesticus*) (ADEBANJO et al., 2005) como matérias-primas. Nestes trabalhos, a caracterização dos produtos líquidos e gasosos mostrou a formação de parafinas lineares, cíclicas e olefinas, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e diversos caminhos de reações foram propostos. Existem diferentes rotas mecanicistas no processo de pirólise que tornam difícil o controle na formação de determinados produtos. Fatores como temperatura, catalisador, atmosfera e etc., afetam a reação de pirólise, resultando na formação de diversos compostos químicos diferentes.

Santos e colaboradores (2010) utilizaram no processo da pirólise subprodutos agroindustriais derivados de óleos e gorduras com baixo valor agregado: a borra de óleo de soja, a gordura de frango e o sebo de boi. Em todos os casos foram obtidas as misturas de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Essas misturas foram destiladas e as frações de diesel foram isoladas e caracterizadas por CG-FID, GC-MS e FT-IR, mostrando a formação de olefinas, parafinas, e alguns compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos e ésteres. As principais propriedades físico-químicas atenderam perfeitamente às especificações da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) para o diesel de petróleo (densidade, viscosidade, curva de destilação, o resíduo de carbono, teste de corrosão do cobre, o índice de cetano, ponto de entupimento a dedo frio, índice de acidez e poder calorífico).

3.2.2.2 Craqueamento Catalítico

A presença de catalisadores na reação de craqueamento pode favorecer determinadas rotas e, conseqüentemente, alterar a composição final dos produtos. Diversos catalisadores já foram testados com os mais diversos propósitos. Classes de catalisadores bastante estudados na pirólise da biomassa para a produção de hidrocarbonetos aromáticos e de cadeias menores como HZSM-5 (ADJAYE et al, 1996); sílica-alumina, (KATIKANENI et al,1995) e MCM-41/H-Beta (OOI et al, 2004). A influência desses sólidos foi estudada na tentativa de encontrar um meio de aprimorar o rendimento das reações de pirólise de óleos vegetais.

A zeólita mais estudada em trabalhos de craqueamento catalítico é a HZSM-5. Sua elevada acidez (sítios ácidos de Lewis e de Bronsted) vinculada a sua alta seletividade (canais internos – 5,1 x 5,5 nm e 5,4 x 5,4nm) ocasiona a formação de hidrocarbonetos lineares de cadeia curta, cíclicos, alifáticos e aromáticos, diminuindo a quantidade de resíduos formados e aumentando conseqüentemente o rendimento em produtos líquidos, principalmente aromáticos (BTX – benzeno, tolueno e xileno) e gasosos comparáveis à fração da gasolina de petróleo (SHARMA; BAKHSHI, 1993; SERRANO et al, 2005; LI et al, 2007, ARANDES et al, 2007).

Outros tipos de catalisadores como HY, H-Mordenita, USY, sílica, silicalita e sílica-alumina tiveram seus resultados comparados aos do HZSM-5. No caso da H-Mordenita, por ter uma estrutura porosa unidimensional, seus poros são mais sensíveis ao bloqueio, ao longo da reação, à medida que ocorre formação de coque, mesmo que em pequenas quantidades, conduzindo a uma rápida desativação do catalisador e resultando num menor rendimento percentual de frações C₅-C₁₂ quando comparado com as reações realizadas em presença de USY e HZSM-5 (ADJAYE; BAKHSHI, 1995; SANTOS et al, 1998). No caso dos catalisadores a base de sílica, os testes catalíticos apontaram que a acidez do catalisador determina a formação de certos compostos, por exemplo, a silicalita favorece aos aromáticos como benzeno e tolueno (IDEM et al, 1997).

Ooi e colaboradores (2004) sintetizaram compósitos de MCM-41/BETA usando dois métodos: de sementeira e de cristalização em duas etapas. Os difratogramas de raio X mostraram a existência de microfases e mesofases bem estruturadas nos compósitos da zeólita Beta e MCM-41. O desempenho desses materiais como catalisadores foi investigado no craqueamento do óleo de dendê residual e, sua atividade catalítica foi comparada a mistura física dos dois catalisadores. Os compósitos sintetizados pelo método de sementeira mostraram um considerável aumento da atividade e seletividade da fração da gasolina no craqueamento, e a mistura física dos dois catalisadores apresentaram um apreciável valor da atividade e seletividade da fração do diesel.

Prado e Antoniosi Filho (2009) avaliaram o craqueamento térmico e térmico catalítico do óleo de soja para a produção de biocombustíveis como alternativa aos combustíveis fósseis. A bauxita foi o catalisador usado na reação, um catalisador com acidez elevada e de baixo custo. O perfil cromatográfico dos biocombustíveis obtidos pelo craqueamento mostrou compostos de hidrocarbonetos como alcanos, alquenos e aromáticos, assim como alguns compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, cetonas e álcoois. Os produtos gerados pelo processo de craqueamento térmico catalítico mostrou resultados melhores do que os

produtos de craqueamento térmico, devido à baixa quantidade de ácidos presentes. O catalisador utilizado mostrou-se atuante no processo de craqueamento secundário, em que os ácidos graxos se decompueram e geraram hidrocarbonetos.

3.3 ZEOLITAS MICROPOROSAS E PENEIRAS MESOPOROSAS

Em 1756, o barão sueco Axel Cronstedt descreveu pela primeira vez um grupo mineral que visivelmente perdia água quando aquecido com a chama de um maçarico, intumescência. Esta classe de minerais recebeu o nome de zeólita, das clássicas palavras gregas ζειν (zein) e λιθος (lithos), que significam “pedra que ferve” (MACEDO, 2007; GUISET, RIBEIRO, 2004).

Embora sejam conhecidos há cerca de 250 anos, foi somente a partir de 1920, com os trabalhos pioneiros de Seelinger, Weigel e Steinhoh, que esses materiais começaram a despertar interesse industrial, principalmente devido as suas propriedades de sorção e troca iônica. As zeólitas são também conhecidas como peneiras moleculares, termo introduzido por McBain em 1932, para definir sólidos que agem como peneira em nível molecular (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). A síntese das primeiras zeólitas sintéticas ocorreu entre as décadas de 1940-50 por Beck e colaboradores nos laboratórios da Union Carbide, quando foram preparados vinte zeólitas diferentes com baixo teor de silício. Em seguida, foram sintetizadas e comercializadas várias zeólitas contendo maiores teores de silício, como a zeólita Y e a mordenita de microporos grandes (ALVES, 2002).

As primeiras tentativas para a obtenção de zeólitas e peneiras moleculares com poros maiores foram realizadas empregando-se moléculas orgânicas ou cátions direcionadores volumosos, que poderiam levar ao aumento de tamanho de poros, mantendo-se a estrutura cristalina e periódica das zeólitas. Outras tentativas envolveram mudanças na composição química do gel, nas quais os elementos formadores, individualmente ou em conjunto, foram substituídos por elementos do grupo principal como berílio, gálio, fósforo e arsênio ou por metais de transição tais como titânio (IV), ferro (III) e cobalto (II) (ALVES, 2002).

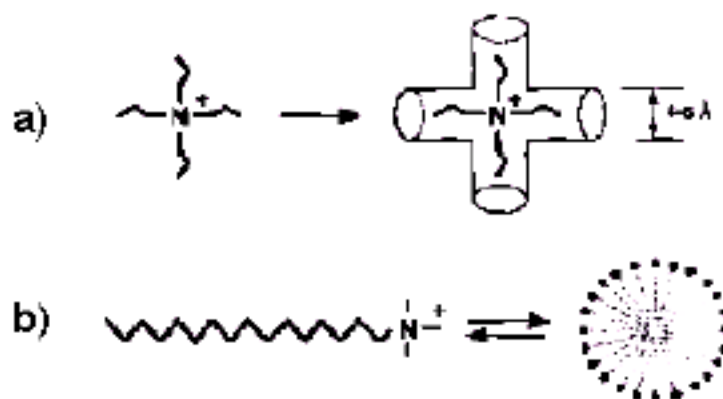


Figura 3.8: Direcionadores de estrutura: a) alquil amônio quaternário para materiais microporosos e; b) cetiltrimetil amônio para matérias mesoporosos.

Uma nova família de materiais porosos, apresentando um sistema de mesoporos de tamanho bem definido com arranjo espacial regular, foi desenvolvida por cientistas da Mobil Oil Corporation em 1992 (BECK et al., 1992), denominada M41S (BASTOS, 2002). A tecnologia de síntese de peneiras moleculares da família M41S foi então desenvolvida e transformou os horizontes no campo de direcionamento de estruturas que até então eram concebidas com base em pequenas moléculas direcionadoras orgânicas (BECK et al., 1992; VARTULI et al., 1994), como por exemplo, moléculas de amônio quaternário (Figura 3.8a). 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 (Figura 3.8b).

3.3.1 Zeólitas

3.3.1.1 Definição

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, cuja estrutura compõe-se de uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4^- e SiO_4 , onde os átomos de silício ou alumínio, chamados de átomos T, ocupam a posição central e os oxigênios, os vértices. Esses tetraedros são ligados entre si pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos. Com isto, existem duas vezes mais átomos de oxigênio que átomos T na estrutura zeolítica.

Cada Al está ligado a quatro oxigênios e, como o átomo de alumínio é trivalente, a rede cristalina apresenta cargas negativas que devem ser compensadas por contra-íons, que geralmente são cátions de metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+), alcalinos terrosos (Mg^{2+} e Ca^{2+}), NH_4^+ , H_3O^+ (H^+), tetralquilamônios e terras raras (GONÇALVES, 2006).

Empiricamente, podem-se representar as zeólitas na forma:



onde M representa um cátion de valência n. O valor de y/x é sempre maior ou igual a um, pois os Al^{3+} não podem ocupar sítios adjacentes. Nesta representação $(x+y)$ corresponde ao número total de tetraedros na cela unitária da zeólita. A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, que formam um tipo de estrutura microporosa com uma imensa área interna, quando comparada a área de sua superfície externa (AFONSO et al., 2003). Esse tipo de estrutura apresenta microporosidade, permitindo a transferência de massa entre o espaço intracristalino e o meio exterior que a rodeia. A transferência de massa é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, só sendo possível à entrada ou saída de moléculas, com dimensões inferiores ao diâmetro crítico, que varia em função de cada zeólita (GONÇALVES, 2006; MACEDO, 2007).

A unidade primaria de construção de uma zeólita é um tetraedro que consiste num cátion pequeno, como Si^{4+} , coordenado tetraedricamente com quatro átomos de oxigênio, também denominado de tetraedro TO_4 , T = Si ou Al. O íon Al^{3+} coordena-se tanto tetraédrica como octaedricamente com átomos de oxigênio em silicatos. Essa propriedade exerce uma profunda influência na composição e estrutura dos aluminossilicatos. Outros íons em coordenação tetraédrica em redes zeolíticas incluem P^{5+} , Ga^{3+} e Ge^{4+} . A substituição de silício pelo alumínio gera uma espécie positiva, geralmente um cátion de metal alcalino ou alcalino terroso, que se localiza nos poros e cavidades da estrutura (MACEDO, 2007).

Diferentes tipos de aluminossilicatos resultam a partir de diferenças no modo como os tetraedros se conectam no espaço em uma, duas ou três dimensões e a partir dos tipos de íons presentes nos poros e cavidades contrabalanceando as cargas negativas geradas. Formam-se assim canais e/ou cavidades de dimensões moleculares podendo ocorrer o aprisionamento de contra-íons, moléculas de água, dentre outros adsorbatos (ALVES, 2002).

No tetraedro, unidade estrutural básica de uma zeólita, a sua estrutura tridimensional é gerada pelas chamadas Unidades Secundárias de Construção (USC) que por sua vez, são

originadas pela união dos tetraedros podendo formar anéis ou até mesmo poliedros (Figura 3.9). A união destas USC's leva a formação de cerca de 150 estruturas cristalinas de zeólitas sintéticas. Destas, cerca de treze são consideradas mais importantes devido ao potencial catalítico e uso na área de novos materiais: SOD, LTA, FAU, EMT, LTL, CHA, MOR, BEA, MFI, MEL, AFI, VFI e CLO. Para cada nova estrutura a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) atribuiu um código mnemônico de três letras (FRENHANI, 2002) baseado somente na estrutura, independente da composição química, e.g., MOR (mordenita), FAU (faujasita), etc. Para estruturas interrompidas, o código de três letras é precedido por um hífen, e.g., -CLO (cloverita), e para materiais intercrecidos, o asterisco denota a estrutura de um hipotético membro final, e.g., *BEA (MACEDO, 2007).

Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho (LUNA; SCHUCHARDT, 2001):

- poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$);
 - poros médios ($4 - 6 \text{ \AA}$);
 - poros grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$);
 - poros supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$);
 - Peneiras moleculares com poros maiores que 20 \AA , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas.
-

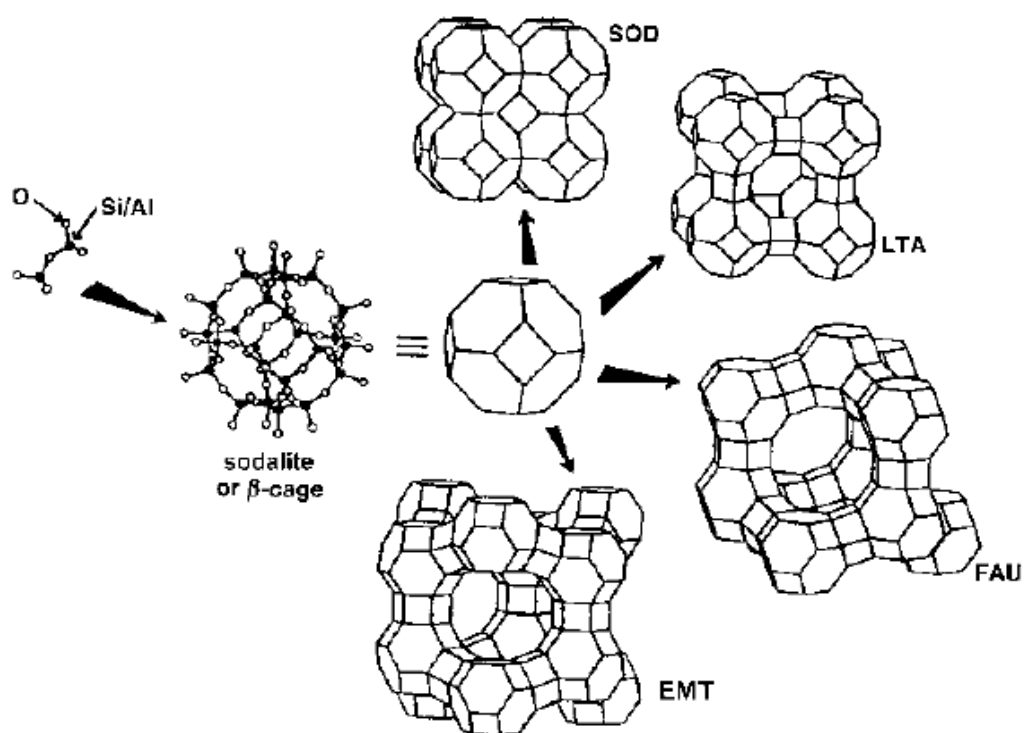


Figura 3.9: A construção de quatro estruturas diferentes de zeólitas a partir sodalita ou β -cavidade. A unidade sodalita é encontrada em estruturas como SOD, LTA, FAU, EMT. Fonte: AUERBACH (2003).

3.3.1.2 Síntese

A síntese de zeólitas é baseada principalmente no mecanismo via template, um direcionador estrutural é utilizado, seguido da cristalização por técnicas hidrotérmicas dos géis hidrolíticos obtidos. O termo hidrotérmico se refere a recristalizações a partir de sistemas aquosos em temperaturas superiores a 100°C , realizadas em sistemas fechados para manter a pressão de vapor da água; assim o esqueleto aluminossilícico pode ser estabilizado durante o crescimento pela oclusão de moléculas convidadas (FRENHANI, 2002).

A função mineralizante da água contribui significativamente para a versatilidade da química hidrotérmica devido a uma série de fatores;

- a água promove a estabilização de retículos porosos devido ao preenchimento de espaços;
- a água é um bom solvente auxiliando na dissolução dos componentes sólidos;

- a água sob altas pressões e temperaturas pode hidrolisar e reformar ligações do tipo Si-O-Si e Si-O-Al aumentando a reatividade química dos precursores.

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem:

- altas área superficial e capacidade de adsorção;
 - propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
 - uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
 - tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
 - uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, *i.e.*, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição como esquematizado na Figura 3.10.(GUISNET, RIBEIRO, 2004; LUNA; SCHUCHARDT, 2001).
-

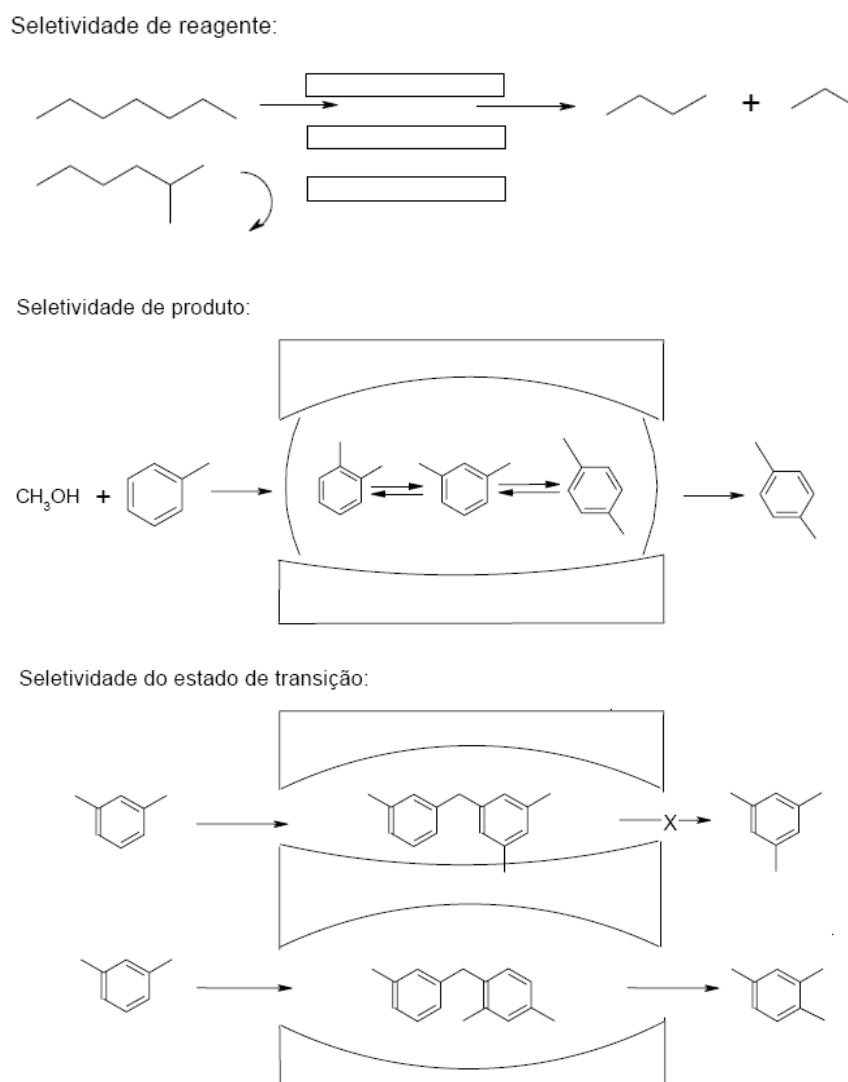


Figura 3.10: Tipos de seletividade com peneiras moleculares. Fonte: LUNA; SCHUCHARDT (2001).

3.3.1.3 Sítios Ácidos

A atividade catalítica que esses materiais apresentam não está só relacionada com a quantidade de sítios ácidos e sua natureza; se doadores de prótons (tipo Brønsted) ou aceptores de elétrons (tipo Lewis), mas também com a força ácida destes sítios. Normalmente eles não possuem uma única classe de sítios, mas exibe uma larga distribuição de força ácida, resultado da não homogeneidade na composição, como também da existência de defeitos estruturais e diferentes topologias para a localização do sítio. A aplicação em importantes processos industriais motivou o estudo das propriedades ácidas desses materiais, ou seja, o

número, a força e a natureza (Brönsted ou Lewis) dos sítios ácidos presentes na estrutura (GONÇALVES, 2006).

Nos aluminossilicatos a acidez pode ser gerada de diferentes maneiras. De um modo geral pode-se estabelecer que as propriedades ácidas de um óxido misto simples ocorrem pela presença de grupos hidroxilas (acidez de Brönsted) e cátions de metais expostos (acidez de Lewis). Sítios ácidos de Brönsted podem ser gerados em aluminossilicatos e outros óxidos mistos sempre que um cátion trivalente como o alumínio (Al^{3+}) está em coordenação tetraédrica com o oxigênio. Quando todos os ânions de oxigênio na ligação tetraédrica são compartilhados por dois cátions é criada uma carga negativa para todos os cátions com carga menor que quatro (GONÇALVES, 2006). Quando o excesso de carga negativa é compensado por prótons no lugar de cátions na rede cristalina da estrutura, são formados os sítios de Brönsted, representados pela Figura 3.11.

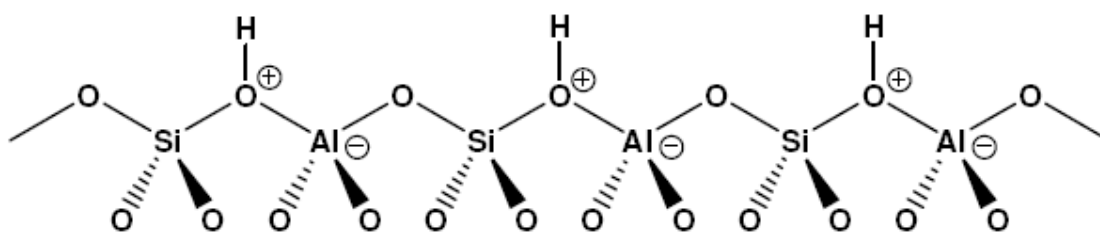


Figura 3.11: Sítios ácidos de Brönsted em aluminossilicatos. Fonte: WARD (1981).

O processo de substituição isomórfica de um cátion tetravalente por um de menor valência na coordenação tetraédrica pode ocorrer na superfície, como no caso dos aluminossilicatos amorfos, ou pode ser um processo de volume, como o apresentado por zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos com composição bastante homogênea (TIELEN, 1985). Sítios de Lewis são também criados quando por algum mecanismo, como ação da temperatura, por exemplo, são gerados sítios coordenativamente insaturados, capazes de aceitar o par de elétrons. Para aluminossilicatos amorfos e cristalinos a geração de sítios de Lewis é normalmente representada na literatura conforme ilustração da Figura 3.12. Porém, é sabido que espécies de alumínio extra-rede são também responsáveis pela acidez de Lewis das zeólitas (GONÇALVES, 2006).

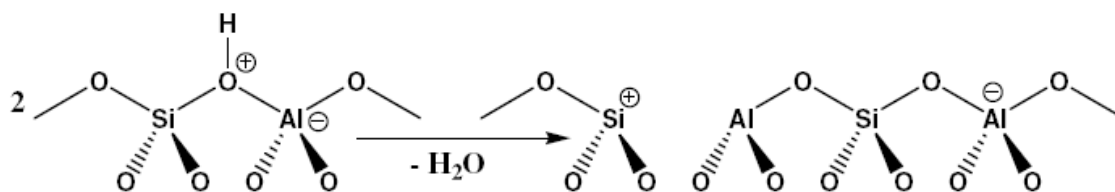


Figura 3.12: Representação esquemática do sítio ácido de Lewis em aluminossilicatos. Fonte: WARD (1981).

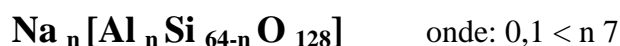
3.3.1.4 Troca Iônica

As estruturas dos aluminossilicatos e dos silicoluminofosfatos possuem carga negativa por causa do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos T. Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas de metal redox por um simples processo de troca iônica. A troca iônica pode ser completa ou parcial. Zeólitas adsorvem preferencialmente determinados cátions de acordo com o tamanho do poro e com o caráter hidrofílico específico. Caso o volume da esfera de coordenação dos cátions hidratados a serem introduzidos impeça a entrada no sistema poroso, é possível recorrer à troca iônica em estado sólido como uma alternativa. Nesse caso, a trituração do sal do metal de transição com a zeólita desidratada com a ajuda de um almofariz, seguida de um tratamento térmico, é suficiente para que a troca iônica aconteça (GONÇALVES, 2006). Algumas vantagens justificam o procedimento da troca no estado sólido em detrimento do método convencional em solução para a introdução de cátions metálicos em zeólitas:

- no estado sólido não é necessário manusear grandes volumes de soluções salinas;
- o descarte de soluções de sais é evitado, diminuindo danos ao meio ambiente;
- podem ser introduzidos cátions metálicos, em casos que a troca iônica em solução seria impedida pelo volume da esfera de solvatação do cátion (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

3.3.1.6 Zeólita Beta

A Zeólita Beta (BEA) é um aluminossilicato cristalino sintetizado a partir de um gel contendo cátion de metal alcalino e tetraetilamônio. Foi sintetizada pela Mobil e patenteada por Wadlinger em 1967 (CABRAL, 2008). Como o nome indica, foi o segundo em uma seqüência anterior. Primeira zeólita sintetizada com o direcionador orgânico hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH). Apresenta cela unitária formada por 64T (tetraedros), cuja fórmula é:



Com alto teor de silício, a zeólita Beta é um catalisador importante devido a sua grande estabilidade térmica e hidrotérmica, estabilidade ao tratamento ácido, elevada força ácida e particular hidrofiliçidade. Pode ser usada em particular combinação com componentes hydrogenantes, tais como tungstênio, vanádio, molibidênio, níquel, cobalto, cromo, manganês ou com metais nobres, tais como paládio ou platina. Cátions de metais de transição são particularmente preferidos (CABRAL, 2008).

Apesar de ter sido sintetizada na década de 1960, só em 1988 é que foi sugerida sua estrutura, graças aos trabalhos independentes de Newsan et al. (1988) e Higgins et al.(1988), que propuseram uma estrutura para zeólita. Sua estrutura muito complexa exhibe um sistema de canais em 3D com anéis de 12 membros. A zeólita Beta é constituída por um intercrescimento de duas estruturas distintas denominadas polimorfos A e B, com possibilidade que exista um terceiro C (MACEDO, 2007). Os três polimorfos hipotéticos são descritas na Figura 3.13.

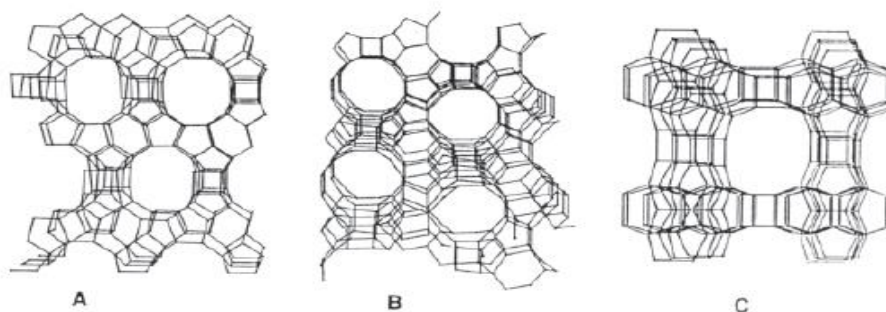


Figura 3.13: Perspectivas dos polimorfos A, B e C da zeólita beta . Fonte: PERGHER (2005).

Os polimorfos crescem como lâminas em duas dimensões e as lâminas desenvolvem-se aleatoriamente entre os dois. Apresenta uma grande quantidade de falhas de empilhamento, que não diminuem a sua capacidade de adsorção, ou seja, não ocorre bloqueio ou diminuição do tamanho de seus poros, pois estes são interconectados, existe apenas uma alteração em sua tortuosidade (MACEDO, 2007). Apresenta canais retos perpendiculares (abertura de $6,7 \times 6,7 \text{ \AA}$) e canais tortuosos ($5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$) (Figura 3.14).

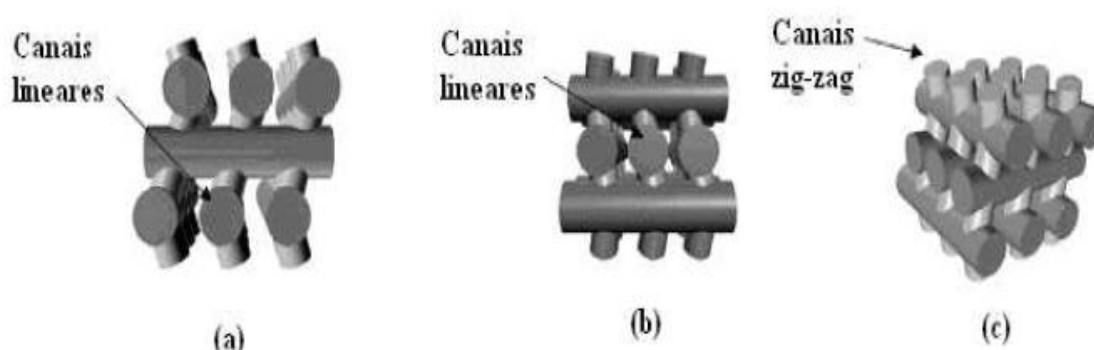


Figura 3.14: Perspectivas da estrutura da zeólita Beta sob diferentes planos. (a) (010), (b) (100) e (c) (001) Fonte: BÁRCIA et al. (2006).

O difratograma padrão de raios X da zeólita Beta apresentado por Fernández (1992) é caracterizado por uma combinação de picos largos e estreitos que sugerem um alto grau de desordem de empilhamento. O difratograma mostra dois picos maiores característicos localizados a $2\theta \approx 7,6^\circ$ (101) e $22,4^\circ$ (302). O aparecimento característico de ambos é atribuído aos defeitos estruturais da zeólita beta. Temperaturas de calcinação superiores a 560°C reduzem a intensidade do pico $2\theta \approx 22,4^\circ$ (a do pico $2\theta \approx 7,6^\circ$ permanece inalterada) indicando a redução da cristalinidade. A existência de grupamentos defeituosos na zeólita Beta impede a especulação sobre os dados estruturais obtidos por método convencionais (CABRAL, 2008).

Os defeitos de empilhamento e os alumínio parcialmente coordenados influenciam a acidez tanto de Brønsted como de Lewis. As falhas de empilhamento não afetam o volume dos microporos da zeólita Beta, mas influenciam facilmente a formação de uma rede porosa secundária que facilita o transporte de reagentes e produtos, além da influência das propriedades catalíticas (CABRAL, 2008). Gündüz et al. (2004) acreditava que as características intrínsecas da zeólita poderiam ser mudadas significativamente usando

métodos diferentes de síntese ou por pré-tratamento térmico, apesar dos longos períodos de indução e nucleação comparada a outras zeólitas.

Kim e colaboradores (2004) prepararam a zeólita Beta por síntese direta sob irradiação de microondas a 150°C por 4 h. Este trabalho mostrou que a zeólita beta foi rapidamente sintetizada pelo método de microondas com a ajuda de espécies de flúor. Após a irradiação de microondas, o período reduzido na etapa de indução de nucleação com a adição da espécie de flúor é considerada crucial para a síntese rápida deste material. Entretanto, a adição de sementes para a solução de síntese não é tão eficaz para reduzir o tempo de síntese na ausência de espécies de flúor. Acredita-se que o papel essencial dos íons fluoreto na síntese sob irradiação microondas implica na reposição rápida da água moléculas no modelo de cátions hidratados por alumínio oligômeros na presença de íons fluoreto.

Cabral (2008) observou que os testes catalíticos de hidrocraqueamento (HCC) do cumeno correlacionados aos ensaios de acidez da piridina por infravermelho indicaram uma relação direta entre acidez e atividade entre os catalisadores. O catalisador NiMo com suporte HBeta, maior numero de sítios ácidos (tanto de Brønsted como de Lewis) foi o mais ativo para a reação. Os resultados da atividade catalítica indicaram que, nas condições operacionais utilizadas e com níveis de atividades diferenciados, foram produzidos principalmente o benzeno e o propano, ocasionando alta seletividade dos catalisadores da reação de HCC do cumeno.

Para Macedo (2007) alguns dos problemas chave na área de catálise são a determinação de parâmetros de acidez em catalisadores sólidos ácidos e sua correlação com conversão catalítica. O seu trabalho envolve o estudo da acidez de zeólitas e heteropoliácidos e sua atividade em reações modelo (transformação do decano e esterificação do ácido oléico). Os resultados mostraram que para a BEA os sítios mais fortes estão relacionados à acidez de Lewis e os mais fracos a Brønsted. Foi possível mostrar que na zeólita beta os sítios mais fortes de Brønsted, a temperatura de ativação mais branda (450 °C), são perdidos a 550 °C. A análise por Cal-Ad (calorimetria e adsorção) permitiu diferenciar famílias de sítios ácidos, muitas vezes determinados como um único tipo por outras técnicas.

3.3.2 Materiais Mesoporosos

3.3.2.1 Definição

A família dos silicatos e aluminossilicatos mesoporosos M41S (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992) revolucionaram todo o cenário do mundo catalítico, visto que apresentavam poros excepcionalmente largos da ordem de 20-100 Å (CIESLA; SCHÜTH, 1999). Segundo a IUPAC (ROUQUEROL et al., 1994) os materiais porosos adotaram uma classificação em relação aos diâmetros de seus poros:

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

Uma peculiaridade da síntese destes materiais foi o emprego de um arranjo de cristal líquido de surfactante como direcionador. A organização desses direcionadores é mais complexa do que aquela observada para as moléculas simples usadas nas sínteses das zeólitas. Os materiais M41S foram obtidos a partir do tratamento hidrotérmico de uma mistura composta de silicato de tetrametilamônio/sílica precipitada, alumina e de uma mistura de hidróxido e cloreto de hexadeciltrimetilamônio. O produto recuperado, mais tarde designado MCM-41 (Figura 3.15a), apresentava um arranjo hexagonal regular de mesoporos uniformes com diâmetro em torno de 4,0 nm e área BET de 1000 m²/g (KRESGE et al., 1992). Neste mesmo trabalho, foram feitos breves comentários da possibilidade de síntese de outras estruturas mesoporosas, que mais tarde foram sintetizadas e identificadas como MCM-48 com arranjo cúbico, e MCM-50 com arranjo lamelar (Figuras 3.15b e 3.15c, respectivamente).

O MCM-48 (Figura 3.15c) é uma estrutura tridimensional composta por dois sistemas de poros que não se interseccionam e que estão dispostos nas direções [111] e [100] (ALVES, 2002). Alfredsson e Anderson (1996) utilizaram microscopia eletrônica de transmissão e de varredura para verificar que as partículas do MCM-48 têm a forma de um octaedro truncado, mas não são poliedros perfeitos. As áreas superficiais específicas e a estabilidade térmica são muito similares às daquelas da MCM-41. A principal diferença entre as sínteses de MCM-48 e MCM-41 é a razão molar surfactante/silício nos géis de preparação, além disso, as condições

de síntese da MCM-48 são bem mais específicas (PEÑA et al., 2001). Uma característica importante desses materiais é que o tamanho e o formato de poros são bem definidos e ajustáveis, na faixa de 16 a 100 Å. O diâmetro de poros pode ser controlado através da escolha adequada do surfactante, aditivos e condições de reação (VARTULI et al, 1994).

A estrutura lamelar MCM-50 (Figura 3.15d) pode ser representada por folhas ou bicamadas de moléculas de surfactante intercaladas com camadas de silicatos. As cabeças hidrofílicas do surfactante estão direcionadas para a interface e a remoção do surfactante resulta no colapso da estrutura e na perda de porosidade; no entanto, essa instabilidade pode ser aumentada através da pilarização das camadas com tetraetilortossilicato (TEOS). A falta de picos de difração em ângulos mais altos sugere que as camadas de silicato nessa mesoestrutura não são tão ordenadas como outros silicatos lamelares (BIZ, OCCELLI, 1998; TERRES-ROJAS et al., 1997). Esta observação é consistente com a falta de uniformidade no tamanho dos poros observada por fisissorção de argônio (VARTULI et al., 1995).

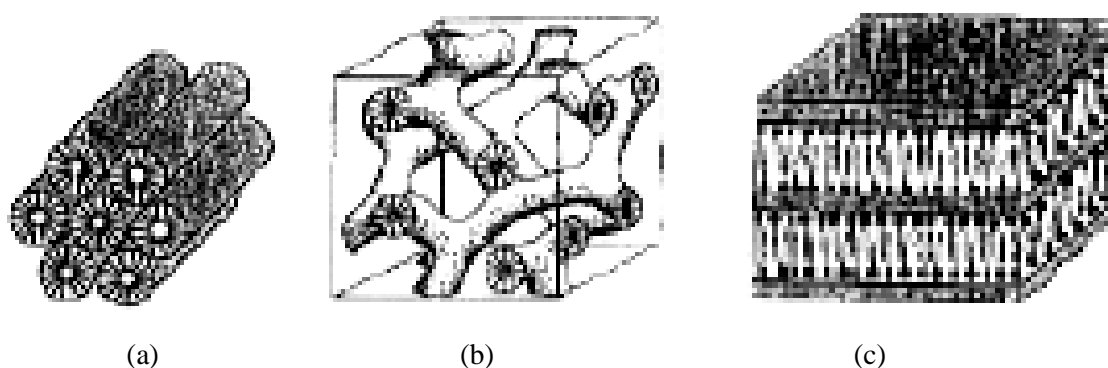


Figura 3.15: Mesofases típicas pertencentes à família M41S: (a) arranjo hexagonal de poros monodimensionais MCM-41; (b) estrutura cúbica tridimensional MCM-48 e (c) estrutura lamelar MCM-50.

3.3.2.2 MCM-41 (Mobil Composition of Matter ou Mobil Crystalline Material)

A MCM-41 é o membro mais estudado da família M41S, apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro variando entre 2 a 10 nm, facilitando o acesso de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros, tornando-o um material promissor em catálise e adsorção. É uma sílica amorfa com unidade básica estrutural que

requer o uso de, pelo menos, três técnicas independentes para a caracterização real da estrutura hexagonal: difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e análise de adsorção (BARROS, 2005; SANTOS, 2004).

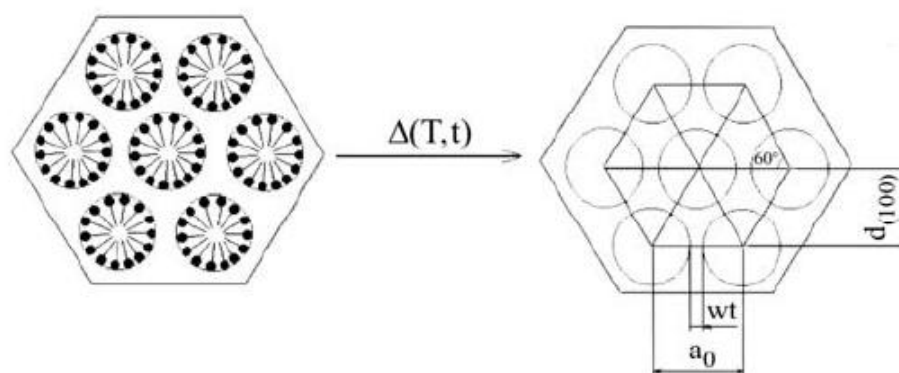


Figura 3.16: Esquema representativo da estrutura hexagonal do MCM-41 antes e após a calcinação, onde (•— - molécula surfactante; T – temperatura; t – tempo; wt - espessura média da parede de sílica; $d_{(100)}$ - distância interplanar no plano (100) e a_0 – parâmetro de estrutura mesoporoso. Fonte: GNATYUK (2000).

As reflexões apresentadas nos difratogramas de raios X (Figura 3.17) estão abaixo de 2θ igual a 7. Os planos cristalográficos apresentam cinco picos distintos, sendo o mais intenso atribuído à reflexão (100) e situado na região de menor ângulo. Os outros quatro picos, em ângulos maiores, são referentes às reflexões dos planos (110), (200), (210) e (300), segundo os índices de Miller (hkl) (SOUZA et al., 2004). Estes cinco picos são indexados a uma cela unitária hexagonal (SANTOS, 2004; ARAUJO et al., 2005). Para explicar a estrutura de poros do MCM-41, a microscopia eletrônica de transmissão é normalmente utilizada e mostra a imagem de um arranjo hexagonal de poros uniformes medindo 4 nm, podendo aumentar através de alterações nos procedimentos de síntese (SANTOS, 2004).

A família MCM-41 possui elevada área superficial cujos valores obtidos por fisissorção de nitrogênio estão na faixa de 700 a 1000 m²/g. Possuem elevada capacidade de troca iônica permitindo funcionalizar a superfície destes materiais para aplicações específicas. Estes materiais não merecem destaque apenas pela dimensão de seus poros, mas também por apresentarem elevada estabilidade hidrotérmica.

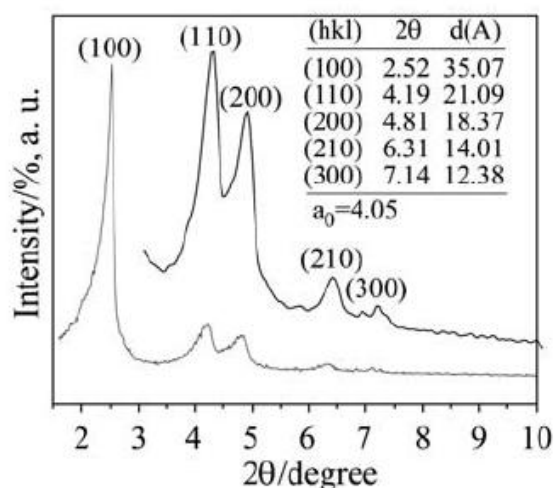


Figura 3.17: Difratoograma de raios X do material MCM-41. Fonte: SOUZA et al. (2004).

Beck e colaboradores (1992) propuseram um novo mecanismo de síntese de materiais mesoporosos que foi a utilização de moléculas orgânicas auto-organizadas como agentes direcionadores da estrutura, inicialmente chamado mecanismo de direcionamento com cristais líquidos- LCT (liquid crystal templating) (COSTA, 2006; ALBUQUERQUE, 2002). A formação das estruturas por direcionamento com cristal líquido foi o primeiro mecanismo proposto para explicar a formação de estruturas da família M41S (Figura 3.18). O comportamento é baseado em soluções monodispersas de moléculas orgânicas formadas por uma parte hidrofóbica, que consiste de compostos alifáticos ou hidrocarbonetos aromáticos, é outra parte hidrofílica, polar, que interage fortemente com a água e são constituídos geralmente por grupos hidroxila, carboxílicos e iônicos (COSTA, 2006).

No primeiro processo (1), há formação das micelas, que são estruturas onde as partes hidrofóbicas das moléculas se associam para formar uma região sem solvente, e os grupos da cabeça, hidrofílicos, permanecem na superfície para formar uma região sem solvente, e os grupos da cabeça, hidrofílicos, permanecem na superfície para maximizar a interação com a água ou outros contraíons. Quando a concentração de surfactante em solução aumenta, a repulsão entre as micelas diminui e estas se agrupam gerando micelas cilíndricas. Após a formação das micelas cilíndricas, as espécies inorgânicas, silicato ou aluminossilicato se organizam para formar estruturas com empacotamento hexagonal, seguido da migração e polimerização dos ânions silicato em volta dessas estruturas, resultando na formação da estrutura do MCM-41 (ALBUQUERQUE, 2002; FRENHANI, 2002, ALVES, 2002).

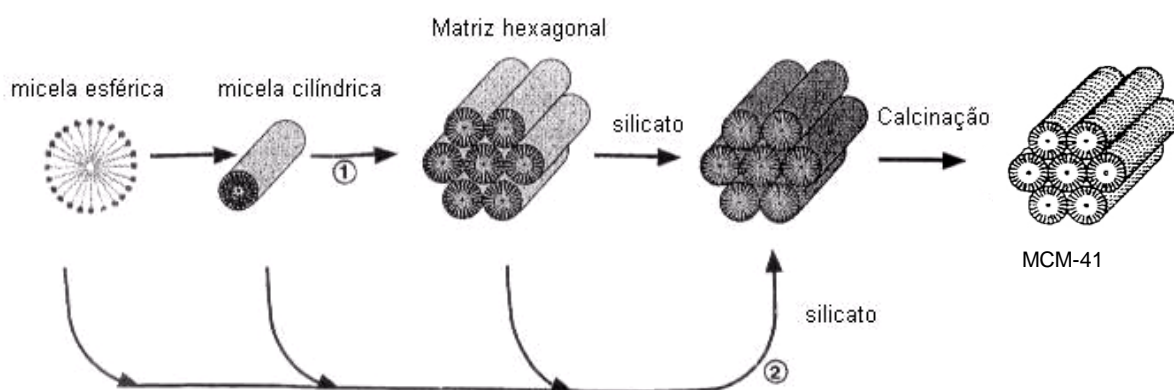


Figura 3.18. Possíveis mecanismos de formação do MCM-41. (1) iniciada pela fase cristalina líquida e (2) pelo ânion silicato. Fonte: BECK et al. (1992).

Este mecanismo proposto por Beck e colaboradores (1992) para a família M41S considera que o direcionamento da estrutura é função do ordenamento das micelas mesmo antes da adição da fonte de silicato. No entanto, a solução do surfactante é muito sensível as alterações nas condições de reação e, este arranjo pode ser gerado no momento da adição das espécies silicato. As micelas cilíndricas interagem com as espécies silicato produzindo monocamadas de sílica ao redor da superfície externa da micela, formando, espontaneamente, um ordenamento característico da MCM-41. Esse mecanismo tem contra si dois aspectos muito relevantes: (i) As concentrações de surfactante em que se sintetizam os materiais MCM-41, por exemplo, são muito menores do que as concentrações mínimas necessárias para existirem micelas cilíndricas em solução. (ii) O elevado pH onde a síntese desses materiais é conduzida, tipicamente os silicatos e aluminossilicatos não polimerizam nessas condições (ALBUQUERQUE, 2002; FRENHANI, 2002). Isso explica porque as peneiras moleculares MCM-41 foram obtidas em concentrações muito reduzidas de surfactante e em condições muito alcalina.

Na literatura podem ser encontrados também outros estudos acerca dos mecanismos que envolvem a formação dos materiais mesoporosos da família M41S (INAGAKI et al., 1994; ZHAO et al. 1996). Dentre as várias possíveis rotas estudadas para a síntese desses materiais um mecanismo também proposto é o de direcionamento cooperativo descrito por Firouzi e colaboradores (1995) e verificado por Ciesla e Schüth (1999). Este mecanismo propõe fundamentalmente que antes da adição das espécies de silicatos deve existir um equilíbrio dinâmico entre as moléculas simples de tensoativo, micelas esféricas e cilíndricas na solução (Figura 3.19a). Dessa forma após a adição da fonte de sílica (Figura 3.19b), são

geradas espécies multicarregadas de silicatos que realizam um processo de troca iônica com os ânions $[\text{Br}^-]$ ligados aos seguimentos catiônicos polares das moléculas tensoativas (Figura 3.19c). Através de forças de atração eletrostática entre as espécies formadas e dependendo da densidade de empacotamento das interfaces geradas ocorre a formação de uma morfologia bifásica que em seguida sofre uma transição de fase que conduz a formação da fase hexagonal (Figura 3.19d).

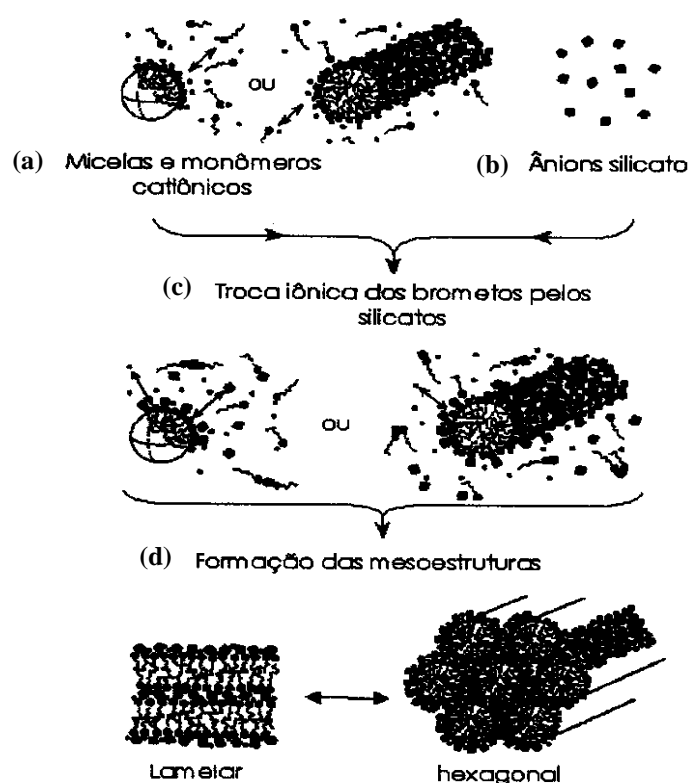


Figura 3.19: Mecanismo de direcionamento cooperativo para formação de MCM-41.

O mecanismo cooperativo encontra mais defensores do que o LCT, principalmente porque não está restrito a concentrações específicas do surfactante, além do que soluções de silicato são sistemas complexos de espécies oligoméricas e ânions poliméricos, cuja composição e concentração podem influenciar a fase de cristal líquido do direcionador. Devido à enorme variedade de procedimento de síntese apresentada, logo após a descoberta da família M41S, os modelos mecanísticos propostos anteriormente pareciam

demasiadamente simples e assim, mecanismos mais sofisticados foram sugeridos (ALBUQUERQUE, 2002).

A preparação típica da matriz hexagonal MCM-41 precisa, basicamente, um agente direcionador (molécula surfactante) e uma fonte de sílica. Para a dissolução da fonte de silício, normalmente utiliza-se um agente mineralizante, como soluções de hidróxido de sódio, hidróxido de amônio e, em alguns casos, ácido fluorídrico. Durante a dissolução da fonte de silício, produzem-se íons silicato. Na presença das microemulsões micelares do direcionador, os ânions se difundem pelas superfícies micelares, devido a atrações eletrostáticas, formando a superfície da MCM-41 (COSTA, 2006; ALBUQUERQUE, 2002).

Um direcionador é um agente que orienta a estrutura durante a síntese, já que a mesma é construída ao redor dele. Os direcionadores (ou templates) mais comuns são os íons quaternários de amônio com cadeias alquilas pequenas, que são usados para a síntese de zeólitas. Para a síntese do MCM-41, os íons quaternários de amônio possuem geralmente cadeias alquilas longas, que durante a síntese se transformam em longos tubos em forma de bastão. As moléculas direcionadoras têm caráter hidrofílico no agrupamento da cabeça e hidrofóbico na cauda. Opcionalmente podem ser usados templates de natureza catiônica, aniônica, neutra e anfóteros (COSTA, 2006; ALBUQUERQUE, 2002).

A fonte de sílica (sílica fumed, silicato de sódio, tetraetilortosilicato, tetrametilamôniosilicato, sílica amorfa, etc) é hidrolisada e condensada para formar ânions multidentados e multicarregados que podem se coordenar com os seguimentos catiônicos do template. As espécies de sílica e os templates organizam-se formando então uma matriz sílica-template e um gel (produto da mistura) é formado. O pH deve ser ajustado numa faixa de 9-10 usando um ácido ou uma base, como CH_3COOH e NaOH , respectivamente. O ajuste do pH nessa faixa é de fundamental importância para a formação do MCM-41, visto que é nessa faixa que a maioria das espécies de silicatos encontram-se altamente solubilizadas na forma de monômeros e dímeros, sendo essas espécies altamente reativas para o processo de cristalização. Opcionalmente podem ser adicionados cátions de tetraalquilamônio (TMA^+ , TEA^+ , etc) e sódio (COSTA, 2006; ALBUQUERQUE, 2002; FRENHANI, 2002; ALVES, 2002). Segundo Das e colaboradores (1999) a adição desses cátions pode aumentar consideravelmente a estabilidade hidrotérmica desses materiais.

O gel obtido pode ser então submetido a um longo repouso, formando uma fase siloxana pela condensação das espécies de sílica sobre as micelas direcionadoras, ou então, o gel pode ser colocado em um vaso de teflon, fechado em uma autoclave de aço e colocado na estufa a temperaturas de 100 – 150°C por períodos de 1-5 dias. Após a cristalização os sólidos

obtidos são filtrados, lavados com água destilada e/ou deionizada, secos a temperatura ambiente ou na estufa. A remoção das micelas tensoativas dos poros do material obtido pode ser realizada em parte por lavagem com solução ácida (ARAUJO, JARONIEC, 2000; ARAUJO et al., 2001) e/ou eliminadas por completo por uma etapa de calcinação (ARAUJO et al., 2004; SOUZA et al., 2004).

3.3.2.3 AIMCM-41

Peneiras moleculares mesoporosas do tipo AIMCM-41 são sintetizadas através de tratamento térmico de um gel reativo, em torno de 100°C, utilizando-se sílica gel como fonte de silício e pseudobohemita (Oxihidróxido de Alumínio ou outros sais de Alumínio), como fonte de Alumínio (SOUZA, 2001a). O hidrogel reativo é preparado geralmente em meio básico, com pH em torno de 12, utilizando para isso hidróxidos de metais alcalinos ou de amônio quaternário. Como direcionadores tensoativos estruturais (templates), utilizam-se aminas e sais de amônio quaternário. A água é utilizada como solvente. O tamanho de poros e forma dos cristais é controlado pela nucleação e crescimento ao redor do direcionador (CASTRO, 2008).

Uma limitação na incorporação do alumínio ao MCM-41 se dá devido ao aumento da quantidade de alumínio provocar 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 (MELO, 2000). Muitas fontes de alumínio podem ser utilizadas, mas as principais são: sulfato de alumínio, alumina, aluminato de sódio, ortofosfato de alumínio, acetilcetonato de alumínio, isopropilato de alumínio, hidróxido de alumínio e nitrato de alumínio (SOUZA, 2001a). A escolha da fonte de alumínio exerce grande influência na localização e coordenação dos aluminossilicatos mesoestruturados. (SELVAN et al, 2000; BIZ et al., 1998; BUSIO et al, 1995; KUMAR et al, 1994).

Para a síntese da estrutura, é obtido um gel com a seguinte composição molar:



onde a, b, c, d, e, são as quantidades molares no gel; “M” representa um cátion alcalino e “R” representa o direcionador estrutural. A escolha do reagente, do grau de pureza e

do fabricante deve ser cuidadosamente observada, tendo em vista a formação da estrutura a partir de ligações dos átomos de Si e Al, coordenados tetraedricamente através do oxigênio. A mistura reacional é formulada segundo a razão molar dos óxidos dos reagentes (COSTA, 2008).

O AIMCM-41 também pode ser sintetizado com diâmetros de poros variando entre 2 e 10 nm, dependendo do tipo de surfactante (template) utilizado em sua síntese. Essa variação no diâmetro deve-se ao mecanismo de formação do arranjo hexagonal de poros através do comprimento da cadeia lateral do surfactante, determinando as dimensões do domínio hidrofóbico e conseqüentemente a célula unitária do cristal líquido (COSTA, 2008; SOUZA, 2001a). Assim, poros de diferentes diâmetros podem ser obtidos pela mudança do tamanho da cadeia do surfactante. Outra maneira de controlar o tamanho de poros que é através do emprego de determinadas moléculas orgânicas auxiliares, como a trietilbenzenos, durante a síntese, fazendo com que esse auxiliador orgânico se “encaixe” no interior da micela onde a mesma fique expandida (CASTRO, 2008). Diâmetro de poros maiores também pode ser obtido pelo uso de surfactantes catiônicos com cabeça maior ou ajustando o pH da mistura de síntese para 10 a 11,5 (ARAÚJO, 2006). Limitações encontradas na síntese do AIMCM-41 ocorrem durante a etapa de calcinação. Devido às altas temperaturas, ocorre a hidrólise do alumínio estrutural pelo vapor de água gerado da combustão do surfactante; desta forma, após o processo de eliminação do surfactante, observa-se uma diminuição do alumínio tetraédrico (SOUZA, 2001a).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

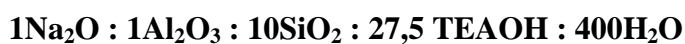
4.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DOS CATALISADORES

4.1.1 Síntese da Zeólita Beta

Os reagentes utilizados para a síntese da zeólita Beta foram os seguintes:

- Fonte de silício: Ortossilicato de Tetraetila (TEOS, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$, Aldrich 98%);
- Fonte de alumínio: Aluminato de Sódio Anidro (NaAlO_2 , Riedel-de Häen);
- Direcionador da estrutura: Hidróxido de Tetraetilamônio Solução 20% em água (TEAOH, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NOH}$, VETEC);
- Solvente: Água desmineralizada (H_2O);
- Troca iônica: Cloreto de Amônio (NH_4Cl).

A síntese da zeólita Beta foi realizada em autoclaves de teflon de 200 mL envolvidas numa proteção de aço inoxidável (Parr Instruments) a partir de um sistema contendo



Em uma preparação característica, 199,90 g de TEOAH e 4,26 g de aluminato de sódio foram adicionados a um becker de 600 mL, e a mistura foi agitada a temperatura ambiente até a formação de uma solução clara e viscosa. A essa mistura foi adicionada 125,80 g de ortossilicato de tetraetila, que foi seguida pela adição de 27,00 g de H_2O desmineralizada. As quantidades de cada reagente foram medidas em uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais modelo Mettler. Em seguida foi agitada vigorosamente

por cerca de 2 h a 60 °C, a fim de evaporar o etanol formado. O hidrogel foi transferido para uma autoclave revestida de teflon de 200 mL (Figura 4.1) para cristalização a 170 °C por quatro dias em uma estufa (BORADE and CLEARFIELD, 1992; BORADE and CLEARFIELD 1996).

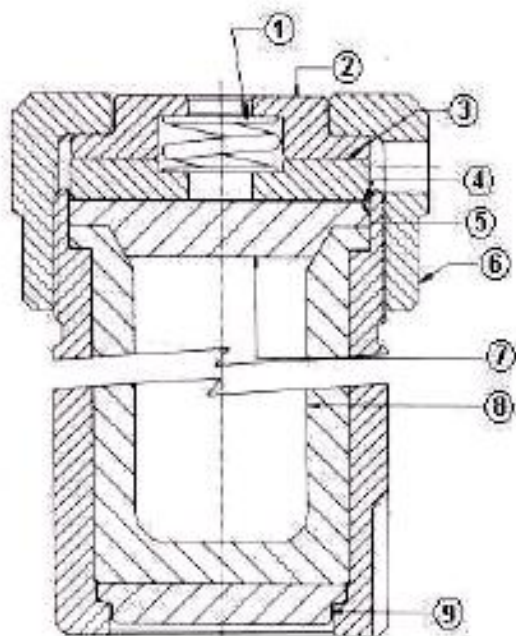


Figura 4.1. Autoclave utilizada na síntese hidrotérmica da zeólita beta. Onde 1=mola; 2=prato de pressão superior; 3=prato de pressão inferior; 4=disco de ruptura; 5=disco de corrosão; 6=tampa rosqueada; 7=tampa de teflon; 8=copo de teflon e 9=disco de base. Fonte: SOUZA (2005).

4.1.1.1 Lavagem, Secagem e Calcinação

Após a síntese hidrotérmica, o produto sólido foi filtrado e lavado com água quente desmineralizada até o pH 7,0, para remoção de possíveis íons de hidróxidos e sódio residuais. Finalmente, o produto foi seco a 120 °C por uma noite e calcinado a 550 °C por 6 h em ar com fluxo de 100 mL min⁻¹ e uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Um sistema de calcinação horizontal (Figura 4.2) foi usado a fim de remover o material orgânico TEA⁺ retido nos poros da zeólita (LOIHA et al, 2009; BORADE, CLEARFIELD, 1992; BORADE, CLEARFIELD 1996).

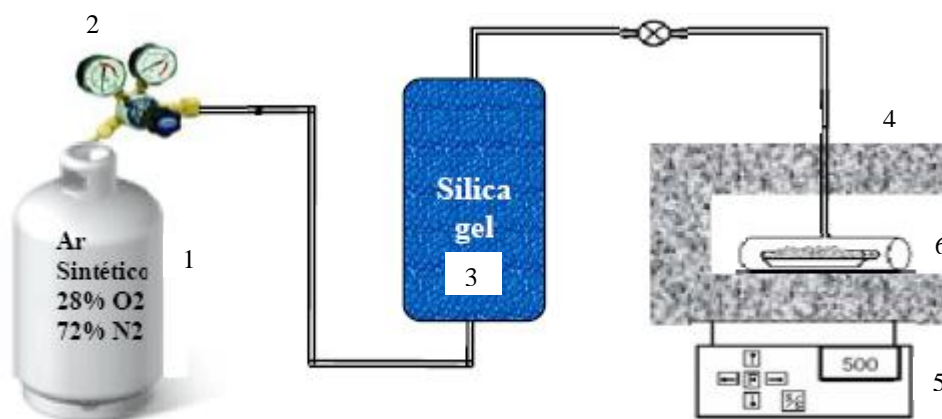
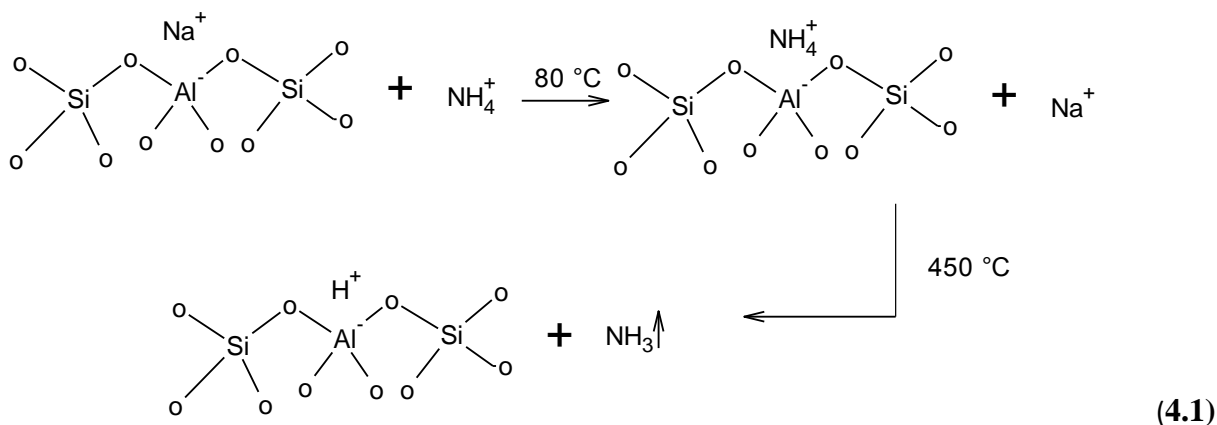


Figura 4.2 Sistema de calcinação para a remoção do direcionador estrutural TEA⁺ da zeólita beta e NH₃. Onde: 1 = ar sintético; 2 = válvula controladora de fluxo; 3 = “trap” com sílica gel; 4 = forno; 5 = controlador de temperatura; 6 = amostra. Fonte: CASTRO (2008).

4.1.1.2 Troca Iônica com Cloreto de Amônio

Após a calcinação, a zeólita beta foi submetida a um processo de troca iônica, onde os cátions de sódio compensando as cargas das estruturas das zeólitas foram substituídos pelos íons amônio provenientes de uma solução de cloreto de amônio, conforme a reação indicada na Equação 4.1.



A amostra da zeólita Na-Beta (cerca de 5g), previamente calcinada, foi transferida para um balão de fundo chato de 500 mL, interligado a um sistema de refluxo (Figura 4.3). Adicionou-se 250 mL de solução 2 molar de cloreto de amônio (NH_4Cl) a 80 °C, mantida sob forte agitação por 8 horas. O material foi filtrado a vácuo, e o sólido foi lavado com cerca de 1 litro de água desmineralizada a 80 °C para remover os íons amônio (NH_4^+) não trocados e os íons cloreto (Cl^-).

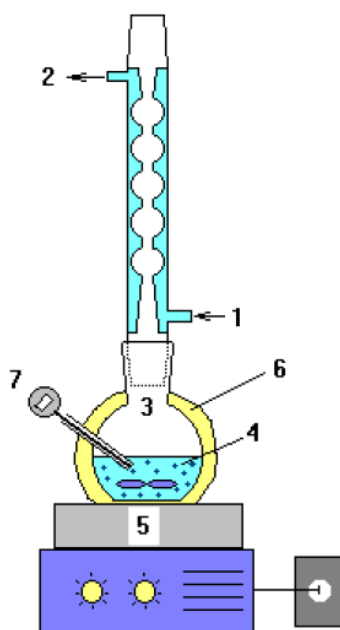


Figura 4.3 Diagrama esquemático do sistema de refluxo utilizado na troca iônica, onde: 1: entrada de água de refrigeração; 2: saída de água de refrigeração; 3: balão de fundo chato; 4: suspensão da zeólita na solução de NH_4Cl ; 5: agitador magnético com aquecimento, 6: manta de fibra de vidro para isolamento, 7: termômetro. Fonte: SILVA (2004).

O processo de troca iônica foi repetido duas vezes e o produto final foi seco a 120 °C por uma noite. A forma protônica (H-Beta) foi obtida através da calcinação a 450 °C por 3 h em ar, com uma razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} num sistema de calcinação horizontal (Figura 4.2) a fim de remover os íons amônio (NH_4^+) retido nos poros da zeólita (SILVA, 2004). Durante a etapa de calcinação ocorreu a decomposição dos íons NH_4^+ que estão compensando cargas dentro da estrutura da zeólita liberando NH_3 e um H^+ , conforme indicado na Equação 4.2. Este próton originado da decomposição do íon amônio se liga ao oxigênio próximo ao alumínio estrutural gerando um sítio ácido de Bronsted, tornando a

superfície da zeólita ácida. As amostras da zeólita na forma ácida serão representadas como H-Beta. Todo o processo descrito encontra-se representado na Figura 4.4.

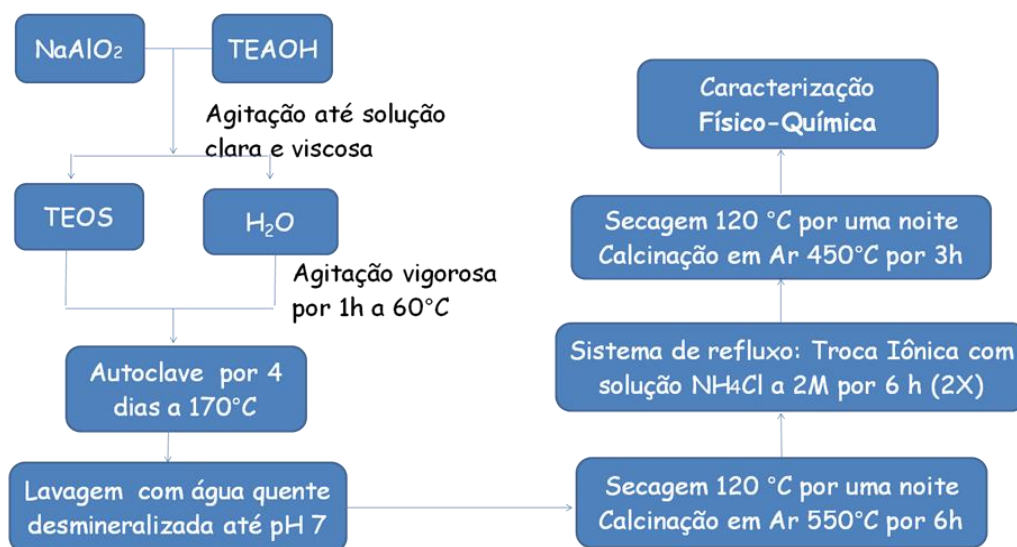
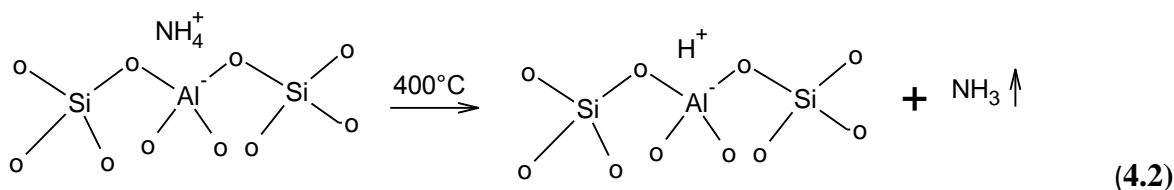


Figura 4.4 Fluxograma para a síntese da zeólita H-Beta.

4.1.2 Síntese dos Materiais Mesoporosos MCM-41 e AIMCM-41 com razão Si/Al = 50

Para as sínteses das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e AIMCM-41 foram utilizados os seguintes reagentes como materiais de partida:

- Fonte de silício: Sílica gel (SiO₂, Sigma-Aldrich, 200-400 mesh, 60Å);
- Fonte de alumínio: Pseudoboemita (Vista, 69,2 % de Al₂O₃ e 30,8 % de água);
- Agente mineralizante: Hidróxido de sódio (NaOH, VETEC, 99%);

- Direcionador da estrutura: Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr; $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$; VETEC, 98%);
- Solvente: água destilada;
- Correção do pH: solução 30% de ácido acético (CH_3COOH , Merck).

As peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e AIMCM-41 foram sintetizadas pelo método hidrotérmico partindo de procedimentos experimentais adaptados de diversos trabalhos (ARAUJO E JARONIEC, 2000; SAYARI, 1996; BECK et al., 1992).

4.1.2.1 Síntese do MCM-41

Os materiais MCM-41 foram sintetizados em autoclaves de teflon de 200 mL colocadas em um forno de aço inoxidável TECNAL TE-007D, tendo como material de partida a sílica gel, hidróxido de sódio, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, 98%), e água destilada. Os produtos químicos foram misturados a fim de obter hidrogel para o MCM-41 com a seguinte composição molar:



O procedimento usado para obtenção de 6 g de MCM-41 calcinado foi o seguinte: a solução (1) foi preparada pela adição de 5,82 g de sílica, 1,86 g de hidróxido de sódio e 82,80 g de água que foram agitados por 2 h a 60 °C, a fim de obter uma solução clara; a solução (2) foi preparada a partir de 8,55 g de brometo de cetiltrimetilamônio e 82,80 g de água destilada e envelhecida por 30 minutos sob agitação em temperatura ambiente. Em seguida a solução (2) foi adicionada a solução (1) e agitada por mais 30 minutos na temperatura ambiente. As quantidades de cada reagente foram medidas em uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais modelo Mettler. Os hidrogéis foram colocados em uma autoclave de teflon de 200 mL e aquecidos a 100 °C por 4 dias num forno de aço inoxidável (Figura 4.6). A Figura 4.5 apresenta um fluxograma da síntese do MCM-41. Tendo o pH ajustado para 9-

10 a cada 24 h com ácido acético 30 % para tornar o meio ideal a formação do sistema hexagonal ordenado e unidimensional.

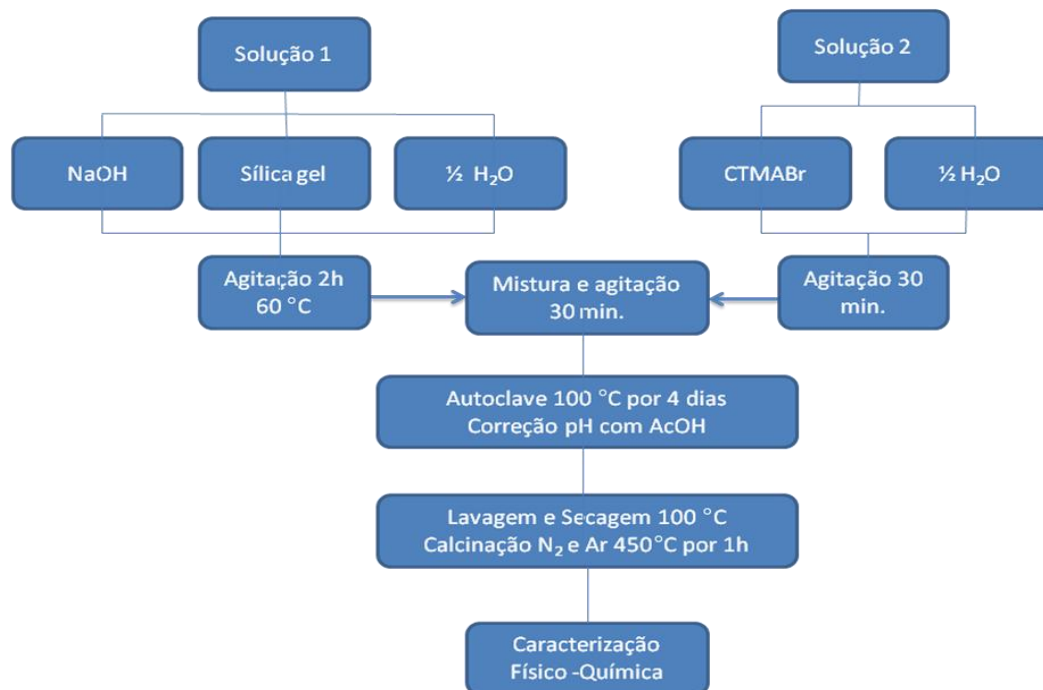


Figura 4.5 Fluxograma para a síntese do MCM-41.

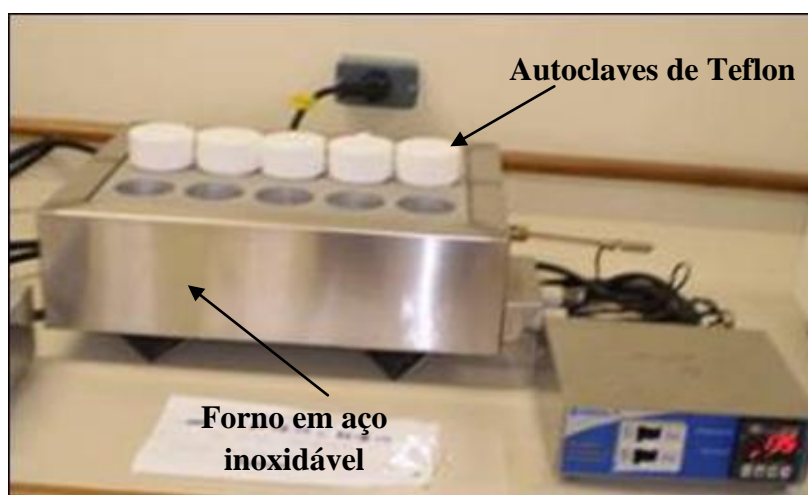


Figura 4.6 Autoclave e forno utilizados nos quatro dias de síntese hidrotérmica das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e AIMCM-41.

4.1.2.2 Síntese do AIMCM-41

A síntese do AIMCM-41 com razão molar Si/Al = 50 foi realizada usando o método hidrotérmico e utilizando um método de síntese baseado nas sínteses de Araujo e colaboradores (2002) e de diversos trabalhos que relatam a incorporação de alumínio na estrutura do MCM-41 (STOCKER et al., 2001; CESTEROS, HALLER, 2001; BIZ, OCCELL, 1998). O processo de síntese do AIMCM-41 para obter a mesma massa de material calcinado, foi semelhante ao do MCM-41 (item 4.1.2.1) com a adição de 0,13 g de pseudoboemita (fonte de alumínio) na mistura 1. A fórmula molar do hidrogel foi:



A Figura 4.7 apresenta um fluxograma geral para a síntese do AIMCM-41.

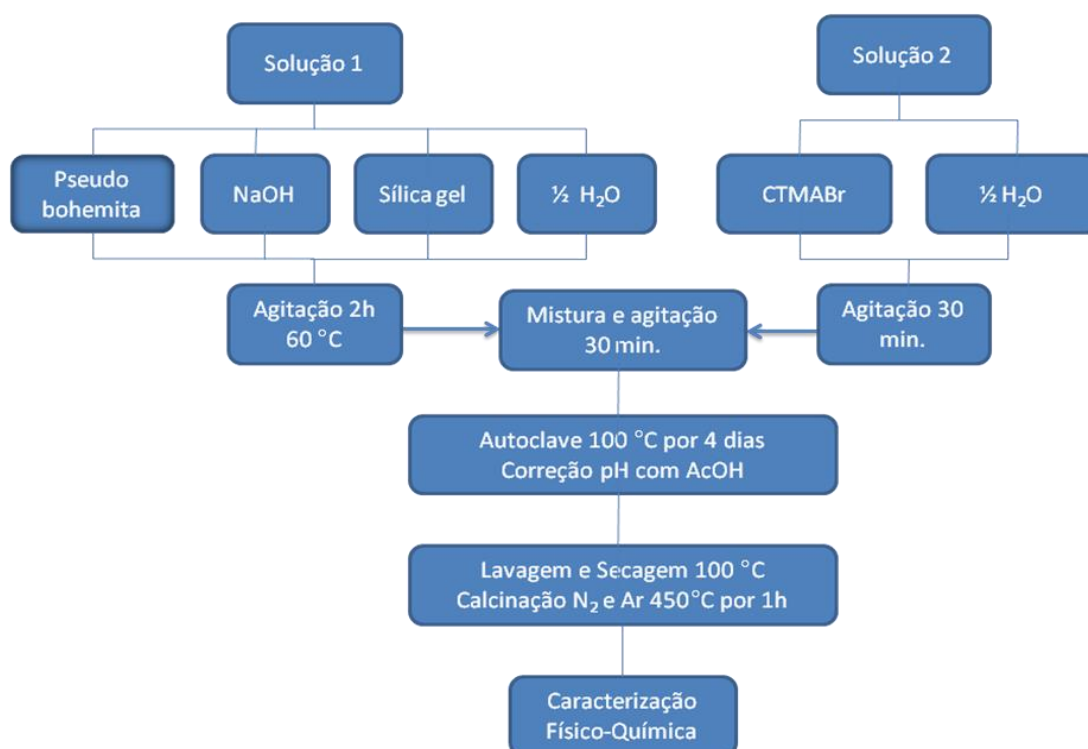


Figura 4.7 Fluxograma para a síntese do AIMCM-41.

4.1.2.3 Lavagem, Secagem e Calcinação

Após as sínteses hidrotérmicas, os materiais obtidos foram filtrados e lavados com 100 mL de água destilada para remoção de possíveis íons de bromo e sódio residuais. Após esse procedimento cada material foi colocado para secar em uma estufa a 100 °C durante 5 horas. Para a remoção do CTMA⁺ dos poros dos catalisadores mesoporosos foi utilizada o sistema de calcinação horizontal (Figura 4.8). Neste procedimento cada amostra foi submetida a aquecimento da temperatura ambiente até 450 °C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 100 mL min⁻¹ com uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Ao chegar a 450 °C cada material permaneceu por uma hora sob nitrogênio no mesmo fluxo. Ao final desse tempo o gás nitrogênio foi substituído por ar sintético, ficando a amostra por mais uma hora a 450 °C com fluxo de 100 mL min⁻¹.

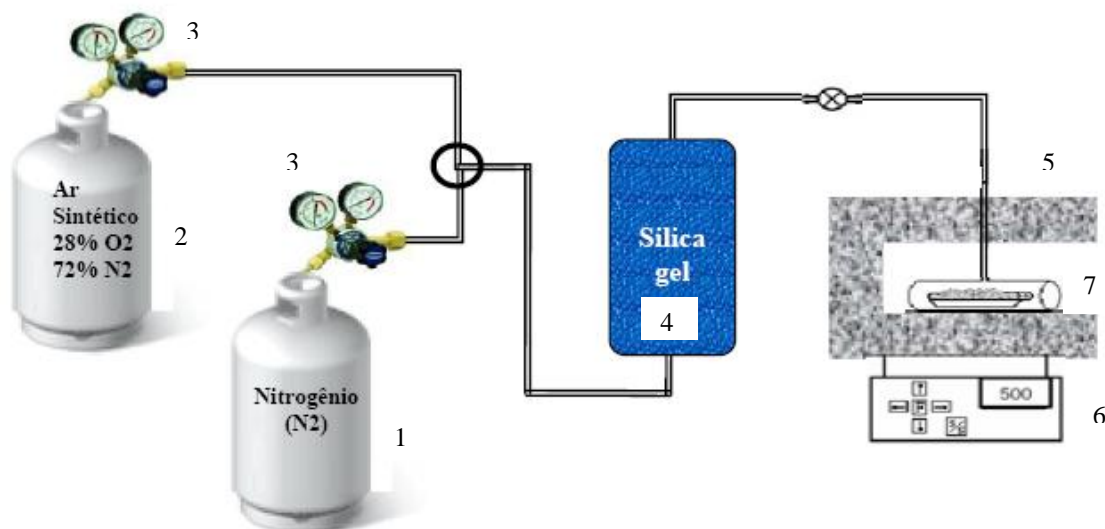


Figura 4.8 Sistema de calcinação para a remoção do direcionador estrutural CTMA⁺ dos catalisadores mesoporosos MCM-41 e Al-MCM-41. Onde: 1 = nitrogênio, 2 = ar sintético; 3 = válvulas controladoras de fluxo; 4 = “trap” com sílica gel; 5 = forno; 6 = controlador de temperatura; 7 = amostra. Fonte: CASTRO (2008).

4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES

4.2.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X de todas as amostras da zeólita beta foram obtidos numa varredura angular de 5 a 60° em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000 (Figura 4.9). Para as amostras contendo materiais mesoporosos, os DRX foram realizados numa faixa angular de 1 a 10°. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel com uma voltagem de 30 kV e corrente do tubo 30 mA, respectivamente. A fenda apresentou uma abertura de 0,15 graus e o feixe de raios X foi defasado em relação às amostras com uma velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$.



Figura 4.9 Difratômetro de Raios X.

4.2.2 Espectroscopia na Região Do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras da zeólita beta, MCM-41 e AIMCM-41 calcinadas e não calcinadas, além das espécies direcionadoras TEAOH e CTMABr, foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Antes das análises, as amostras foram previamente secas na estufa a 100 °C por 2 horas e em seguida homogeneizadas em um almofariz com o agente dispersante (KBr) numa concentração de aproximadamente 2% em peso. O material obtido foi prensado (Prensa Carver) hidraulicamente com 4,5 ton. por 3 min., formando uma pastilha fina e translúcida, que foi encaminhada a um equipamento Bomem MB100 – FTIR, conforme Figura 4.10, onde se obteve os espectros.



Figura 4.10 Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As microscopias eletrônicas de varredura das amostras dos catalisadores microporosos e mesoporosos foram obtidas em um equipamento Philipps modelo XL30-ESEM (Figura 4.11). Antes das análises, as amostras foram aderidas à porta-amostra por meio de uma fina fita de carbono, e submetidas a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma fina nanocamada de ouro, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim

poder dar uma boa qualidade e resolução de imagem. As análises foram realizadas com ampliações de faixa de 2500 a 10000 vezes.



Figura 4.11 Microscópio eletrônico de varredura.

4.2.4 Determinação da Acidez Superficial

As medidas de acidez dos materiais microporosos e mesoporosos sintetizados foram determinados pelo método de adsorção de base seguido de dessorção por aumento de temperatura. A base utilizada como molécula sonda foi a n-butilamina e a determinação da quantidade de base retida em cada faixa de temperatura foi realizada em um analisador termogravimétrico da METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851. A Figura 4.12 mostra o sistema de saturação das amostras com a molécula sonda. O procedimento para saturar os centros ácidos dos materiais com a n-butilamina consistiu em submeter a amostra calcinada sob uma ativação a temperatura de 400 °C, com um fluxo de N₂, vazão de 100 mL min⁻¹ durante 2 h. Após este período a temperatura foi reduzida para 95 °C e os vapores de n-butilamina foram

continuamente direcionados para as amostras pelo fluxo de N_2 por 1 hora, para uma completa saturação dos sítios ácidos presentes nos materiais. Após estes procedimentos, as amostras saturadas foram purificadas com N_2 puro na mesma temperatura, durante 1 hora, para a remoção da base fisicamente adsorvida.

Após este tratamento, foi realizada a termodessorção da n-butilamina em uma termobalança Mettler Toledo TGA/SDTA851 (Figura 4.12-B), utilizando cerca de 15 mg da amostra saturada a uma razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, partindo-se da temperatura ambiente até $900\text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de Helio a uma vazão de 25 mL min^{-1} . A acidez das amostras foi determinada em função da quantidade de n-butilamina termodessorvida de acordo com a Equação 4.1 (ARAUJO et al., 1993), (ARAUJO et al., 1999).

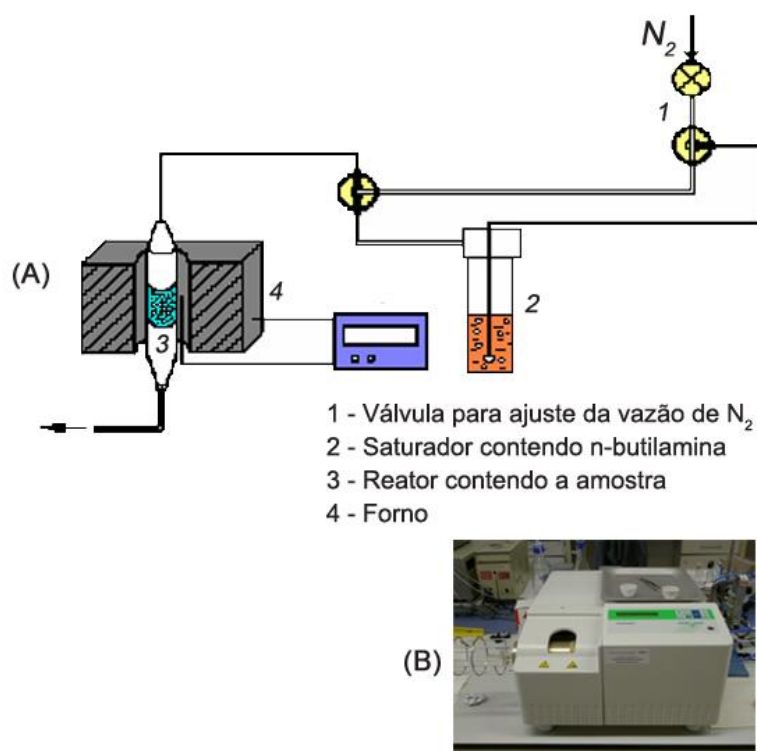


Figura 4.12 (A) Sistema utilizado para saturação de bases orgânicas sobre os catalisadores em estudo para medidas de acidez, seguida por (B) análise termogravimétrica.

$$\frac{A = 1000.P.M_0}{M.M_f} \quad (4.3)$$

Onde:

A= Acidez (mmol g^{-1});

P= Perda de massa no evento;

M₀= Massa inicial da amostra (g);

M_F= Massa final da amostra (g);

M= Massa molecular da n-butilamina (73 g mol^{-1})

4.2.5 Adsorção de Nitrogênio

O levantamento das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras calcinadas foram realizados num equipamento Quantachrome NOVA 2000 (Figura 4.13).



Figura 4.13 Equipamento utilizado para análise das propriedades texturais.

Cerca de 100 mg de cada amostra foi previamente seca a 300 °C durante 6 horas sob vácuo para em seguida serem submetidas à adsorção de nitrogênio a 77 K. As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas numa faixa de P/P_0 de 0 até 1,0. Os dados relativos a volume de gás adsorvido em função da pressão parcial foram correlacionados por modelos matemáticos para determinação da área superficial (BRUNAUER et al., 1938), volume e distribuição de poros (BARRET et al., 1953).

4.2.6 Análise Térmica via TG/DTG

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

- Determinar as melhores temperaturas de calcinação para eliminar os direcionadores (templates) TEA^+ e $CTMA^+$ dos poros dos catalisadores microporosos (zeólita Beta), e mesoporosos (MCM-41 e AIMCM-41), respectivamente; As curvas padrão dos catalisadores não calcinados foram obtidas aquecendo as amostras da temperatura ambiente até 600 °C em atmosfera dinâmica de hélio a uma razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} .
 - Realizar o estudo cinético para a degradação do óleo de girassol puro e do óleo de girassol com os catalisadores zeólita H-Beta, MCM-41 e AIMCM-41 sob a atmosfera do hélio com três diferentes razões de aquecimento ($5; 10$ e 20 °C 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.
 - As curvas termogravimétricas desses materiais foram obtidas em uma termobalança Mettler Toledo TGA/SDTA851 (Figura 4.14). Para cada ensaio foram utilizados cadinhos de alumina e massa de catalisador em torno de 15 mg.
-



Figura 4.14 Termobalança utilizada na análise termogravimétrica.

Através da análise termogravimétrica também foi possível realizar uma série de estudos cinéticos referentes às melhores temperaturas para reações de degradação do óleo de girassol puro e adicionado aos catalisadores microporosos e mesoporosos anteriormente citados. Nas análises do óleo de girassol puro foram usados cerca de 75 mg, enquanto que, para análises com o catalisador foram usados cerca de 60 mg de óleo com 15 mg de catalisador (na proporção 4:1), cada amostra foi aquecida partindo da temperatura ambiente até 600 °C a uma razão de aquecimento de 5; 10 e 20 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de hélio a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.3 CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL

4.3.1 Óleo Vegetal

As sementes do óleo de girassol foram prensadas a frio e plenamente refinadas com rendimento médio de 47% de um óleo límpido, de cor amarelo dourado claro, com odor suave característico, suportando as mais baixas temperaturas ($< 190\text{ }^{\circ}\text{C}$) sem que se congele. O óleo comprado da empresa Campestre Ind. e Com. de Óleos Vegetais LTDA (município de São Bernardo do Campo SP) foi cedido pelo Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), para ser utilizado nas reações de craqueamento e foi usado na forma bruta e sem prévio tratamento.

4.3.2 Catalisadores

Os catalisadores microporosos e mesoporosos utilizados foram:

- zeólita H-Beta preparada conforme item 4.1.1;
- MCM-41 e AlMCM-41 preparados conforme item 4.1.2.

4.3.3 Reação de Craqueamento

As reações de craqueamento foram realizadas com o óleo puro (térmico) e com o óleo/catalisador (termocatalítico). Todas as reações foram feitas nas mesmas condições de temperatura, razões de massa óleo/catalisador, equipamentos elétricos e vidrarias utilizadas. As pesagens do óleo de girassol e do catalisador foram realizadas numa balança analítica digital com precisão de 0,0001 g. A massa de óleo puro foi de 100 g para o craqueamento térmico. A massa do catalisador em cada reação termocatalítica foi de 1 g (1% óleo/catalisador em massa). O aquecimento foi feito em um sistema de destilação simples

(Figura 4.15). A vidraria para a reação foi constituída de um destilador simples com balão de 500 mL de fundo redondo, torre de destilação, condensador e provetas para coleta dos produtos. A temperatura foi medida em dois pontos do sistema de destilação. O primeiro, entre a manta aquecedora e o balão, por termômetro digital com termopar LUTRON modelo TM914C. A segunda, na entrada do condensador, por um termômetro INCOTEAM.

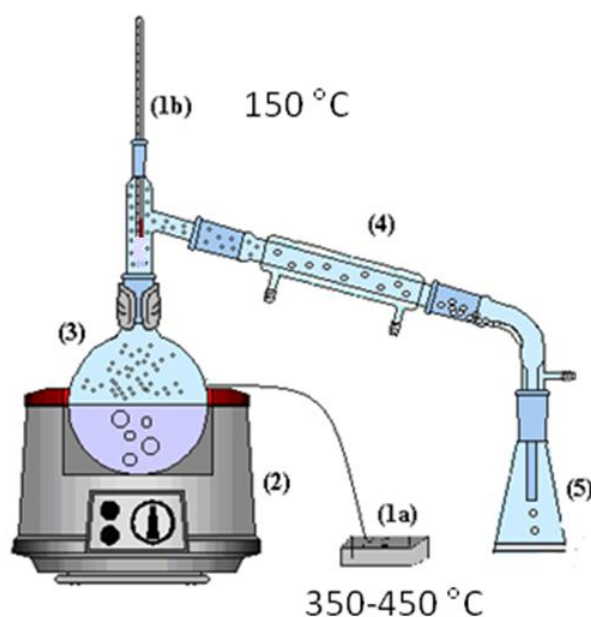


Figura 4.15 Sistema de destilação simples. (1a) termopar externo com faixa de temperatura do craqueamento; (1b) termopar interno com temperatura inicial de formação dos vapores; (2) manta aquecedora; (3) balão de destilação de fundo redondo; (4) condensador; (5) coletor.

Para cada reação de craqueamento, seja térmico ou termocatalítico, após certo intervalo de tempo sob aquecimento, houve a formação de vapores que eram destilados, evidenciando a formação de produtos e assim o início do craqueamento. A reação prosseguiu, aumentando a temperatura até aproximadamente 190 °C (termopar interno), assim a primeira fração foi recolhida na proveta, em seguida a maior quantidade possível do óleo foi craqueado, condensado e recolhido pela segunda proveta do sistema. Os produtos gasosos não foram recolhidos. Ao final de cada reação, os produtos coletados nas provetas estavam unidos por uma fração orgânica e outra aquosa, com colorações do marrom ao verde e incolor, respectivamente. Os resíduos que permaneceram no balão da reação foram pesados antes do descarte, para comparação com a massa do produto líquido obtido em relação à massa inicial do óleo. Cada craqueamento catalítico e térmico foram realizados em triplicatas. A fase

orgânica foi separada da fase aquosa por decantação, em seguida foram pesadas. A primeira fração líquida orgânica (FLO_{1ª fração}) foi estudada somente do ponto de vista quantitativo devido ao elevado índice de acidez. A segunda fração líquida orgânica (FLO_{2ª fração}) foi acondicionada em frasco de vidro e mantido em local com refrigeração e sem iluminação para posteriores análises e caracterizações.

As segundas frações líquidas orgânicas receberam um código para melhor identificação:

- CGA1 é craqueado de girassol com AIMCM-41;
- CGM1 é craqueado de girassol com MCM-41;
- CGB1 é craqueado de girassol com H-Beta e;
- CGT é craqueado térmico de girassol.

4.3.4 Caracterização Físico-Química da Segunda Fração Líquida Orgânica

Após decantação, a segunda fração líquida orgânica (FLO_{2ª fração}) foi submetida a análises, seguindo metodologia padrão da American Society of Testing and Materials (ASTM) que é adotada pela ANP. Os valores obtidos para as análises padronizadas foram comparados aos valores determinados pelas normas de regulação do diesel de petróleo de acordo com a Portaria 310/2001 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)

4.3.4.1 Curvas de destilação

A destilação de cada fração líquida orgânica foi feita em destilador automático Herzog modelo HDA 627. Foram retirados uma alíquota de 100 mL referentes a cada tipo de reação e submetidos a destilação, segundo a norma ASTM D86. O processo forneceu as temperaturas de destilação em tempo real e registrou em microcomputador os resultados obtidos.

4.3.4.2 Espectroscopia de Infravermelho

As amostras FLO₂^{fração} foram submetidas a análises em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier com equipamento Nexus FT-IR 470 da Termo Nicolet. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de 400 – 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. Cada amostra foi acondicionada em um filme plástico de polietileno que apresenta baixa absorção de energia e colocada no espectrômetro de infravermelho, onde a radiação incidiu através das mesmas. Os espectros foram normalizados para comparação dos picos e bandas presentes que são referentes aos modos vibracionais característicos de produtos de craqueamento.

4.3.4.3 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação potenciométrica das amostras, segundo o método da AOCS Cd3d363 (RIBEIRO, 2006; QUIRINO, 2006). Cada amostra foi analisada em triplicata, tomando-se alíquotas de 1 g diluídas em 10 g de solvente composto de uma mistura 1:1 de tolueno (Vetec) e isopropanol (Vetec), e titulado com uma solução metanólica de hidróxido de potássio a 0,1 mol L. Com o auxílio de 3 gotas de fenolftaleína (Vetec) a 1% em isopropanol (Vetec), realizou-se a titulação, sob agitação, até a observar o ponto de viragem. O volume de titulante consumido em cada determinação foi anotado e utilizado para obtenção do índice de acidez por meio da Equação 4.2.

$$IA = \frac{V_{KOH} \cdot C \cdot 56,1}{m} \quad (4.4)$$

Onde:

V = volume de titulante gasto,

C = concentração do titulante e,

m = massa da alíquota.

4.3.4.4 Densidade

As densidades foram acondicionadas em banho térmico mantidos a 15 °C e 20 °C segundo a norma ASTM D4052 para que se determinassem suas densidades nessas temperaturas. Foi utilizado densímetro eletrônico Anton Paar modelo DMA 35N para determinar cada uma das densidades em cada uma das temperaturas. Tal procedimento foi feito em triplicada para cada amostra e registrados os valores.

4.3.4.5 Viscosidade cinemática

A viscosidade de cada amostra foi determinada por meio de viscosímetro de ubbelohde certificado em banho térmico para determinação de viscosidade Herzog modelo HVB 438 de acordo com a norma ASTM D445. O tempo de escoamento da fração líquida orgânica pelo viscosímetro foi anotado e a viscosidade foi determinada pela Equação 4.3.

$$\eta = t.C \quad (4.5)$$

Onde:

t = tempo de escoamento pelo viscosímetro em segundos;

C = constante inerente às dimensões do viscosímetro utilizado.

Tal procedimento foi feito em triplicata para todas as amostras.

4.3.4.6 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor das amostras foi determinado de acordo com a norma ASTM D93, com o auxílio do equipamento *Flash Point Tester* da Pensk-Martens, modelo HFP 380. No teste, foram utilizados 75 mL de amostra, que ficaram sob agitação (100 rpm) em um recipiente de bronze fechado. A amostra foi aquecida sob uma razão de aquecimento de 40%

e, a partir de 37 °C, uma chama foi direcionada para o interior do recipiente de cobre, em intervalos de 1 °C, até que se observasse o *flash*.

4.3.4.7 Índice de cetano

O cálculo do índice de cetano é efetuado tendo a disposição as temperaturas da destilação em 10 %, 50% e 90% de volume de líquido destilado e dispondo também da densidade da amostra na temperatura especificada pela norma ASTM D613. O valor desse índice, assim como muitos parâmetros discutidos neste trabalho, para que seja aceitável no mercado como combustível certificado para motores diesel deve ser maior que 45,0. O índice de cetano é dado pela Equação 4.4.

$$\text{ICC} = 45,2 + (0,0892)(T_{10N}) + [0,131 + (0,901)(B)][T_{50N}] + [0,0523 - (0,420)(B)][T_{90N}] + [0,00049][(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107)(B) + (60)(B)^2 \quad (4.6)$$

Onde:

ICC = índice de cetano calculado por equação variável;

D = Densidade a 15 °C, determinada pelo método certificado ASTM D1998;

DN = D -0,85;

B = $[e^{(-3,5)(DN)}]^{-1}$

T10 = Temperatura a 10% de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D86 e corrigido para pressão barométrica padrão, $T_{10N} = T_{10} - 215$;

T50 = Temperatura a 50% de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D86 e corrigido para pressão barométrica padrão, $T_{50N} = T_{50} - 260$;

T90 = Temperatura a 90% de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D86 e corrigido para pressão barométrica padrão, $T_{90N} = T_{90} - 310$.

4.3.4.8 Cromatografia gasosa

A análise cromatográfica gasosa usou o método conhecido como destilação simulada (SIMDIS), para determinar a composição dos hidrocarbonetos, de acordo a norma ASTM D2887 estendida. Foi usado um equipamento da Varian 450-GC com injetor automático CP-8400, detector FID, usando uma coluna de polidimetilsiloxano, modelo CP SimDist (10m, 0,53 mm 0,88 μm). O software, Galaxie 1.9 SP 2b, utilizado na captura e tratamento dos dados, além de fornecer as curvas de destilação simulada das amostras, forneceu, baseado nos padrões de referência (ASTM D 2887 *Reference Gas Oil*, Lot. 2) e calibração (SimDist *Calibration sample*, C5 a C60), os cromatogramas das mesmas com os picos dos hidrocarbonetos identificados por número de átomos de carbono.

Pelo fato do SIMDIS não poder fornecer a porcentagem de massa dos hidrocarbonetos presentes na amostras, as mesmas foram analisadas em um cromatógrafo Shimadzu modelo GC-2010, equipado com uma coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042, 50m, diâmetro interno 0,15 mm e um filme de espessura de 0,42 μm). O teor das substâncias identificadas nas amostras foi determinado por detector de ionização por chamas (FID). A temperatura de injeção de 250 °C, 0,5 mL min.⁻¹ de fluxo em coluna, razão de split igual a 200, fluxo da coluna de 0,50 mL H₂ min⁻¹, aquecimento da coluna de 2 °C min⁻¹, de 30 a 250 °C, num total de 137 min. O hidrogênio (99,999%) foi usando como gás de arraste. Os cromatogramas e o tratamento dos mesmos foram relatados e analisados pelo software PONA *solution* que permitiu a determinação da concentração relativa (porcentagem em massa) dos hidrocarbonetos na faixa C₅-C₁₇ presentes nas amostras. Baseado nestas concentrações, as seletividades para os hidrocarbonetos identificados na faixa de C5 a C17 foram determinadas em cada uma das amostras selecionadas

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES

5.1.1 Difração de raios X

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios X com reflexões características da topologia da zeólita beta (CABRAL, 2008; FERNÁNDEZ, 1992) na região 2θ de 5 a 60° , marcados por uma combinação de picos largos e estreitos.

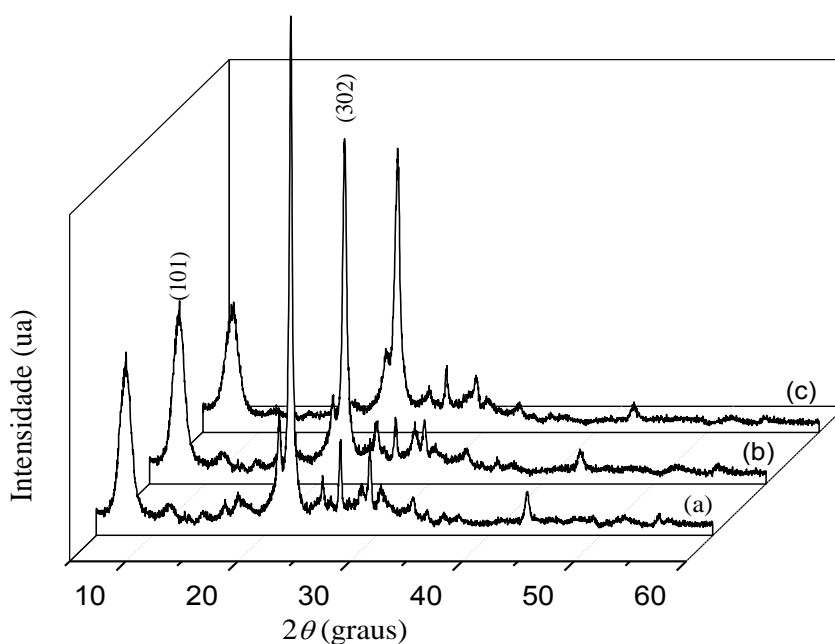


Figura 5.1 Difratogramas de raios X da zeólita beta nas formas: (a) não calcinada – BetaNC, (b) após primeira calcinação – BetaC e (c) após segunda calcinação – H-Beta.

Os difratogramas da Figura 5.1 mostram dois picos maiores característicos localizados na região $2\theta \approx 7,6^\circ$ (101) e $22,4^\circ$ (302). O aparecimento bem definido destes picos indica que

todas as amostras consistem numa zeólita beta com uma alta cristalinidade. Observou-se que a cada calcinação o pico $2\theta \approx 22,4^\circ$ (302) diminuiu a intensidade, isto sugere a existência de cristais menores ou um maior número de defeitos estruturais da zeólita (AGUADO, 2008), sem alterar significativamente a sua estrutura. O pico $2\theta \approx 7,6^\circ$ (101) diminuiu apenas após a segunda calcinação, onde foi realizada a troca iônica, contribuindo assim para o aumento nos defeitos estruturais da zeólita beta (CABRAL, 2008). A presença de um ombro foi observado na região 2θ de 20° a 30° foi relatado por Perez-Pariente et al. (1988), em difratogramas de zeólita beta com razão Si/Al menor que 10, como uma fase analcima tornando o material mais denso.

Estes dados indicam que o método de síntese empregado neste trabalho foi efetivo para a produção da zeólita H-Beta. Ainda que a zeólita tenha sido submetida a vários tratamentos (lavagem com água quente desmineralizada para o controle do pH (BetaNC), calcinação para remoção do direcionador orgânico (BetaC), troca iônica seguida de uma nova calcinação (H-Beta)), ao final ainda apresentou uma significativa cristalinidade, indicando que são materiais muito resistentes

A Figura 5.2 mostra as análises de DRX pelo método do pó na região 2θ de 1 a 10, realizadas nos materiais mesoporosos calcinados de MCM-41 e AIMCM-41 com razão Si/Al = 50, com o objetivo de verificar se houve a formação da estrutura hexagonal unidimensional proposta por Beck e colaboradores (1991).

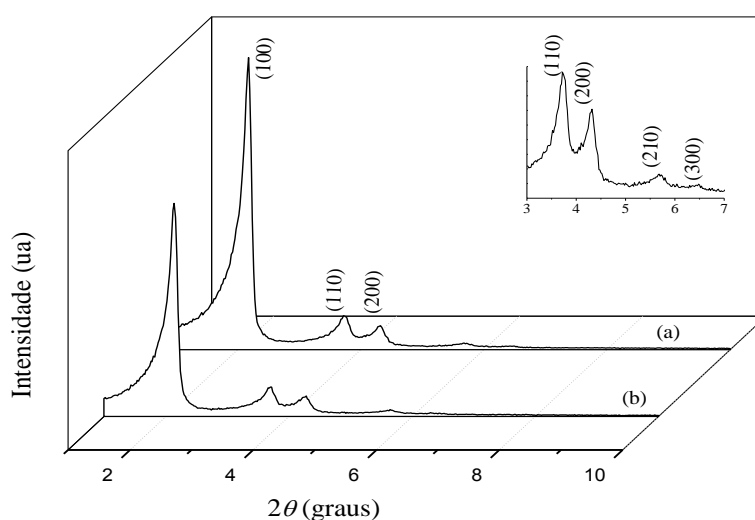


Figura 5.2 Difratogramas de raios X dos materiais mesoporosos (a) MCM-41 e (b) AIMCM-41 nas formas calcinadas.

Observou-se, nestas amostras, a presença de cinco picos característicos de difração, referentes aos planos, cujos índices são (100), (110), (200), (210) e (300). Esses planos, segundo a literatura (ZHAO et al., 1996; BECK et al., 1992), são característicos de um sistema hexagonal bem estruturado, comum a materiais da família MCM-41. Segundo Das e colaboradores (1999) 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. Souza (2005) observou em seu trabalho que a fonte de alumínio mais promissora foi a pseudoboemita. Estudos realizados por Badamali et al. (2000) também chegaram a concluir a que pseudoboemita é uma fonte de alumínio promissora em comparação ao aluminato de sódio e sulfato de alumínio. Nesse caso foi obtido AIMCM-41 com estrutura hexagonal bem definida pela presença dos cinco principais picos característicos (ZHAO et al., 1996; BECK et al., 1992).

5.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) foram conduzidas na faixa de 4000-400 cm^{-1} . As análises foram conduzidas para:

a) Identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador TEAOH, dos íons do direcionador TEA^+ , contidos nos poros das amostras de zeólita beta na forma não calcinada e monitorar a eficiência do processo de calcinação na remoção do direcionador pelo desaparecimento dessas bandas nas amostras da zeólita calcinada e após troca iônica;

b) Identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador CTMABr, dos íons do direcionador CTMA^+ contidos nos poros das amostras de MCM-41 e AIMCM-41 na forma não calcinada e monitorar a eficiência do processo de calcinação na remoção do direcionador pelo desaparecimento dessas bandas nos materiais calcinados.

A Figura 5.3 apresenta os espectros de infravermelho do direcionador TEAOH e da zeólita nas diversas etapas de preparação BetaNC, BetaC e H-Beta.

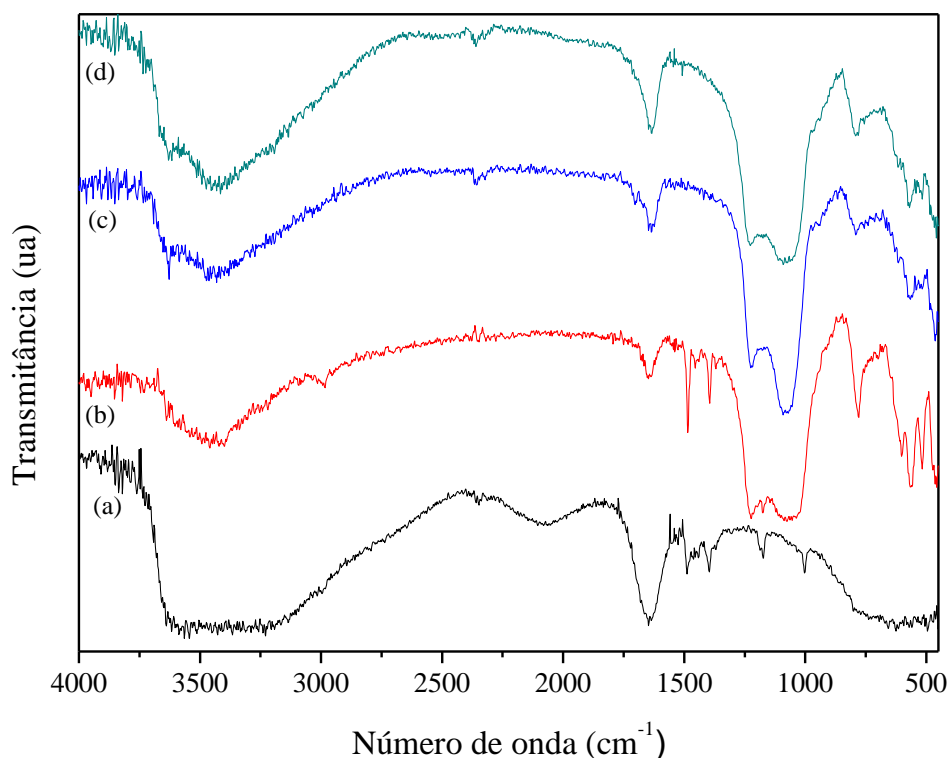


Figura 5.3 Espectros de infravermelho do direcionador TEAOH (a), da zeólita beta nas formas BetaNC (b), BetaC (c) e H-Beta (d).

A Tabela 5.1 apresenta as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições feitas para os espectros de infravermelho da zeólita beta nas diversas fases da síntese. Analisando primeiramente os espectros das amostras do direcionador TEAOH e BetaNC é possível observar uma vibração intensa na faixa de $3730 - 2430 \text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento OH presente na superfície do esqueleto inorgânico além das moléculas de água adsorvidas por ligação hidrogênio. Este evento está relacionado à banda de adsorção na faixa de $1750 - 1550 \text{ cm}^{-1}$, menos intensa na amostra BetaNC, indicando menor presença destes grupos nesta amostra. A presença de uma banda de pequena intensidade no espectro da amostra BetaNC na região $3040 - 2990 \text{ cm}^{-1}$ é caracterizada pelo estiramento Si(C-H) devido a presença da cadeia carbônica do direcionador, que está incorporada na estrutura inorgânica da zeólita. Duas bandas fortes em 1487 cm^{-1} e 1395 cm^{-1} resultam da vibração do alongamento do N-H do grupo amino do direcionador TEA^+ , confirmando assim a presença do direcionador na estrutura.

Nas amostras BetaNC (b) BetaC (c) e H-Beta (d) foram observadas vibrações característica da fase esquelética da zeólita beta (BEA), essas vibrações aparecem em 515 e 573 cm^{-1} . Estas bandas não são observadas em sílica amorfa, confirmando assim o elevado nível de cristalinidade das amostras (AGUADO et al, 2008). Este fato está relacionado aos resultados do DRX, onde foi mostrado que a diminuição da intensidade dos picos das amostras calcinadas não alterou de forma significativa a cristalinidade da zeólita.

A ausência das bandas referentes a N-H em 1487 cm^{-1} e 1395 cm^{-1} nas amostras calcinadas, BetaC e H-Beta, indicam a retirada do direcionador orgânico. A presença de uma banda larga na faixa de 3750 – 2740 cm^{-1} , decorrente do estiramento O–H na superfície do catalisador, é mais intensa no espectro (d), H-Beta, o que sugere a maior hidrofiliçidade deste material. Este evento está associado à banda de transmitância na faixa de 1750 – 1550 cm^{-1} , presente em todos os espectros, é atribuída à água que interage com a superfície do catalisador (HO e CHO, 1995, SILVA, 2005). O fato da maior intensidade dessa banda na amostra H-Beta indica que a troca iônica aumentou o caráter adsorvente do material e os sítios ácidos presentes no catalisador possibilitaram a formação de ligação hidrogênio.

Nas amostras BetaNC (b) BetaC (c) e H-Beta (d) notam-se ainda bandas características referentes aos estiramentos assimétricos Si - O na faixa de 1230 – 1205 cm^{-1} , este deslocamento de frequência deve ser provocado pelo alto teor de sílica (SOUZA, 2001b). As vibrações nas regiões próximas de 1120 - 1025 cm^{-1} e 828-502 cm^{-1} são devidas aos estiramentos das ligações dos tetraedros TO_4 (T = Si, Al), muito comuns em silicatos e aluminossilicatos (ZHAO et al, 1993).

Tabela 5.1 Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho da zeólita beta nas diversas fases da síntese.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3730 – 2430	Moléculas de água adsorvida em grupos hidroxilas
3690 – 3150	Estiramentos da ligação OH
3040 – 2990	Estiramentos S(C-H) da cadeia carbônica do TEA ⁺ ,
1750 – 1550	Água adsorvida na superfície do catalisador
1487 – 1395	Alongamento do N – H do grupo amino do direcionador TEA ⁺
1230 – 1205	Estiramento Si – O assimétrico
1120 – 1025	Vibrações nos tetraedros da ligação T-O-T (T = Si, Al)
787 – 780	Estiramento assimétrico da ligação $\text{CH}_3 - \text{N}^+$

828 – 720

Estiramento simétrico da ligação T-O (T = Si, Al)

573 – 515

Estiramento da fase esquelética da BEA

As Figuras 5.4 e 5.5 mostram espectros de infravermelho para as amostras mesoporosas de MCM-41 e AlMCM-41 (Si/Al = 50) nas formas não calcinada e calcinada, além do espectro do direcionador CTMABr, conduzidas na faixa de 4000-400 cm^{-1} .

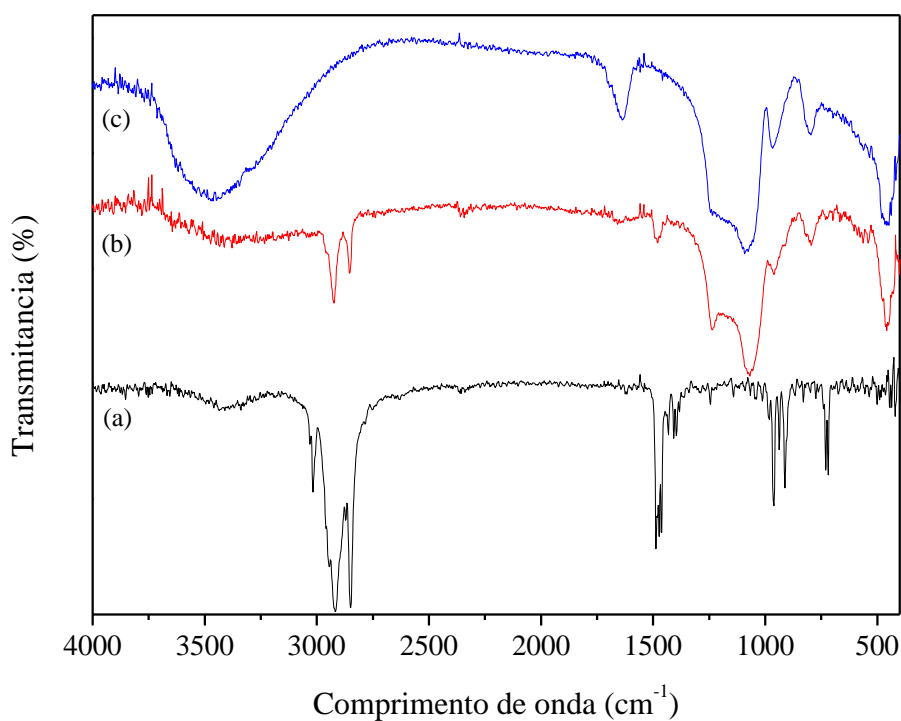


Figura 5.4 Espectros de infravermelho do direcionador CTMA⁺ (a), do MCM-41 nas formas: não calcinada (b) e calcinada (c).

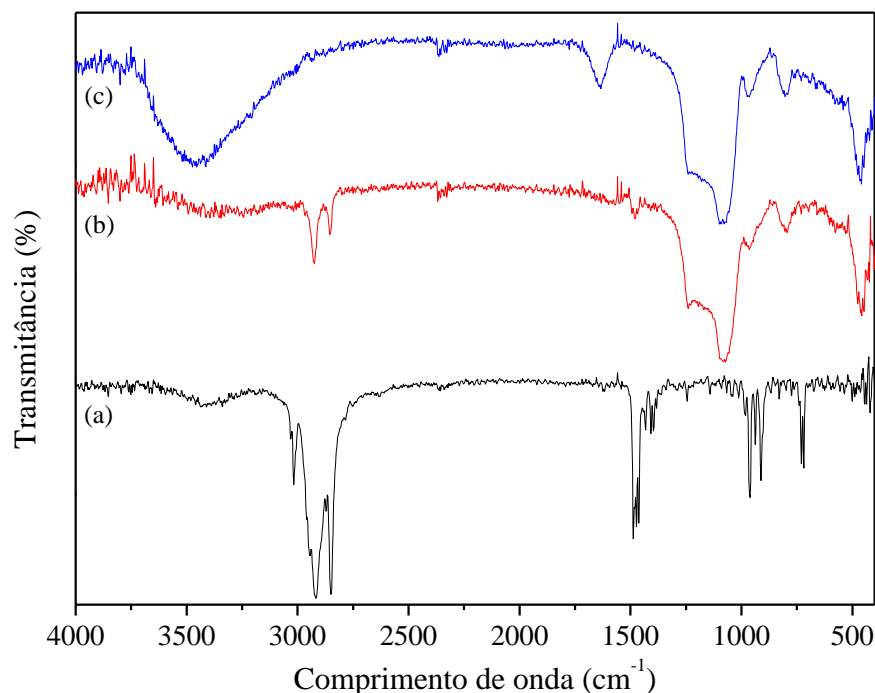


Figura 5.5 Espectros de infravermelho do direcionador CTMA⁺ (a), do AIMCM-41 nas formas não calcinada (b) e calcinada (c).

A Tabela 5.2 apresenta as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições feitas para os espectros de infravermelho do MCM-41 e AIMCM-41. Observou-se nos espectros do direcionador orgânico e dos materiais não calcinados, a ocorrência de bandas de transmitância referentes à presença do direcionador orgânico CTMA⁺ na faixa de 3000-2850 cm⁻¹ devido a estiramentos entre a ligação C-H dos grupos CH₂ e CH₃ do CTMA⁺; de 1520-1450 cm⁻¹ referente às deformações do íon CTMA⁺ e em 965-955 cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico da ligação CH₃-N⁺ do agrupamento polar do CTMA⁺ (Tabela 5.2). Em todas as amostras na forma calcinada foram observadas a presença de uma banda larga na faixa de 3750-3250 cm⁻¹ referente aos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa. Foram observadas também bandas típicas referentes a estiramentos assimétricos da ligação Si-O na faixa de 1260-1240 cm⁻¹ e de 950 - 700 cm⁻¹ devidas a estiramentos simétricos das ligações T-O (T = Si, Al), muito comuns em silicatos e aluminossilicatos. A banda de absorção na faixa de 1750-1550 cm⁻¹ é atribuída à água interagindo com a superfície do suporte (HO e CHO, 1995).

Tabela 5.2 Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para os espectros de infravermelho do MCM-41 e AlMCM-41.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3750 – 2950	Grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa
2980 - 2820	Estiramentos entre o C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do CTMA^+
1730 – 1560	Água adsorvida na superfície do material
1510 – 1450	Deformações do íon CTMA^+
1455 – 1490	Deformação assimétrica da ligação $\text{CH}_3 - \text{N}^+$
1260 - 1215	Estiramento Si-O assimétrico
1150-1010	Vibrações nos tetraedros da ligação T-O-T (T = Si, Al)
985 - 925	Estiramento assimétrico da ligação $\text{CH}_3 - \text{N}^+$
840 - 770	Estiramentos simétricos das ligações T-O (T = Si, Al)
495 - 420	Estiramento assimétricos da ligação T-O (T = Si, Al)

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a caracterização da morfologia dos materiais nanoestruturados sintetizados. As micrografias das amostras de zeólita beta após troca iônica (H-Beta) estão apresentadas na Figura 5.6. As partículas apresentam um material com formas e tamanhos diferentes. Nas várias micrografias, é visto claramente que as partículas são formadas por aglomerados de forma esférica e de tamanho menores a $1,5 \mu\text{m}$, este fato pode está relacionado aos resultados obtidos nos difratogramas quando se observa a diminuição da intensidade dos dois maiores picos da zeólita no decorrer das calcinações. No mesmo material, observa-se também a presença de bastonetes com o tamanho variando de 6 a $9 \mu\text{m}$. A Figura 5.6c traz uma micrografia com detecção dos elétrons retroespalhados, mostrando nitidamente a presença de dois tipos de materiais, o mais claro (ao centro da micrografia) é mais denso que o material em redor.

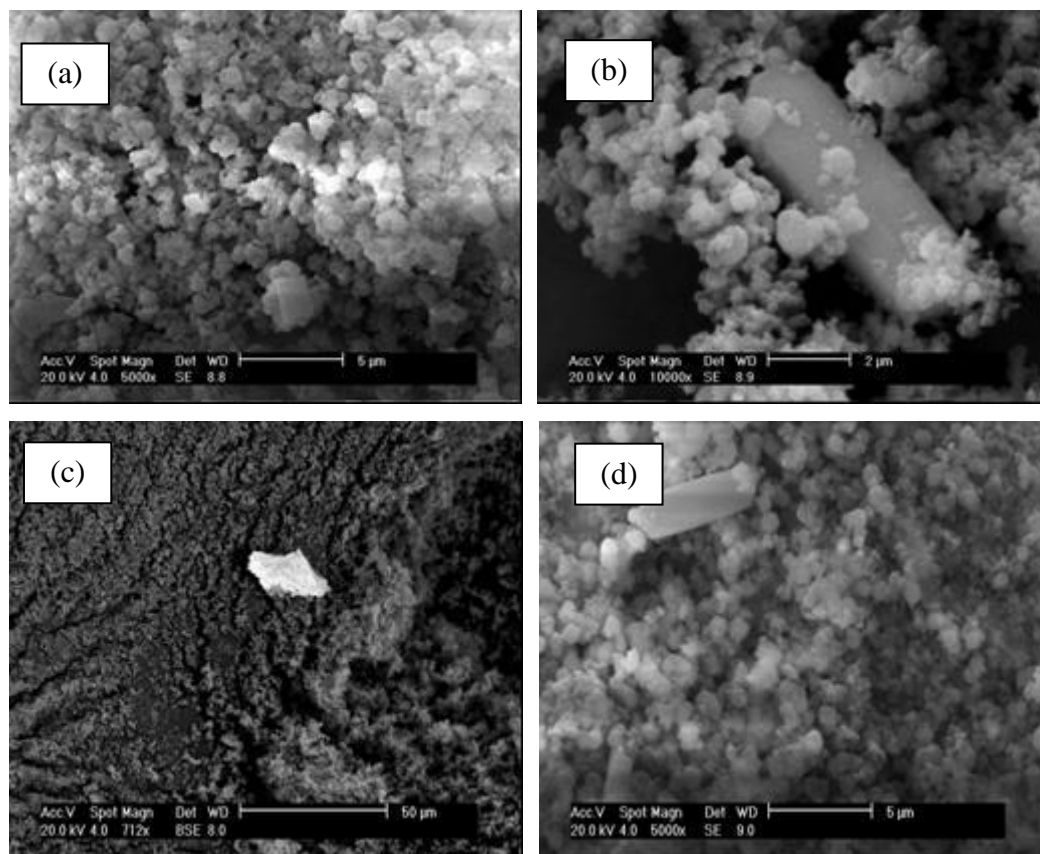


Figura 5.6 Microscopia eletrônica de varredura da amostra da zeólita beta após troca iônica (H-Beta). (a) partículas esféricas, (b, d) com presença de bastonetes e (c) elétrons retroespalhados.

Observa-se na Figura 5.7 que as amostras de MCM-41 (a,b) e AlMCM-41 (c,d) apresentam partículas formadas a partir de agregados na faixa de 500 nm (GARCIA, 2008). A morfologia das partículas das amostras de AlMCM-41 se mostraram semelhantes em relação a amostras de MCM-41. Em todos os casos foram observadas materiais com formas e tamanhos na sua maioria uniformes, dando o aspecto de pequenas esferas, algumas interligadas. Outras são semelhantes a bastonetes, indicando ser provavelmente essa a fase correspondente ao AlMCM-41 (Figura 5.7 c,d), visto que as análises de DRX e adsorção de nitrogênio mostraram que essas amostras são puras e apresentam alto grau de ordenação.

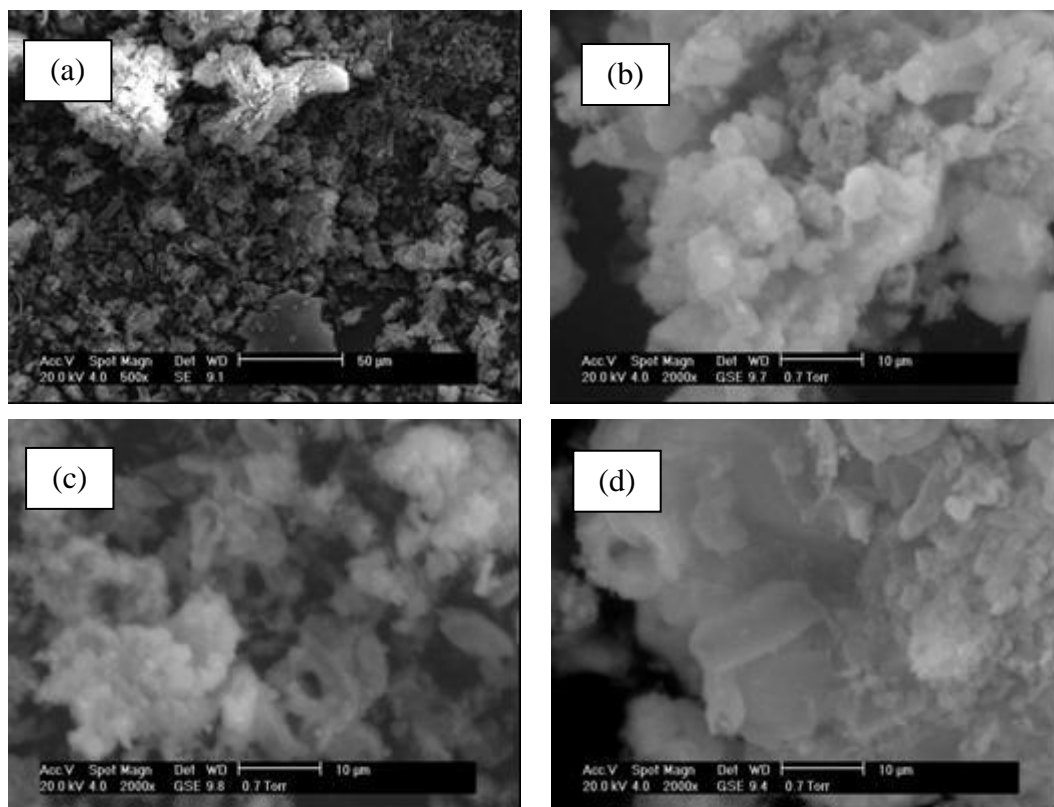


Figura 5.7 Microscopia eletrônica de varredura da amostra do MCM-41 (a, b) e AIMCM-41 (c,d) calcinado.

De acordo com Cheng e colaboradores (1995) o crescimento de cristais de MCM-41 pode ocorrer com formação desse tipo de estrutura, podendo apresentar cristalitos também na forma de placas hexagonais perfeitas (caso ideal) e placas hexagonais imperfeitas e irregulares (caso realístico). A Figura 5.8 apresenta um esquema representativo do mecanismo proposto por Cheng para a formação de cristais de MCM-41 (SOUZA, 2005).

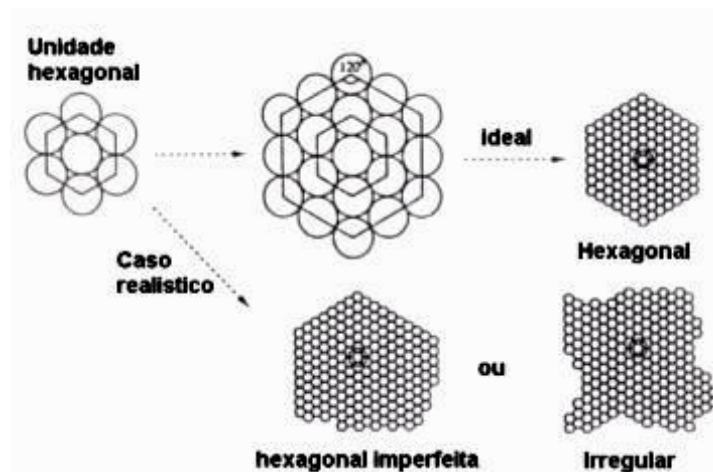


Figura 5.8 Possíveis morfologias para partículas de MCM-41.

5.1.4 Determinação da Acidez Superficial

Neste trabalho as medidas de acidez das amostras microporosa de zeólita H-Beta e mesoporosa de AIMCM-41 e MCM-41 (CASTRO, 2008) foram obtidas por adsorção de n-butilamina e serviram como mais um parâmetro para avaliar o comportamento desses materiais frente a reação de craqueamento catalítico do óleo de girassol. As propriedades ácidas dos catalisadores utilizados no estudo foram avaliadas por termodesorção de n-butilamina, onde a quantidade de base dessorvida por grama de material indica o número total de sítios ácidos. A faixa da temperatura de dessorção pode ser relacionada à força ácida.

A termodesorção de n-butilamina tem sido utilizada para determinação relativa da distribuição de força dos sítios ácidos de diversos catalisadores, decompondo-se o perfil de dessorção em sítios “arbitrariamente” definidos como fracos, médios e fortes e medindo-se a área dos picos, ao invés da utilização da temperatura máxima do pico. A área do perfil completo permite obter o número de sítios ácidos totais

As curvas termogravimétricas da termodesorção de n-butilamina são mostradas nas Figuras 5.9 e 5.10 para os materiais microporosos e mesoporosos. Nestes gráficos observa-se basicamente a ocorrência de três estágios de perda de massa os quais foram atribuídos a:

- I. Dessorção de água intra e inter cristalina e da n-butilamina adsorvida nos centros ácidos fracos (ARAÚJO, 1992).
 - II. Dessorção de n-butilamina quimiossorvida aos centros ácidos de força média (ARAÚJO, 1992; SILVA, 1999).
 - III. Saída de buteno e amônia (devido à reação de decomposição da n-butilamina sobre os centros ácidos fortes) (ARAÚJO, 1993; SILVA, 1999).
-

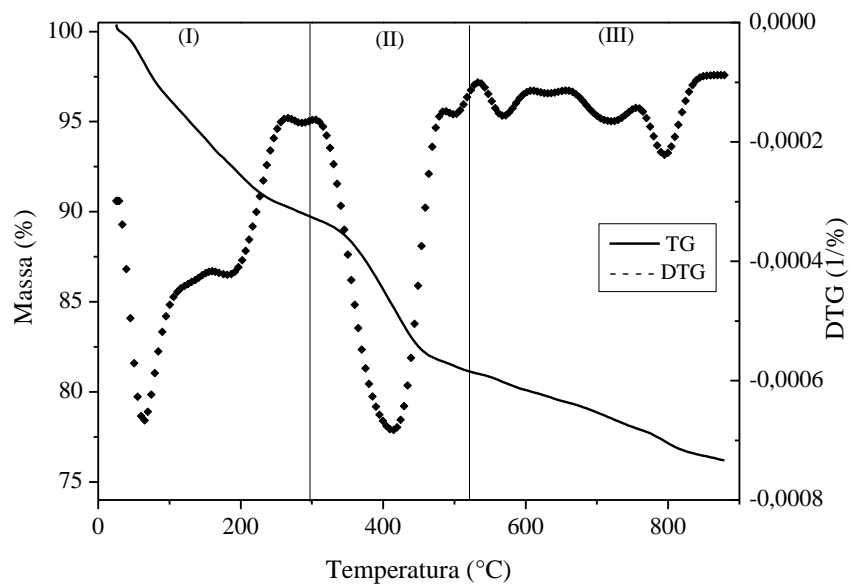


Figura 5.9 Curvas de TG/DTG mostrando a termodesorção de n-butilamina sobre a zeólita H-Beta.

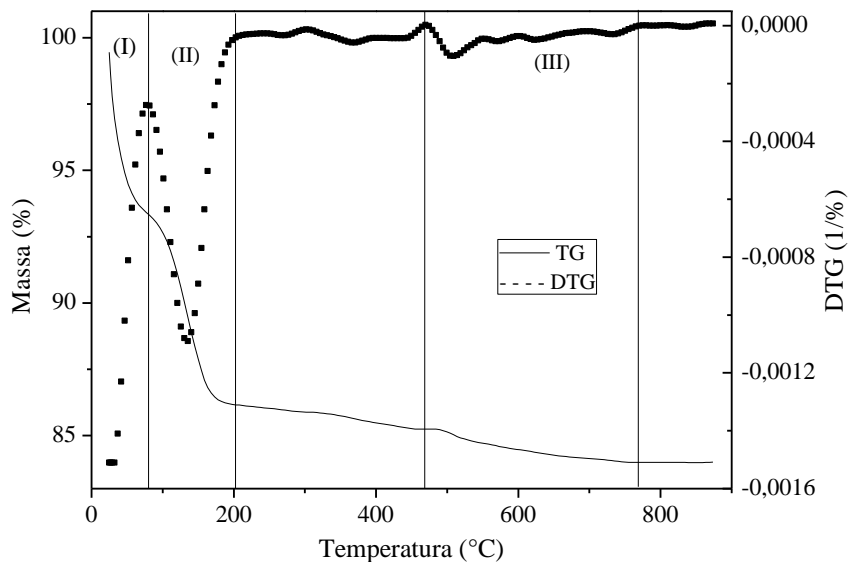


Figura 5.10 Curvas de TG/DTG mostrando a termodesorção de n-butilamina sobre mesoporoso AIMCM-41.

Os dados relativos a cada estágio de perda de massa durante a remoção da n-butilamina são apresentados na Tabela 5.3, onde se observa nitidamente que a zeólita beta apresenta uma maior capacidade de adsorção (cerca de 24,3%) que o mesoporoso AlMCM-41 (cerca de 15,5%), este fato está relacionado com a natureza e força dos centros ácidos presentes na superfície do sólido.

Tabela 5.3 Resultados da perda de massa associada com dessorção de n-butilamin e acidez total dos materiais zeólita beta e Al-MCM-41 em comparação ao MCM-41 da literatura.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)			Acidez Total (mmol g ⁻¹)
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	
Zeólita Beta	28 -296	296-518	518-845	9,7	9,1	5,5	0,060
MCM-41*	30-93	93-286	-	1.9	13.0	-	0.010
Al-MCM-41	25-80	80-203	470-765	5.8	7.6	2.1	0,022

* Fonte: CASTRO (2008)

A Tabela 5.3 apresenta as concentrações de sítios ácidos totais em mmol de base por gramas de catalisador. Isto mostra que a zeólita beta apresenta valor superior aos materiais amorfos. Os valores das quantidades de sítios ácidos totais são referenciados em termos de NH₃ e não de n-butilamina, pois a amônia é uma das espécies resultantes da dessorção da n-butilamina nos sítios de ácidos fortes, como se pode observar pela reação demonstrada na Figura 5.11 (GONÇALVES, 2008).

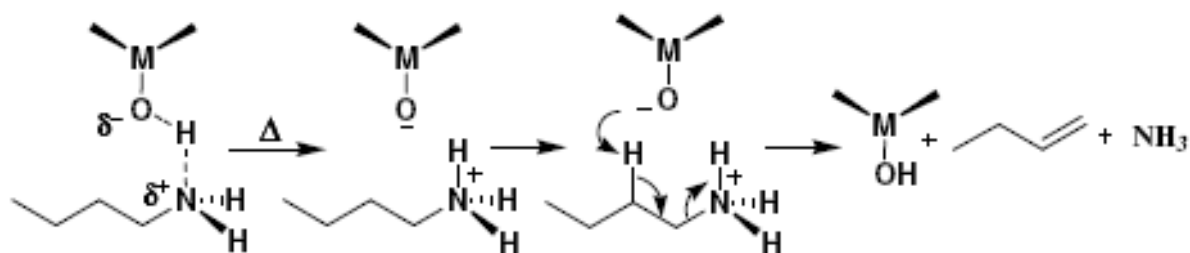


Figura 5.11 Dessorção da n-butilamina dos sítios de ácidos fortes com geração de amônia.

5.1.5 Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K da zeólita beta, após troca iônica, são mostradas nas Figuras 5.12. Nota-se que isoterma apresentou uma maior adsorção de nitrogênio em baixas pressões parciais P/P_0 de 0,03 a 0,48 com uma queda em 0,1, correspondendo à adsorção de microporos. Em seguida houve uma diminuição na adsorção em altas pressões parciais P/P_0 de 0,5 a 0,9 correspondendo a adsorção interparticular. A partir desses resultados, propõe-se a geração de microporos com dimensões ainda menores, devido ao aumento de defeitos estruturais (AGUADO, 2008).

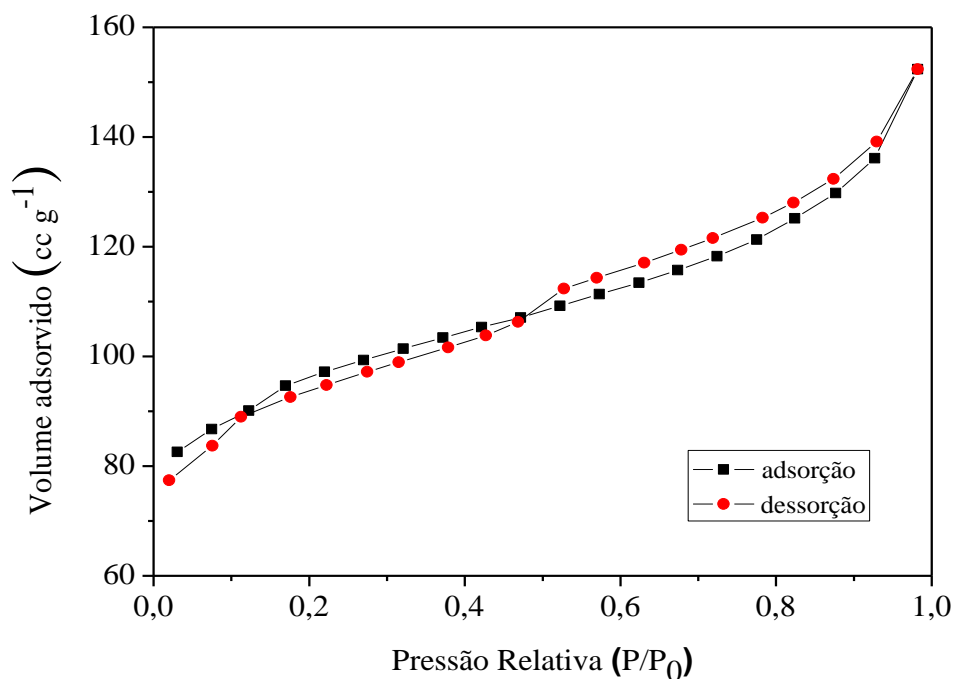


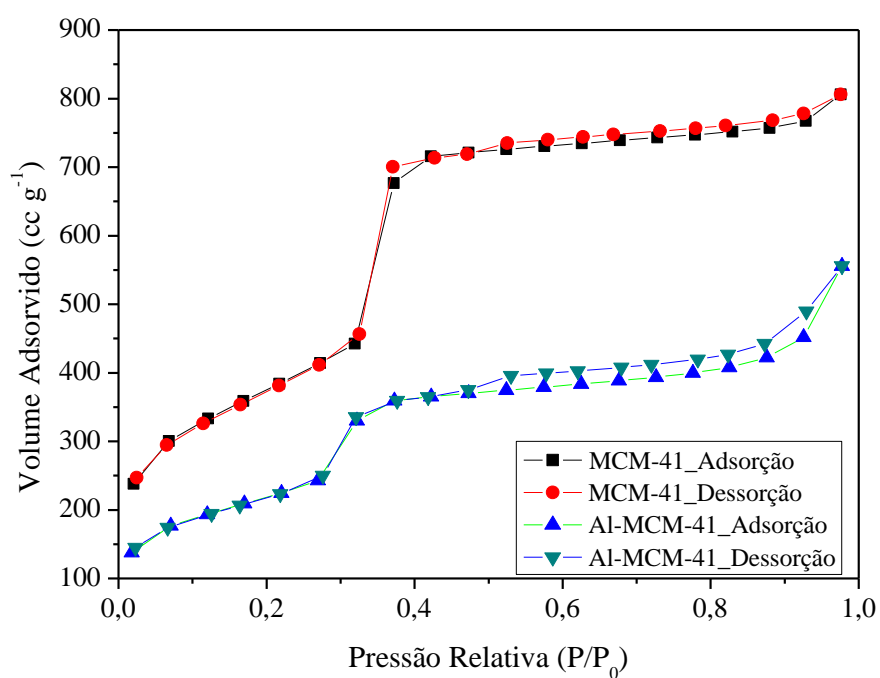
Figura 5.12 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K da amostra da H-Beta.

A área superficial total foi determinada pelo método de BET, a amostra apresentou isoterma do tipo II com histerese do tipo III, confirmando a microporosidade existente nesse tipo de material. A área superficial baixa de 310 m² g⁻¹ está associada à presença de uma fase cristalina mais densa em muitas BEA ricas em alumínio (BORADE; CLEARFIELD, 1992). A Tabela 5.4 mostra que a área interna da zeólita teve um valor maior que a área externa, criando sinais de que a maioria dos sítios de Bronsted está localizada nos microporos da zeólita. O valor elevado da superfície externa do catalisador indica a presença significativa de sítios ácidos nas paredes externas demonstrada pela dessorção de n-butilamina quimiossorvida aos centros ácidos de força moderada (Figura 5.10, item II). Na Tabela 5.4 o volume microporoso da zeólita beta foi determinado pelo método t-plot e apresentou valor de 0,097 cm³ g⁻¹, próximo ao relatado na literatura (De BOER et al., 1966, GUIL et al., 1998).

Tabela 5.4 Propriedades texturais da amostra Zeólita H-Beta obtidas das análises de adsorção de N₂ a 77 K.

Amostra	Área Superficial Total (m ² g ⁻¹)	Área Superficial (m ² g ⁻¹)		Volume dos Microporos (cc g ⁻¹)
		Externa	Interna	
Zeólita H-Beta	310	113	197	0,097

A Figura 5.13 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos materiais mesoporosos da família M41S. Nas amostras de MCM-41 e Al-MCM-41 com razão Si/Al = 50 foram obtidas isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos com sistema cilíndrico uniformes. A histerese, principalmente na isoterma de AlMCM-41, em altas pressões parciais P/P₀ acima de 0,9, corresponde à adsorção de macroporos.

**Figura 5.13** Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K da amostra do MCM-41 e AlMCM-41.

De acordo com a Tabela 5.5, a determinação das áreas superficiais dos materiais mesoporosos obtidos foi correlacionado aos dados das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K pela classificação de Brunauer e colaboradores (BRUNAUER et al., 1938).

Tabela 5.5. Propriedades texturais dos materiais mesoporosos.

Amostra	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	a_0 (nm)	D_p (nm)	W_t (nm)
MCM-41	1338	243	0,31	0,31	4,77	3,16	1,61
Al-MCM-41	788	107	0,36	0,36	4,68	3,08	1,60

a_0 = Parâmetro de rede; D_p = Diâmetro do poro; W_t = Espessura da parede de sílica*; V_p = Volume de poros; S_{BET} = área superficial pelo método de BET. * $W_t = a_0 - D_p$

Através do método BET, as amostras apresentam áreas superficiais totais de 1338 $m^2 \cdot g^{-1}$ para o MCM-41 e 788 $m^2 \cdot g^{-1}$ para o AlMCM-41. As distribuições de diâmetros de poros dos materiais mesoporosos foram obtidas correlacionando os valores de volume adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0) nos algoritmos propostos por BJH (Brunauer et al., 1953) numa faixa de poros de 1 – 100 nm. Os diâmetros médios dos poros foram estimados através da curva de distribuição de poros obtidas pelo método BJH na etapa de adsorção e revelaram valores na faixa de 3,16 e 3,08 nm (Tabela 5.5). Estes resultados estão em concordância com os obtidos pelo difratograma de raios X, onde na região $2\theta \approx 2,14$, corresponde à reflexão (100) na amostra MCM-41 que fornece, de acordo com a regra de Bragg, a dimensão do parâmetro de rede hexagonal de $a_0 = 4,77$ nm. Na amostra AlMCM-41 foi observado uma diminuição do valor de $a_0 = 4,68$, indicando uma contração de rede, este fato pode está relacionado a variação no ângulo de ligação T – O – T com a incorporação de alumínio na rede cristalina cause uma distorção no ordenamento à longa distancia na estrutura hexagonal, que pode ser visualizada pela diminuição de intensidade do pico de difração referente à reflexão (100). Através da diferença entre o parâmetro de estrutura (a_0) e os respectivos diâmetros médios de poros (D_p) foi possível estimar os valores médios das espessuras de parede de sílica (W_t) em 1,6 nm. Foram observados valores relativamente altos o que pode conferir a esses materiais alta resistência mecânica e a possibilidade de aplicação como

suportes catalíticos em processos onde os catalisadores são submetidos muitas vezes a condições operacionais com altas temperaturas e pressões.

5.1.6 Análise Térmica via TG/DTG

5.1.6.1 Remoção dos direcionadores

Após as sínteses hidrotérmicas, os materiais microporosos e mesoporosos precisam passar por uma etapa de calcinação para a completa remoção dos íons dos direcionadores orgânicos (templates) dos poros. A determinação das melhores condições de calcinação visando a total remoção desses íons é uma etapa fundamental na obtenção dos catalisadores de alta qualidade. Para garantir essa qualidade, os catalisadores calcinados devem ser totalmente isentos de matéria orgânica e também preservar a estrutura do catalisador.

A Figura 5.14 mostra curvas de TG e DTG para as amostras da zeólita beta na forma não calcinada (BetaNC) com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Como pode se observar, as curvas não calcinadas apresentam quatro eventos de perda de massa. Segundo dados da literatura para remoção do TEA^+ da zeólita ZSM-12 (GOPAL et al, 2001; SILVA, 2004) e da zeólita beta (VAUDRY et al., 1997) foram feitas as seguintes atribuições para estes eventos:

- I. Dessorção de água fisiossorida nos poros do material, na faixa de $26 - 160^{\circ}\text{C}$;
 - II. Remoção dos íons do direcionador TEA^+ fracamente ligados a superfície, na faixa de $160 - 360^{\circ}\text{C}$;
 - III. Decomposição dos íons do direcionador TEA^+ fortemente ligados a superfície e na saída dos fragmentos orgânicos (possivelmente compensando cargas na estrutura), na faixa de $360 - 502^{\circ}\text{C}$ e;
 - IV. Remoção de coque e fragmentos amínicos formados a partir dos produtos da decomposição do direcionador orgânico, na faixa de $502 - 774^{\circ}\text{C}$.
-

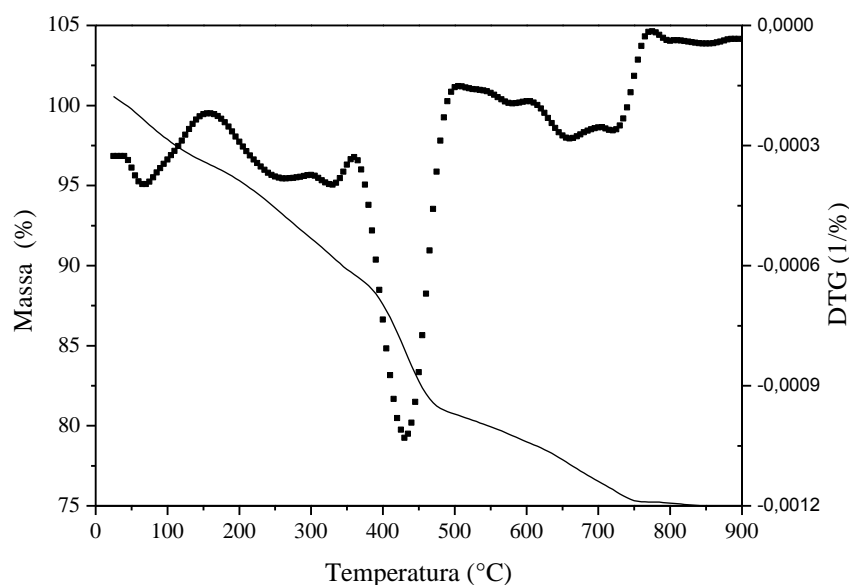


Figura 5.14 Curvas TG e DTG da amostra BetaNC obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As curvas de TG e DTG para as amostras do MCM-41 e AIMCM-41 com razão Si/Al = 50 nas formas não calcinadas com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ são mostradas na Figura 5.15. Como se pode observar, nas curvas foi obtido tipicamente três eventos de perda de massa. Segundo literatura (SOUZA, 2005; AQUINO, 2001) esses eventos são atribuídos a:

- I. dessorção de água fisicamente adsorvida nos poros do material, na faixa de $25\text{-}125^{\circ}\text{C}$;
- II. remoção dos íons direcionadores (CTMA^{+}), na faixa de $122\text{-}325^{\circ}\text{C}$ e;
- III. remoção residual do CTMA^{+} e liberação de água, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis, na faixa de $308\text{--}576^{\circ}\text{C}$.

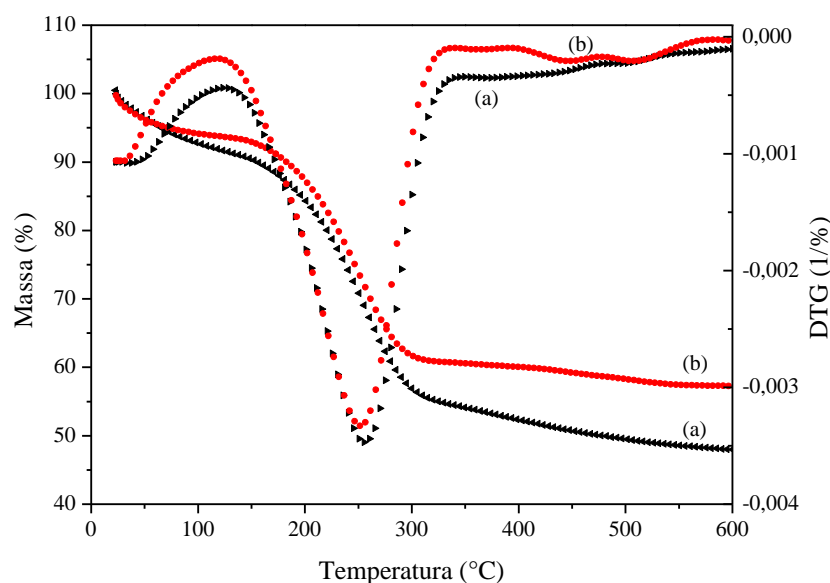


Figura 5.15 Curvas TG e DTG das amostras MCM-41 (a) e AIMCM-41 (b) com razão Si/Al = 50 não calcinadas obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

De acordo com a Tabela 5.6, o primeiro evento de perda de massa relativa da zeólita beta é atribuído à umidade que a amostra foi exposta antes da análise termogravimétrica. Uma vez que se trata de água fisiossorvida pelo material zeolítico que é formado por sílica que são extremamente susceptíveis à umidade. O segundo evento é atribuído ao direcionador remanescente fracamente ligados a superfície que não foi removido através da lavagem prévia com água quente desmineralizada até atingir o pH 7. No terceiro evento, a perda de massa relativa é um indicativo de que no alumínio incorporado ao gel de síntese do material da zeólita beta ocorreu a condensação dos grupos silanóis (Si-OH e Al-OH) situados dentro dos poros da estrutura zeolítica, dificultando a remoção. A perda de massa do quarto evento indica que a decomposição do direcionador orgânico produz uma considerável quantidade de coque e resíduos amínicos que deve ser removido em atmosfera oxidante, como ar sintético, por isso a calcinação para remoção dos íons do direcionador TEA^+ não pode ser realizada em atmosfera inerte. Desse modo, o gás adotado para a remoção do direcionador dos poros da zeólita foi o ar sintético, para oxidar os resíduos formados a partir da decomposição do direcionador. Este processo causou poucos danos às estruturas cristalinas das zeólitas, pois evitou a queima dos íons do direcionador dentro dos poros.

Tabela 5.6 Identificação das faixas de temperatura e perdas de massa parcial e total para os materiais sintetizados.

Amostra	Faixas de Temperatura	Perdas de Massa	Perda de Massa
	(°C)	Relativa (%)	Total (%)
Zeólita H-Beta	26 – 160	4,3	25,4
	160 – 360	6,9	
	360 – 502	8,7	
MCM-41	502 – 774	5,5	51,8
	25 – 125	7,9	
	125 – 308	37,3	
	308 – 571	6,6	
AIMCM-41	25 – 122	5,9	42,7
	122 – 322	33,1	
	322 – 576	3,7	

Ainda com relação aos dados da Tabela 5.6, observou-se que nas amostras dos materiais mesoporosos de MCM-41 e AIMCM-41 não ocorreu variação significativa de temperatura para remoção de moléculas de água e do direcionador e da massa residual do CTMA⁺ e da água. A perda de massa do primeiro evento, a exemplo da zeólita beta, é atribuída à água que cada amostra absorveu antes da análise termogravimétrica, uma vez que o material mesoporoso é a base de sílica. Com relação à segunda perda, esta é atribuída à remoção dos íons direcionadores (CTMA⁺) que estão fracamente ligados a superfície do material ou situados as paredes externas da sílica. Na terceira perda de massa, a diferença percentual mássica está atribuída à remoção residual do CTMA⁺ e liberação de água, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis (Si-OH) e também (Al-OH), para a amostra de AIMCM-41, situados dentro dos poros da estrutura. Após as sínteses hidrotérmicas, os materiais foram levados a um sistema de calcinação horizontal (Figura 4.2) a fim de remover totalmente os materiais orgânicos (direcionadores) retidos nos poros dos catalisadores.

As Figuras 5.16 e 5.17 mostram curvas de TG e DTG para as amostras calcinadas BetaC, do MCM-41 e do AIMCM-41 com razão Si/Al = 50 com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

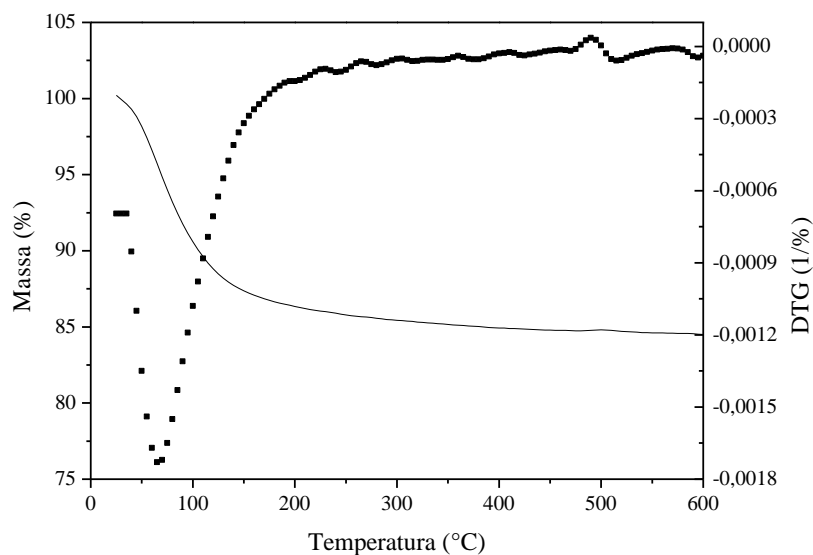


Figura 5.16 Curvas TG e DTG da amostra BetaC obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

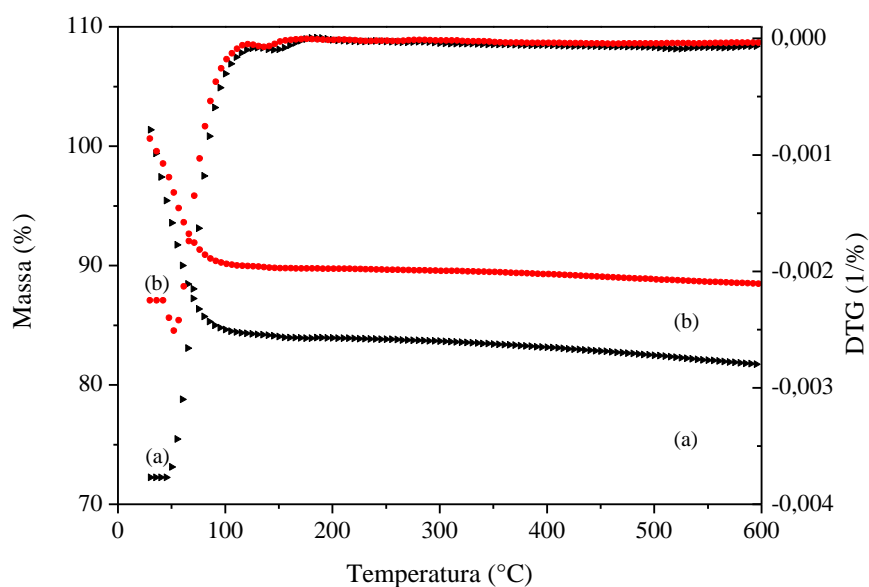


Figura 5.17 Curvas TG e DTG das amostras MCM-41 (a) e AIMCM-41 (b) com Si/Al = 50 calcinada obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As curvas de termogravimetria mostram que os materiais microporosos e mesoporosos calcinados apresentaram um único evento de perda de massa atribuída à água que cada amostra absorveu antes da análise termogravimétrica, uma vez que o material mesoporoso é a base de sílica. Como se pode observar, todos os materiais microporosos e mesoporosos mostraram-se isentos dos direcionadores orgânicos [SOUZA, 2005; AQUINO, 2001].

5.1.6.2 Comportamento cinético da pirólise de óleo de girassol sobre a Zeólita Beta

As curvas de TG para o óleo de girassol e o óleo/H-Beta com três diferentes razões de aquecimento são mostradas na Figura 5.18. Foi observada uma diminuição na temperatura de degradação do óleo com a presença do catalisador. Para a degradação térmica do óleo de girassol, nenhuma decomposição significativa ocorreu até 330°C (Tabela 5.7). Com a adição do catalisador H-Beta a decomposição iniciou a 240°C. Este fato mostra que a degradação catalítica do óleo de girassol ocorreu em uma temperatura mais baixa que a degradação térmica. Sugerindo que os sítios ácidos de Bronsted e Lewis encontrados na zeólita H-Beta foram eficientes para a degradação do óleo nas condições pré-estabelecidas.

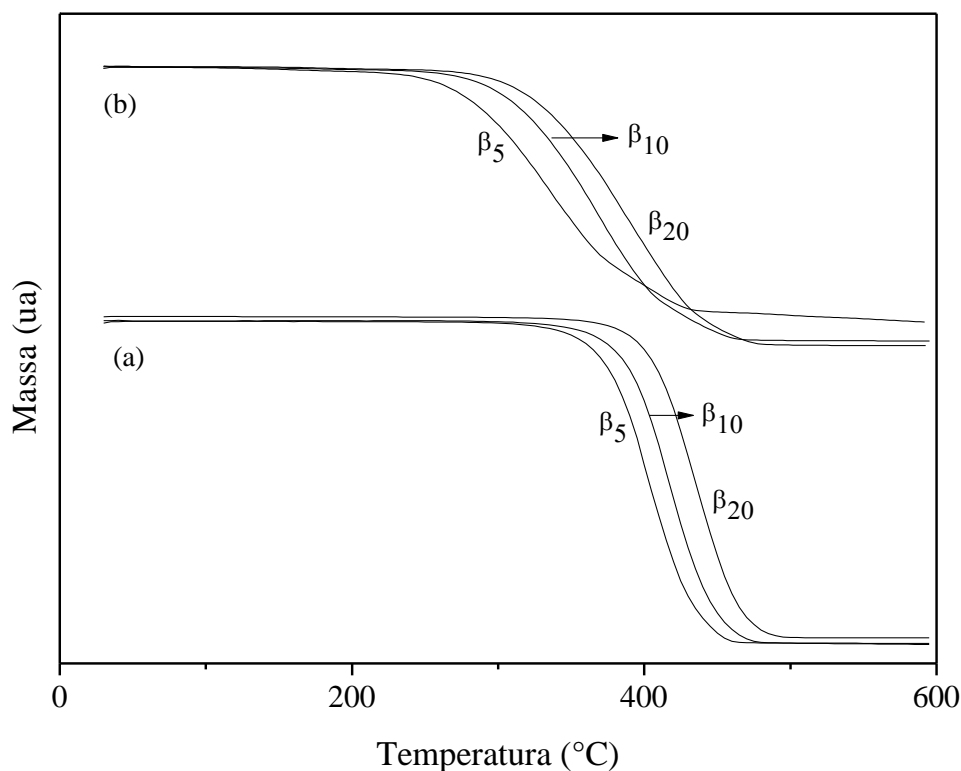


Figura 5.18 Curvas de TG do óleo de girassol (a) e óleo/H-Beta (b) com diferentes razões de aquecimento β_i ($i = 5; 10$ e $20^\circ\text{C min}^{-1}$).

Tabela 5.7 Faixas de temperaturas da pirólise do óleo/H-Beta, óleo/H-Beta e óleo de girassol de acordo com as curvas TG.

Amostras	Faixas de temperaturas (°C)
óleo/H-Beta	240-465
óleo de girassol	330-500

De acordo com os dados obtidos pela análise termogravimétrica as amostras apresentaram uma perda mássica pronunciada na faixa de temperatura de 240-500°C, portanto esta faixa foi selecionada para estudos cinéticos. Notou-se uma diminuição na temperatura de degradação do óleo ao ser adicionado o catalisador. A Figura 5.19 mostra a conversão da degradação do óleo em função da temperatura para óleo puro e na presença de 20% em massa

de H-Beta, respectivamente. Observou-se que, a degradação catalítica foi mais eficiente, pois necessitou de menor energia.

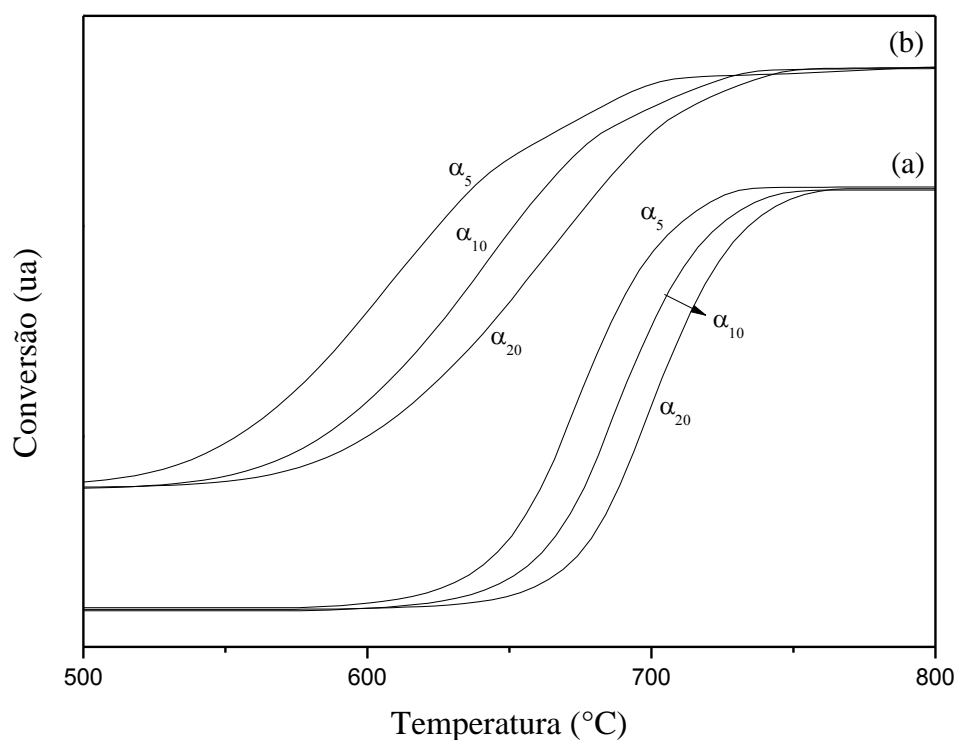


Figura 5.19 Conversão do óleo de girassol (a) e do óleo/H-Beta (b) em função da temperatura com diferentes razões de aquecimento α_i ($i = 5; 10$ e $20^\circ\text{C min}^{-1}$).

A energia de ativação para a decomposição térmica e termocatalítica do óleo é mostrada na Figura 5.20. Para o óleo a energia de ativação, a 50% de conversão, foi de 193 kJ mol^{-1} , observando-se que para o óleo/H-Beta o valor diminuiu para 88 kJ mol^{-1} , explicitando assim a evidência da atividade catalítica da zeólita no processo.

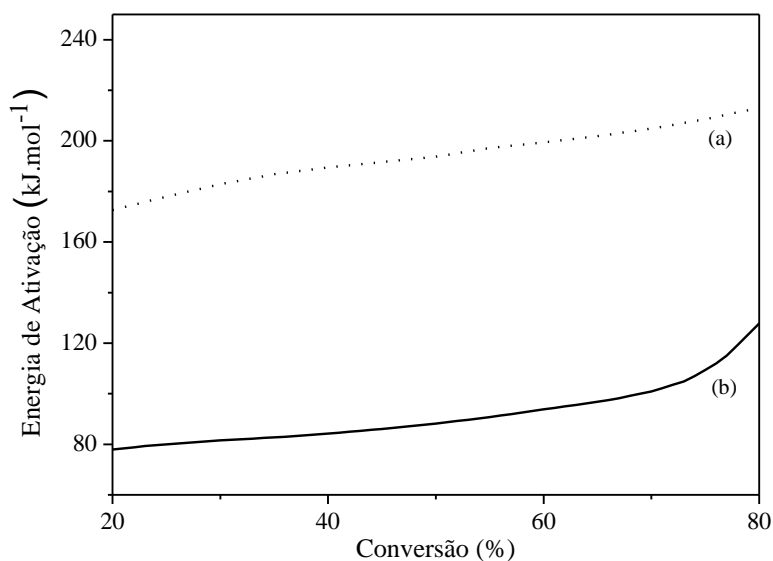


Figura 5.20 Energia de Ativação do Óleo de girassol (a) e Óleo/H-Beta (b).

A conversão térmica e catalítica do óleo de girassol em função da tempo, para temperaturas diferentes, foi estimada, notando-se que o tempo diminui consideravelmente em função da temperatura. Também foi possível estimar a temperatura para os processos de degradação do óleo, fornecendo uma estimativa do momento requerido ao processo em uma dada temperatura (Tabela 5.8). Observou-se, por exemplo, que para a degradação de 80% de óleo em um período de 1h, é necessária uma temperatura de 374°C, enquanto que para a mesma conversão no mesmo período de tempo para óleo/H-Beta, a temperatura requerida é 320°C.

Tabela 5.8 Aplicações cinéticas: Parâmetros de isoconversão para Óleo de girassol e Óleo/H-Beta.

α (%)	[°C]									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
Tempo (min)										
Óleo de girassol + H-Beta										
50	215	234	249	262	274	286	300	325	359	379
60	210	230	244	256	269	281	295	320	356	376
70	206	225	240	252	264	277	291	317	353	374
80	202	222	237	249	261	274	288	314	350	371
Óleo de girassol										
50	318	332	342	349	354	361	368	377	390	400
60	314	329	339	345	351	358	365	374	387	397
70	311	327	336	343	349	355	362	371	385	394
80	309	324	334	341	347	353	360	369	382	392

5.1.6.3 Comportamento cinético da pirólise de óleo de girassol sobre o MCM-41 e AIMCM-41

As curvas TG de óleo de girassol, óleo/AIMCM-41 e óleo/MCM-41 são mostrados na Figura 5.21. A primeira perda mássica, comum as três curvas TG, ocorreu na faixa de 300-510°C, atribuída à pirólise do óleo de girassol. No entanto, observaram-se na Tabela 5.9 que a temperatura inicial das perdas de massa diminuiu ao ser adicionado os catalisadores, principalmente o AIMCM-41, sugerindo assim, a atividade catalítica destes sólidos na pirólise de girassol. Esse comportamento pode ser explicado pela maior acidez do AIMCM-41 em comparação com a MCM-41, confirmando, assim, com os dados obtidos na determinação da acidez superficial.

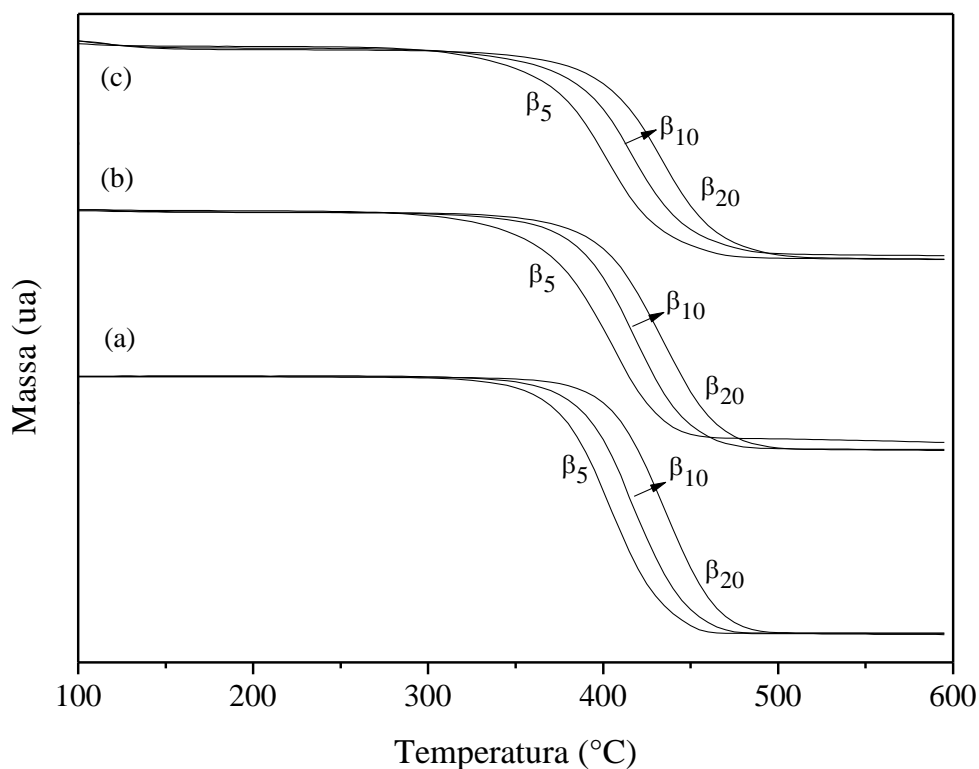


Figura 5.21 Curvas de TG do óleo de girassol (a), óleo/AlMCM-41 (b) e óleo/MCM-41 (c) com diferentes razões de aquecimento β_i ($i = 5; 10$ e $20^\circ\text{C min}^{-1}$).

Observa-se na Tabela 5.9 que todas as amostras apresentam uma perda acentuada na faixa de temperatura de $300\text{-}510^\circ\text{C}$, de modo que este intervalo foi selecionado para estudos cinéticos.

Tabela 5.9 Faixas de temperaturas da pirólise do óleo/MCM-41, óleo/AlMCM-41 e óleo de girassol de acordo com as curvas TG.

Amostras	Faixas de Temperatura ($^\circ\text{C}$)
óleo/MCM-41	314-510
óleo/AlMCM-41	300-493
óleo de girassol	330-500

Houve também uma diminuição na temperatura de degradação do óleo quando foi adicionado o catalisador. A Figura 5.22 mostra a conversão de degradação do óleo em função da temperatura para o óleo puro e na presença de 20% em peso dos catalisadores. Notou-se

que a degradação foi mais eficiente na presença de catalisador AIMCM-41, pois necessitou de menor energia.

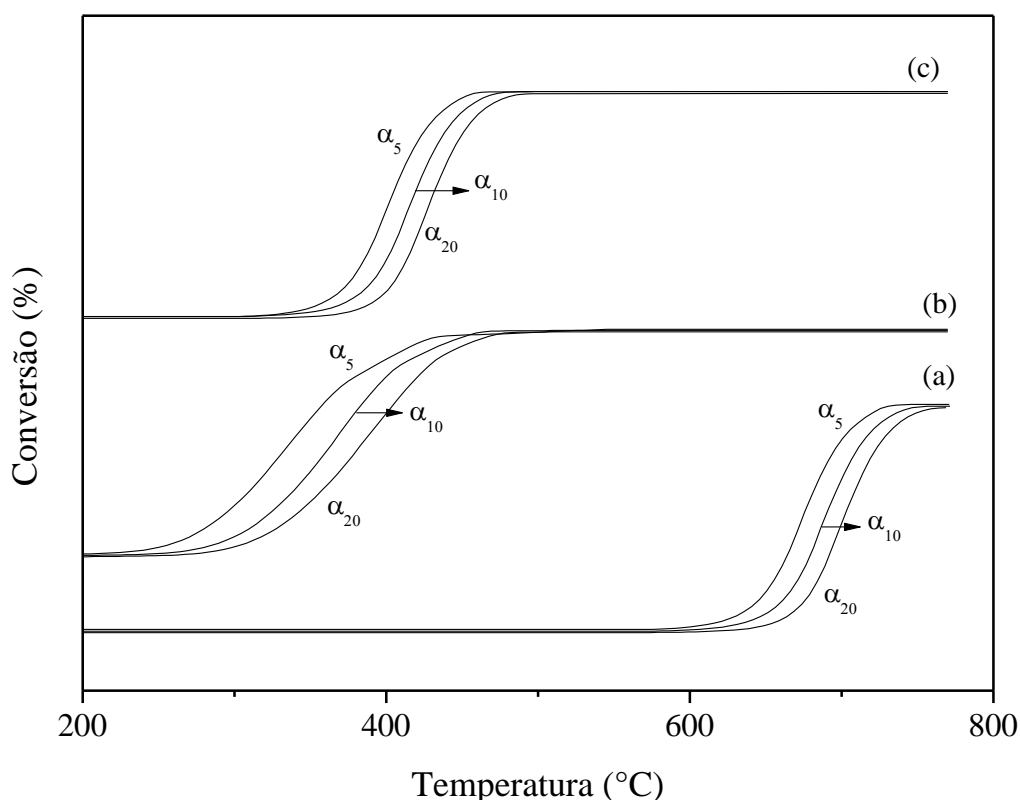


Figura 5.22. Conversão do óleo de girassol (a), óleo/AIMCM-41 (b) e óleo/MCM-41 (c) em função da temperatura com diferentes razões de aquecimento α_i ($i = 5; 10$ e $20^\circ\text{C min}^{-1}$).

Vyazovkin e Goryachko [1992] desenvolveram um método 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 óleo de pirólise por exemplo, a avaliação de $f(\alpha)$ é complicado e, em geral desconhecido. Neste caso, para obter informações confiáveis e consistentes sobre a cinética global do processo, o método model-free kinetics foi aplicada 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 que afirma que em uma medida constante de conversão, a taxa de reação é uma função apenas da temperatura de forma que:

$$\left[\frac{d \ln(d\alpha / dt)}{dT^{-1}} \right] = - \frac{E_a}{R} \quad (5.1)$$

Na equação (5.1), 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 determinado a partir da análise de TG como uma perda de massa fracionada. A 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.

A energia de ativação para a decomposição térmica e catalítica do óleo de girassol é mostrado na Figura 5.22. Para o óleo a energia de ativação, a 50% de conversão, foi de 193 kJ mol⁻¹ notando que para óleo/MCM-41 o valor diminuiu para 172 kJ mol⁻¹, devido ao fato do catalisador MCM-41 ser formado de uma fase ordenada tendo uma matriz hexagonal formado pelo canais uniformes e unidimensionais. Enquanto que para a amostra óleo/Al-MCM-41 a energia de ativação foi ainda menor, 167 kJ mol⁻¹, confirmando, assim, os valores obtidos nas medidas de acidez superficial (Figura 5.23) em que o catalisador AlMCM-41 mostrou um valor significativo de sítios ácidos de Bronsted e Lewis. Isso mostra que os materiais mesoporosos são catalisadores promissores na degradação de óleos vegetais.

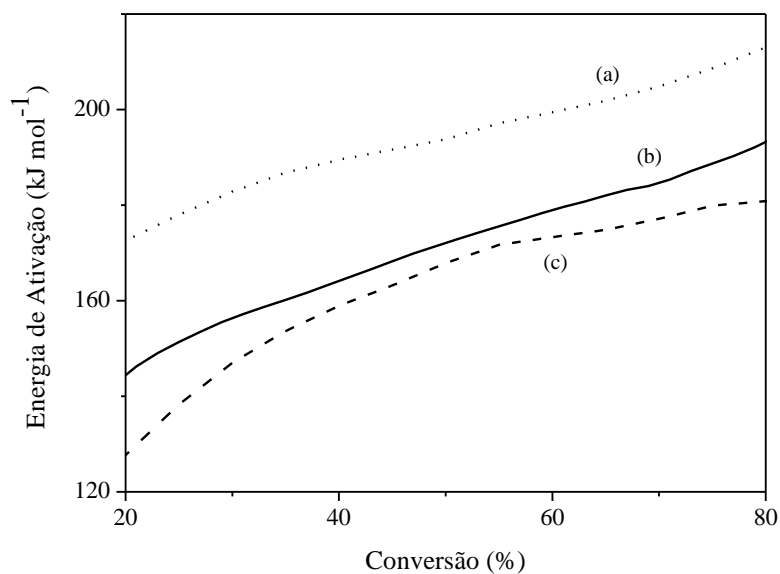


Figura 5.23 Energia de Ativação do óleo de girassol (a), óleo/MCM-41 (b) e óleo/AlMCM-41 (c).

A conversão térmica e catalítica do óleo de girassol em função do tempo foi estimada verificando que o tempo diminui consideravelmente com o aumento da temperatura. Também foi possível estimar a temperatura para os processos de degradação de óleo, fornecendo uma estimativa do tempo necessário para processar uma dada temperatura. Notou-se na Tabela 5.10, por exemplo, que a degradação do óleo de 80% no período de 50 minutos, requer uma temperatura de 374 ° C, para óleo/MCM-41, enquanto que para a mesma conversão no mesmo período de tempo para o óleo / AlMCM-41, exigiu temperatura de 369 ° C.

Tabela 5.10 Aplicações cinéticas: Parâmetros de isoconversão para óleo de girassol, óleo/MCM-41 e óleo/AlMCM-41.

α (%)	[°C]									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
Tempo (min)										
Óleo de Girassol + AlMCM-41 (Si/Al = 50)										
50	287	314	329	339	347	354	361	369	380	388
60	282	309	325	335	343	351	358	366	376	384
70	278	306	322	332	341	348	355	363	373	381
80	275	303	319	330	338	345	352	361	370	378
Óleo de Girassol + MCM-41										
50	291	318	332	341	348	356	364	374	392	407
60	287	315	328	337	345	353	360	371	389	403
70	284	312	325	334	342	350	358	368	386	401
80	281	309	323	332	340	347	355	366	384	398
Óleo de Girassol										
50	318	332	342	349	354	361	368	377	390	400
60	314	329	339	345	351	358	365	374	387	397
70	311	327	336	343	349	355	362	371	385	394
80	309	324	334	341	347	353	360	369	382	392

5.2 CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL

Os craqueamentos térmico e o termocatalítico do óleo de girassol sobre as amostras dos catalisadores zeólita H-Beta, MCM-41 e AlMCM-41 com razão Si/Al = 50, foram realizadas nas mesmas condições experimentais, registrando os seguintes componentes:

- duas frações líquidas (Figura 5.24) que, após decantação, geraram uma fase aquosa e outra fase orgânica, denominada de fração líquida orgânica (FLO);
- além de resíduos e
- fração gasosa, esta não foi coletada, sua massa foi expressa pela diferença com os outros componentes.

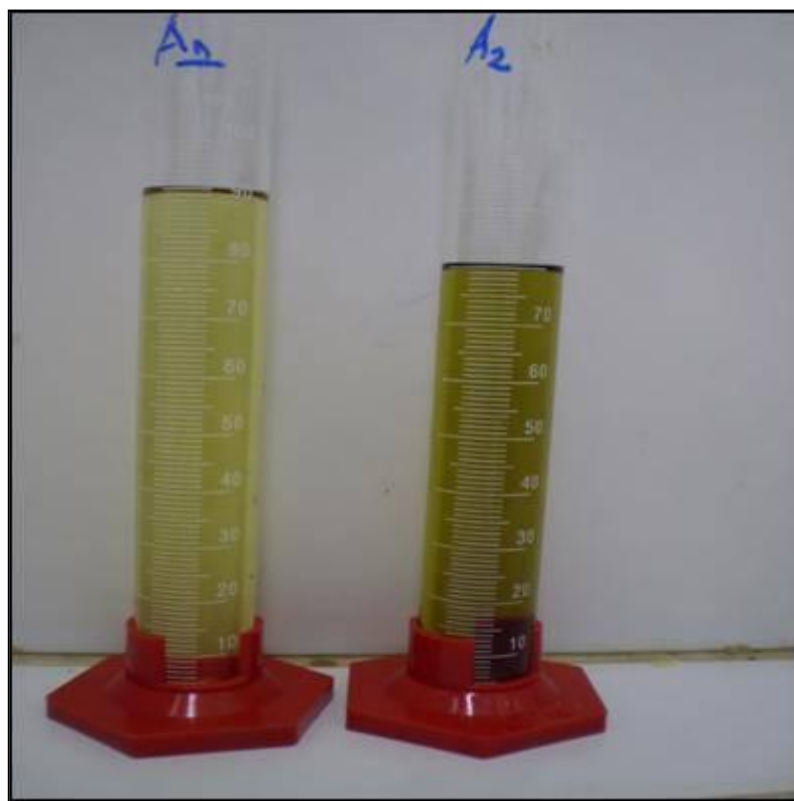


Figura 5.24 Foto das frações líquidas coletada durante o craqueamento termocatalítico do óleo de girassol sobre o catalisador AlMCM-41. Primeira fração, à esquerda (descartada); segunda fração, à direita (caracterizada de acordo com as normas para óleo diesel).

De acordo com a Figura 5.24, após a reação de craqueamento, as duas frações líquidas deram coloração do marrom ao verde, onde a fração da direita (primeira fração) apresentou

em todos os produtos do craqueamento uma coloração mais clara que a esquerda (segunda fração). Além disso, a primeira fração apresentou um aspecto mais fluído que a segunda, possivelmente por ter sido coletada em uma temperatura menor (abaixo de 190°C) e, conseqüentemente, apresentar compostos com forças intermoleculares mais fracas que aqueles presentes na segunda fração. Supõe-se que a primeira fração seja formada por hidrocarbonetos na faixa da gasolina e do querosene, além de uma considerável quantidade de compostos oxigenados leves como álcoois e ácidos carboxílicos, visto que o índice de acidez do líquido orgânico desta fração foi superior a 300 mg KOH/mg de FLO. Isto se repetiu em todos os craqueamentos catalíticos, o que, a princípio, pode parecer ineficiência dos catalisadores avaliados. Comportamento semelhante fora observado com o óleo de buriti, onde Luz Junior (2010) ressaltou que os catalisadores não atuaram significativamente sobre a primeira fração líquida em virtude de sua rápida destilação, visto que tal fração começou a ser destilada logo após o início do processo de craqueamento.

Devido à elevada acidez da primeira fração líquida orgânica, a mesma foi estudada somente do ponto de vista quantitativo. A seguir serão apresentados e discutidos os resultados da segunda fração dos craqueamentos térmicos e termocatalíticos do óleo de girassol sobre os catalisadores zeólita beta, MCM-41 e AIMCM-41 a 450°C (Tabela 5.11).

Tabela 5.11 Resultados quantitativos (% em massa) do craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol sobre diversos catalisadores a 450 °C.

Amostra	FLOtotal	FLO ₁ ^{fração}	FLO ₂ ^{fração}	Gases	Água	Resíduo
Térmico	73,5	36,2	37,3	14,7	4,0	7,8
AIMCM-41	74,1	34,0	40,1	13,9	3,6	8,4
MCM-41	76,7	37,8	38,9	11,8	3,3	8,2
H-Beta	72,9	34,3	38,6	15,3	3,9	7,9

A Tabela 5.11 compara os dados relativos ao processo de craqueamento térmico a aqueles realizados sobre os catalisadores zeólita H-Beta, MCM-41 e AIMCM-41, mostrando como resultado as massas das frações líquidas orgânicas (FLO), água, gases e resíduos. Observa-se que as FLOs apresentaram valores próximos, tendo o catalisador microporoso

zeólita H-Beta a menor formação da FLO, em contrapartida, teve a maior formação de gases. Este comportamento pode está relacionado ao fato do material ser bastante microporoso e haver necessidade da quebra das cadeias carbônicas do óleo de girassol puro, ou seja, acontecer primeiramente craqueamento térmico e só depois, com cadeias menores, penetrar os poros do catalisador (OOI et al, 2004; AGUADO et al, 2008).

Analisando os dados quantitativos relativos as frações dos processos de craqueamento térmico e termocatalítico, nota-se no caso do AlMCM-41 e H-Beta haver maior formação de água que o MCM-41, favorecendo a reação de descarbonilação. Este fato pode ser explicado pela presença de sítios ácidos de Bronsted e Lewis (verificado pela termodessorção de n-butilamina), possibilitando a desoxigenação dos compostos provenientes do craqueamento primário, o que proporciona uma diminuição da fragmentação destes compostos (OOI et al, 2004; CHEW e BHATIA, 2009).

5.3 PROPRIEDADES FISICO-QUÍMICAS DA FRAÇÃO LÍQUIDA ORGÂNICA

5.3.1 Curvas de Destilação

A Figura 5.25 apresenta a curva de destilação de um óleo diesel de petróleo, de uma gasolina e da fração líquida orgânica proveniente do craqueamento térmico do óleo de girassol (CGT). A semelhança entre o diesel de petróleo e o CGT, levou a investigação nas amostras catalíticas.

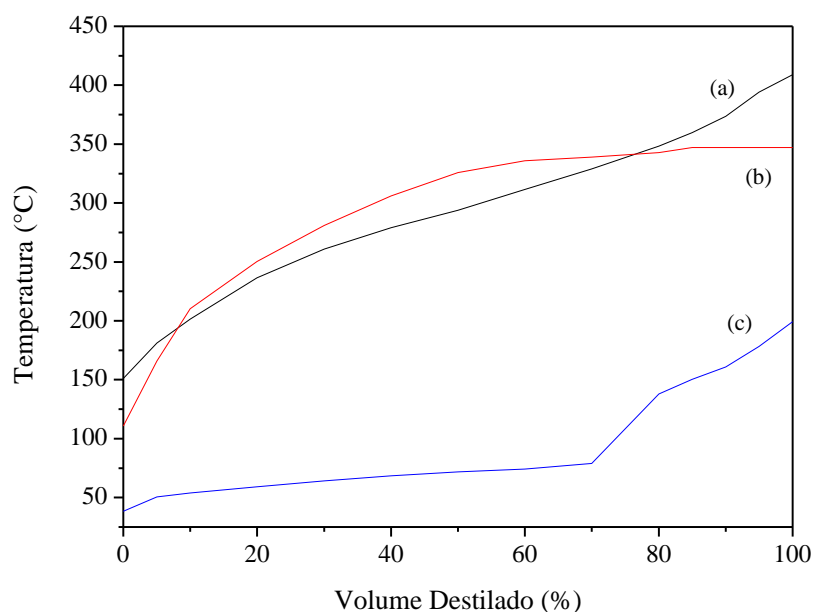


Figura 5.25 Curvas de destilação de uma amostra de diesel de petróleo (a), de uma amostra de gasolina (c) e do CGT (b) proveniente do craqueamento térmico do óleo de girassol.

A sobreposição das curvas de destilação do material termocatalítico com o diesel de petróleo, apresentadas na Figura 5.26, evidencia a semelhança entre as propriedades químicas dos líquidos combustíveis, assim como indica afinidade entre a composição dos mesmos.

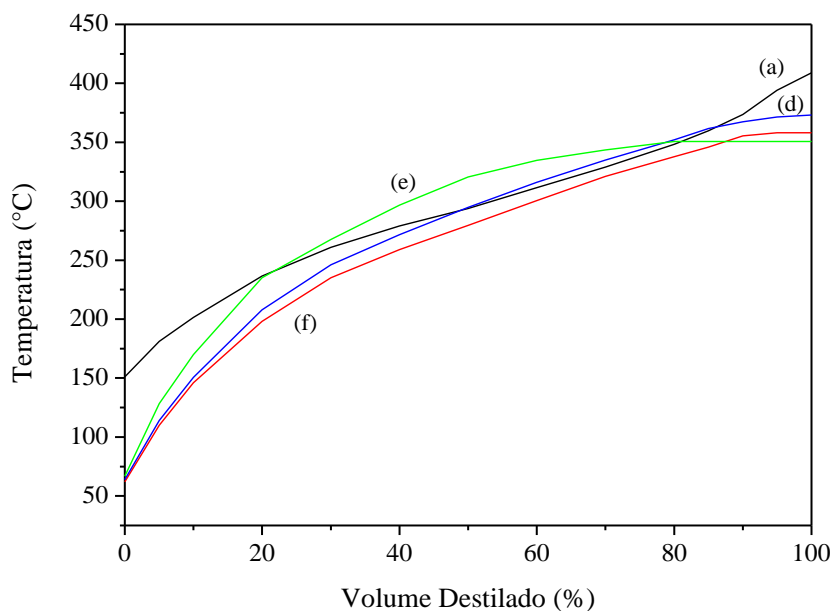


Figura 5.26 Curvas de destilação de uma amostra de diesel de petróleo (a), e das frações líquidas orgânicas CGA1 (d), CGM1 (e) e CGB1(f) proveniente do craqueamento termocatalítico do óleo de girassol.

O fato da curva dos materiais craqueados cataliticamente terem ficado abaixo da curva do diesel de petróleo no início da destilação indica uma considerável concentração de hidrocarbonetos leves na faixa C_5 a C_8 nas amostras das FLOs. De forma semelhante, com menor intensidade, as curvas de destilação destas amostras ficaram abaixo da curva do diesel de petróleo no final da destilação. A explicação pode está no fato de não haver formação de hidrocarbonetos de cadeias carbônicas tão longas nas amostras do craqueamento, como acontece no diesel de petróleo. Observa-se nas amostras CGT e CGM1 que para a destilação de 10-80% do volume foi necessária temperaturas superiores ao do diesel, isto indica a formação de hidrocarbonetos com cadeias maiores que a do diesel usado como referência. Esta pequena concentração de hidrocarbonetos pesados, embora possa também ter interferido negativamente nas propriedades físico-químicas, pode possibilitar uma menor formação de particulados durante a combustão do FLO, quando comparado ao diesel de petróleo (LUZ JUNIOR, 2010).

5.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A Figura 5.27 apresenta os espectros de infravermelho do óleo de girassol e das frações líquidas orgânicas (FLO) obtidas nos craqueamentos térmico e termocatalítico de óleo de girassol.

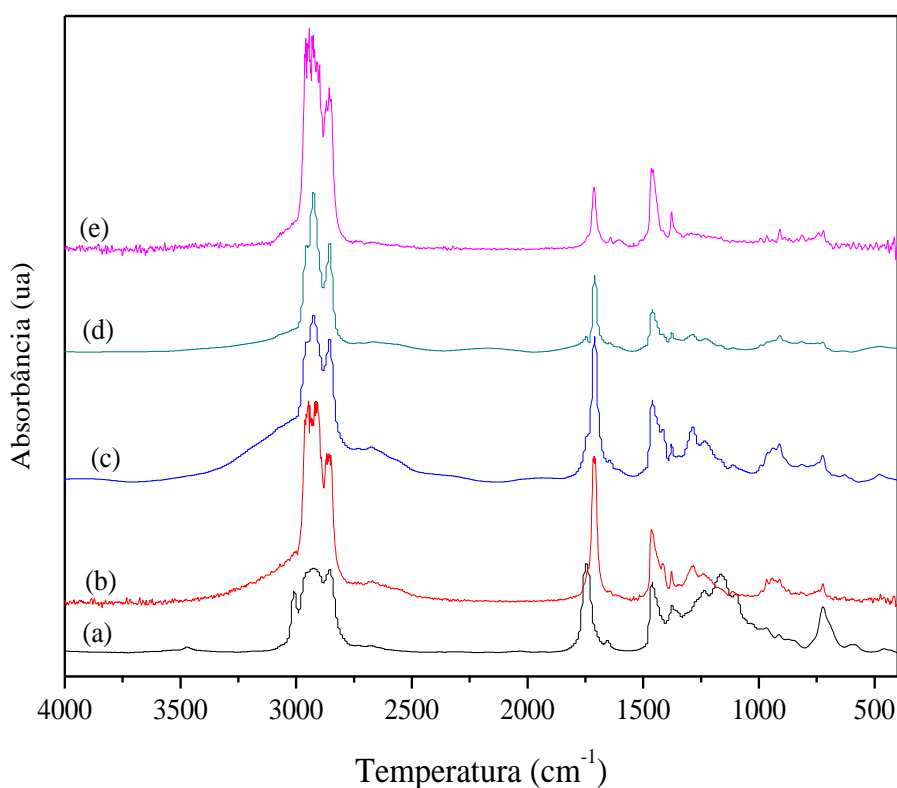


Figura 5.27 Espectros de absorvância na região do infravermelho do óleo de girassol (a) e das frações orgânicas do craqueamento térmico (b) e termocatalítico com as amostras de MCM-41 (c), H-Beta (d) e AIMCM-41 (e).

Para melhor interpretação dos resultados obtidos, é importante fazer uma comparação entre os espectros do óleo de girassol e das frações orgânicas do craqueamento térmico e termocatalítico, a fim de estimar a sua degradação ou a presença de grupos funcionais remanescentes após a reação. Como foram mostrados, os óleos vegetais possuem estruturas predominantes em sua composição e assim caracterizam-se pelas propriedades químicas dessas substâncias. É importante verificar a elevação da linha de base na região, mostrando

uma banda larga da deformação axial de OH na região de aproximadamente 2500 a 3350 cm^{-1} , nos espectros de CGT e CGM1. Isto ocorre devido à dimerização entre moléculas de ácidos graxos pela ligação hidrogênio que se formam entre os grupos carboxilas dos mesmos, apresentando absorvância ao longo dessa faixa e em outras regiões do espectro, como por exemplo, 1150 a 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 et al, 1996; RIBEIRO, 2006) nos modos vibracionais de C – H na região 2860 e 2920 cm^{-1} , nos espectros das amostras catalíticas.

Nota-se que nos espectros das amostras catalíticas o pico característico em 1709 cm^{-1} , referente à deformação axial de C = O dos ácidos carboxílicos, têm menor intensidade nas amostras obtidas pelo craqueamento termocatalítico. Comparando os espectros das amostras catalíticas com o térmico, percebe-se que ocorreu a desoxigenação dos produtos oriundos do craqueamento primário sobre os sítios catalíticos. Mesmo no catalisador MCM-41, constituído basicamente de sílica e que apresenta baixa acidez. A sua ação desoxigenante pode estar associada a estrutura ordenada de poros; que possibilita a difusão das moléculas, oriundas do craqueamento primário, favorecendo as reações de desoxigenação, de acordo com Luz Junior (2010).

Ainda com relação à ação desoxigenante dos catalisadores, as menores intensidades dos picos característicos de ácidos carboxílicos em 1709 cm^{-1} podem ser vistas no CGA1 e CGB1, onde foram usados os catalisadores AIMCM-41 e H-Beta, respectivamente. Este comportamento está atribuído ao aumento da acidez de Lewis e Bronsted destas amostras como foi mostrado pela acidez superficial. De acordo com a literatura (TWAIQ et al., 2004; OOI et al., 2004; CHEW E BHATIA; 2009), a presença de sítios ácidos nos catalisadores favorece a ocorrência de reações de descarboxilação e descarbonilação dos ácidos graxos oriundos do craqueamento primário.

5.3.3 Índice de Acidez

A Tabela 5.12 apresenta os índices de acidez das frações líquidas orgânicas (FLO) obtidas nos craqueamentos térmicos e termocatalítico de óleo de girassol.

Tabela 5.12 Índices de acidez das frações líquidas orgânicas (FLO) provenientes do craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol sobre os catalisadores microporosos e mesoporosos.

Amostra	Índice de acidez (mg KOH/g FLO) AOCS Cd3d363
CGT	67
CGB1	16
CGA1	17
CGM1	36

A Tabela 5.12 reflete os resultados da análise por infravermelho das amostras obtidas nos craqueamentos térmicos e termocatalítico, apresentados e discutidos anteriormente. Os dados indicam que as amostras termocatalíticas obtiveram uma redução no índice de acidez do FLO, quando comparadas ao termico; este fato reflete a atuação desoxigenante destas amostras no processo de craqueamento termocatalítico do óleo de girassol, já indicada pelos resultados de infravermelho. Além disso, as informações também sugerem que a desoxigenação foi mais intensa quando o processo foi realizado sobre as amostras CGA1 e CGB1, que promoveram uma menor acidez da FLO, indicando a ação efetiva dos sítios ácidos presentes nos catalisadores. Estes resultados são coerentes com a análise de infravermelho, onde se percebe que as bandas características de ácidos carboxílicos têm menor intensidade nas amostras obtidas pelo craqueamento termocatalítico. Fato que evidencia a ação desoxigenante dos catalisadores no craqueamento secundário do óleo. Tal fato é observado até mesmo para a amostra CGM1 com o catalisador MCM-41, constituído basicamente de sílica e que apresenta baixa acidez.

5.3.4 Propriedades Físico-Químicas

A Tabela 5.13 mostra as propriedades físico-químicas da segunda fração líquida orgânica (FLO_{2ª fração}) de todos os craqueamentos térmico e termocatalítico seguindo as especificações do diesel de petróleo segundo a ANP.

Tabela 5.13 Propriedades físico-químicas do FLO proveniente do craqueamento do óleo de girassol sobre os catalisadores microporosos e mesoporosos.

Amostras	CGT	CGM1	CGA1	CGB1	Faixa adequada Diesel Método	
Massa Específica (Kg m ⁻³)	(15°C)	895,2	874,7	855,0	857,2	820-880 ASTM 4052
	(20°C)	891,7	871,2	851,5	853,8	
Viscosidade a 40°C (mm ² s)	8.1	3.7	2.5	2,6	2.0-5.0 ASTM D445	
Ponto de Fulgor (°C)	53	45	54	56	38-52 ASTM D93	
Destilação (°C)	10% (T10)	210.4	170.0	146,0	150,7	Anotar
	50% (T50)	325.9	320.6	279.5	294,7	245-310
	85% (T85)	341,2	350,6	337,8	352,1	max. 370
	90% (T90)	331.4	347.2	355.5	367,3	Anotar ASTM D86
Índice de cetano	32	39,7	43,5	44,6	40-60 ASTM D4737	

A Tabela 5.13 demonstra que a FLO proveniente dos craqueamentos termocatalíticos do óleo de girassol sobre os catalisadores H-Beta, MCM-41 e AlMCM-41 apresenta propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel de petróleo, refletindo a composição de hidrocarbonetos desta amostra, bem como a atividade de desoxigenação dos catalisadores no processo de craqueamento termocatalítico do óleo de girassol. A semelhança entre as propriedades físico-químicas das amostras de FLO com as do diesel de petróleo torna-se

bastante evidente nas Figuras 5.25 e 5.26, que apresenta as curvas de destilação destas amostras e do diesel de petróleo.

O alto índice de acidez da amostra de CGT frente às outras amostras demonstra que o craqueamento térmico apresenta uma concentração elevada de compostos oxigenados (álcoois, ácidos carboxílicos) na amostra. Outro fato que reforça esta idéia é o valor do índice de cetano que se mostra inferior a do craqueamento termocatalítico, apontando um elevado valor da massa específica e a temperatura de 50% do volume destilado está acima dos limites estabelecido. A massa específica e a viscosidade mais elevada estão mais relacionadas aos álcoois presentes nas amostras. Da mesma forma, o CGM1 aumentou o índice de acidez, possivelmente pela maior concentração de hidrocarbonetos de cadeias mais longas presentes na mistura.

5.3.5 Análise Cromatográfica da Segunda Fração Líquida Orgânica

A Figura 5.28 apresenta os cromatogramas da segunda fração líquida orgânica obtida nos craqueamentos térmico e termocatalíticos do óleo de girassol sobre os diversos catalisadores.

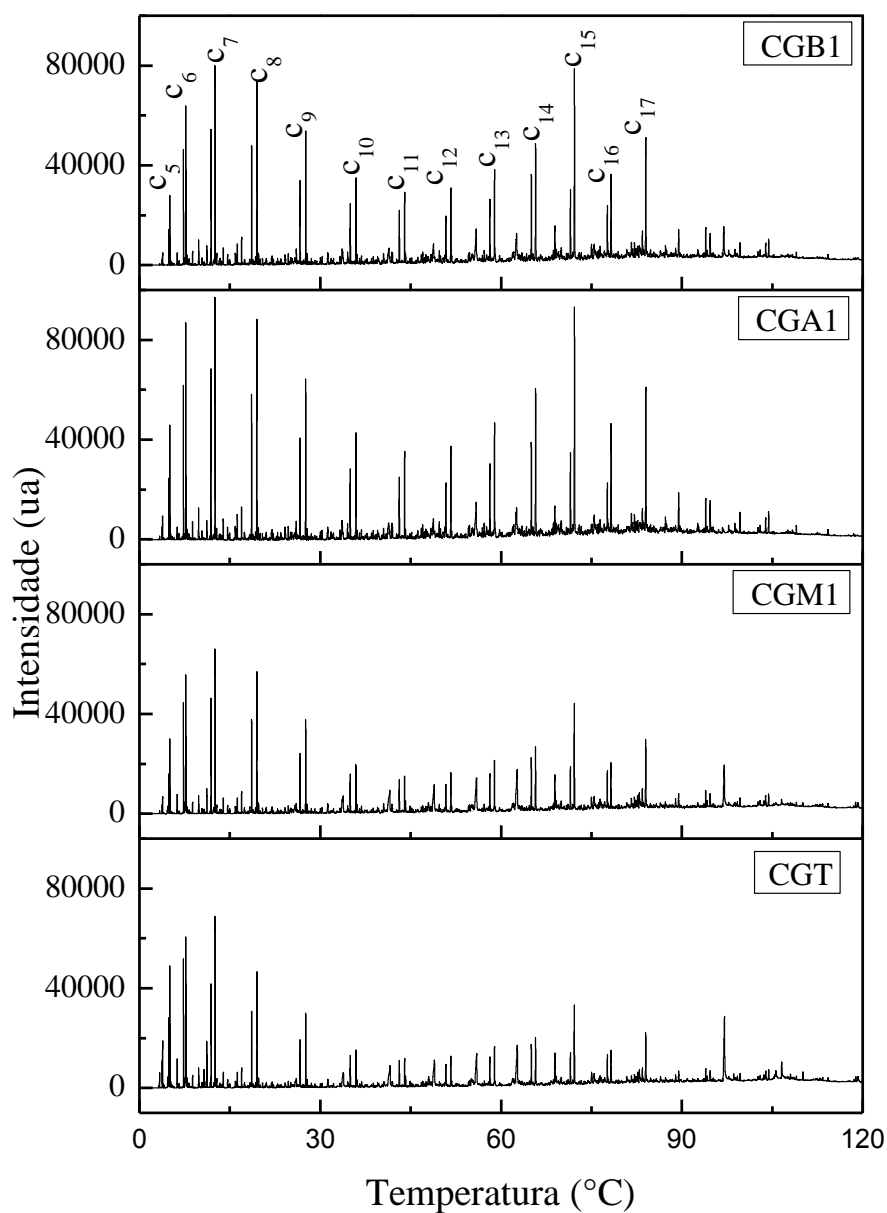


Figura 5.28 Cromatogramas das FLO₂ Fração provenientes dos craqueamentos térmico (CGT) e termocatalíticos do óleo de girassol sobre os catalisadores H-Beta (CGB1), MCM-41 (CGM1) e AIMCM-41 (CGA1).

Os dados indicam uma semelhança na composição dos produtos obtidos no craqueamento térmico e nos termocatalíticos, confirmando a idéia de que as presenças de catalisadores não alteram significativamente a composição dos produtos do craqueamento de um óleo vegetal, como relatado na literatura (TWAIQ et al., 2003; WILLIAMS e HORNE,

1995; IDEM et al., 1997; QUIRINO, 2006; CHEW e BHATIA, 2009; BENSON et al., 2009; KUBICKA e KALUZA., 2010). Por outro lado, demonstra que a distribuição dos produtos é modificada pela ação dos catalisadores. A intensidade dos picos referentes aos produtos de maior massa molar (maior tempo de retenção) nos cromatogramas provenientes dos processos termocatalíticos é maior, quando comparada à dos mesmos picos no cromatograma proveniente do processo térmico. Este comportamento fica mais evidente quando os dados são comparados em termos de seletividade para os hidrocarbonetos mais leves na faixa de C5 a C17, conforme apresentado na Figura 5.29.

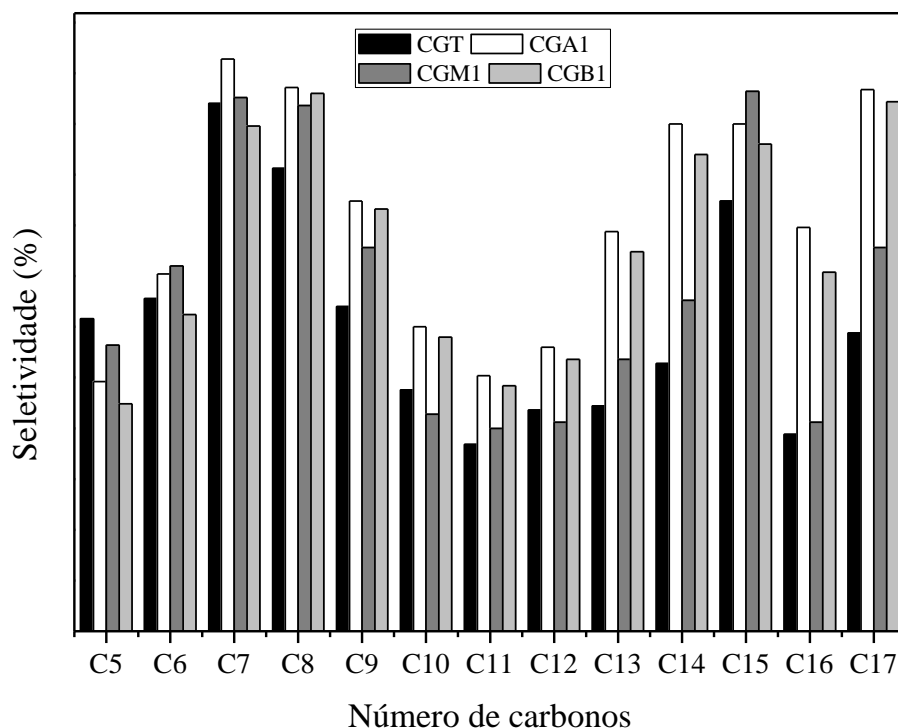


Figura 5.29 Seletividade dos hidrocarbonetos, na faixa de C5 a C17, presentes nas FLO provenientes dos craqueamentos térmico e termocatalíticos do óleo de girassol.

A Figura 5.29 demonstra que a seletividade para hidrocarbonetos mais leves foi muito próxima tanto no processo térmico quanto nos termocatalíticos. No entanto, a seletividade dos hidrocarbonetos de maior número de átomos de carbono é maior nas frações provenientes dos craqueamentos termocatalíticos. Este comportamento pode estar associado à facilidade de

difusão dos compostos originários do craqueamento primário do óleo de girassol, especialmente dos ácidos graxos, pelos canais micro e mesoporosos dos catalisadores empregados. Tal difusão atenua a fragmentação das cadeias carbônicas destes compostos, possibilitando, assim, a obtenção de hidrocarbonetos com maior número de átomos de carbono.

Outro fator que influencia bastante, na composição da fração líquida orgânica é a composição da matéria prima, neste caso do óleo vegetal. Óleos e gorduras com elevada quantidade de ácidos graxos insaturados e com cadeias carbônicas relativamente pequenas favorecem a obtenção da fração gasolina com elevado teor de aromáticos (IDEM et al., 1996). As insaturações facilitam o craqueamento da cadeia carbônica e as reações de ciclização e posterior aromatização (IDEM et al., 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.

Levando-se em consideração que o interesse deste trabalho era obter um biocombustível com características semelhantes ao diesel de petróleo, nota-se que as amostras termocatalíticas CGA1 e CGB1 apresentam os resultados mais adequados à faixa do diesel, quando comparados a amostra termocatalítica, CGM1, bem como ao craqueamento térmico. Indicando que os sítios ácidos encontrados nos catalisadores AIMCM-41 e H-Beta foram bastante eficientes para o craqueamento do óleo.

6 CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

Com base nas diversas técnicas de caracterização empregadas para estudar as propriedades do catalisador microporoso zeólita beta e o comportamento cinético da pirólise do óleo de girassol sobre a zeólita, pode-se concluir que:

- Através de síntese hidrotérmica foram sintetizados com sucesso o material microporoso zeólita beta, com lavagem para ajuste de pH 7, seguido de calcinação. Foi realizada troca iônica com NH_4Cl seguida de calcinação para tornar o catalisador mais ácido, H-Beta.
- O material após troca iônica mostrou, pelo DRX, menor cristalinidade, devido a existência de cristais menores (também observado no MEV) e um maior número de defeitos estruturais, que foi constatado na adsorção de nitrogênio pelo método do BET quando a área obtida apresentou um menor valor.
- Com relação a acidez, o material apresentou acidez elevada principalmente moderada e forte, considerando que a troca iônica foi bem sucedida, principalmente quando se observa o FTIR dessa amostra.
- O estudo cinético mostrou que a energia de ativação da pirólise do óleo de girassol com catalisador H-Beta foi muito menor que a energia do óleo de girassol.

Com base nas diversas técnicas de caracterização empregadas para estudar as propriedades dos catalisadores mesoporosos tipo MCM-41 e AlMCM-41 e o comportamento cinético da pirólise do óleo de girassol sobre esses materiais mesoporosos, pode-se concluir que:

- Através de síntese hidrotérmica com ajuste diário de pH, foram sintetizados com sucesso os materiais mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 com razão Si/Al = 50.
 - O DRX mostrou em todas as amostras a formação da estrutura hexagonal unidimensional e a adsorção de nitrogênio apresentou áreas superficiais bastante satisfatórias.
-

- A acidez superficial mostrou a presença de sítios ácidos moderados.
- O estudo cinético mostrou que a energia de ativação da pirólise do óleo de girassol com catalisador AIMCM-41 foi muito menor que a energia do óleo de girassol, mostrando que a presença do alumínio contribuiu para o aumento da acidez do material.

Com base nos processos de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol:

- Proporcionaram a obtenção de duas frações líquidas, contendo uma fase aquosa e outra orgânica – fração líquida orgânica (FLO).
 - As FLOs das duas frações líquidas coletadas apresentaram coloração do marrom verde, sendo o da primeira fração mais claro que o da segunda, que foi denominada de acordo com o tipo de craqueamento submetido.
 - A primeira FLO coletada, tanto no craqueamento térmico quanto no termocatalítico, apresentou índice de acidez muito elevado (> 300 mg KOH/g FLO) decorrente da rápida destilação desta fração no sistema de destilação simples utilizado para realização dos ensaios de craqueamento do óleo de girassol.
 - Os produtos com AIMCM-41 e zeólita H-Beta proporcionaram os melhores resultados das FLOs para a faixa do diesel, quando comparadas às amostras com MCM-41 bem como ao craqueamento térmico. A primeira, em virtude da acidez moderada dentro e fora dos seus mesoporos, ocorrendo uma maior desoxigenação dos compostos provenientes do craqueamento primário, promovendo um biocombustível com menor teor de ácidos carboxílicos e álcoois e, conseqüentemente, menor índice de acidez que aqueles obtidos nos demais craqueamentos do óleo de girassol. Na segunda amostra, ocorreu inicialmente um craqueamento térmico primário, em seguida esses fragmentos puderam penetrar nos microporos, ocorrendo uma desoxigenação significativa no material.
-

-
- As segundas FLOs coletada no craqueamento termocatalítico apresentaram propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel de petróleo, apresentando-se como uma alternativa promissora para utilização como biocombustível líquido similar ao diesel, seja em substituição, ou misturado à este.
-

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar os catalisadores através de:
 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de alta resolução, objetivando verificar o arranjo de poros e a espessura das paredes dos materiais sintetizados;
 - Ressonância Magnética Nuclear de alumínio e silício, determinando assim as espécies de alumínio que foram incorporadas aos suportes;
 - Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X e Estrutura Fina de Raios-X Absorvidos para estabelecer com mais refinamento a natureza das fases ativas, sua estrutura e disposição sobre os suportes mesoporosos.
 - Realizar troca iônica no material mesoporoso Al-MCM-41 para aumentar a acidez, a fim de testá-lo no craqueamentos termocatalíticos.
 - Analisar via Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massa os produtos gerados através dos craqueamentos térmicos e termocatalíticos.
 - 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 pupunha e sebo animal.
 - Testar a atividade catalítica de outras peneiras moleculares micro e mesoporosas no craqueamento termocatalítico de óleos e gorduras.
-

REFERÊNCIAS

- ACOSTA, J. F. **Consumo hídrico da cultura do girassol irrigada na região da Chapada do Apodi – RN**. 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Programa de Pós-Graduação em Meteorologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2009. Disponível em: <http://www.dca.ufcg.edu.br/posgrad_met/dissertacao2006/JeanineFalconeAcosta_2009.pdf>. Acesso em: 30 jun 2010.
- ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Production of diesel-like fuel and other value-added chemicals from pyrolysis of animal fat. **Energy and Fuels**, v.19, n.4, p. 1735-174, 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ef040091b>>. Acesso em 13 jul 2008.
- ADJAYE, J. D.; BAKHSHI N. N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 45, n 3, p. 161-183, 1995. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG3-3Y2G0MP-1&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F1995&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1534089243&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=4e7ce386879f5ab033160d0fcc65054e&_searchtype=a>. Acesso em: 05 maio 2009.
- ADJAYE, J. D.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons: effect of mixtures of H-ZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution. **Fuel Processing Technology**, v. 48, n. 2, p. 115-143, 1996. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG3-3VVMN4G-3&_user=687335&_coverDate=08%2F31%2F1996&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1534093897&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=a295332a11645fcbe08affae5b12ec29&_searchtype=a>. Acesso em: 09 set 2007.
- AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R. M. Recuperação de elementos de zeólitas desativadas. **Bol. téc. Petrobras**, v. 46, n.3/4, p. 351 – 365, 2003. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/tecnologia2/ing/boletim_tecnico/v46_n3-4_jul-dez-2003/pdf/16.pdf>. Acesso em: 28 jun 2010.
- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; RODRÍGUEZ, J. M. Zeolite Beta with hierarchical porosity prepared from organofunctionalized seeds. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, v.3, p. 504–513, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH4-4S01WT6-6&_user=687335&_coverDate=11%2F01%2F2008&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1534154342&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=60dc401a6b92d9cb86df2d7bb694eb21&_searchtype=a>. Acesso em: 28 jun 2010.

ALBUQUERQUE, A. **Diagrama de fases do sistema brometo de cetiltrimetilamonio – silicato de tetrametilamônio – água**. 2002. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002. Disponível em: <<http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000245775>>. Acesso em: 28 jun 2009.

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. 2006. 100f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2006. Disponível em: www.biodiesel.gov.br/docs/defesageuzacompleto.pdf. Acesso em: 22 out 2008.

ALENCAR, J. W., ALVES, P.B., CRAVEIRO, A.A., Pyrolysis of tropical vegetable oils. **J. Agric. Food Chem.**, v. 31, p. 1268-1270. 1983. Disponível em: <<http://www.jrgeenius.com/ebooks%20jrgeenius.com/SCIENCE/Pyrolysis%20of%20Tropical%20Vegetable%20Oils.pdf>>. Acesso em 21 out 2008.

ALFREDSSON, V.; ANDERSON, M.; Structure of MCM-48 Revealed by Transmission Electron Microscopy. **Chem. Mater.**, v. 8, n. 5, p. 1141-1146. 1996. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm950568k>>. Acesso em: 13 jun 2010.

ALVES, M. **Síntese e caracterização de ferrissilicatos mesoporosos**. Tese (Doutorado em Química). 2002. 159f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000244108.pdf>>. Acesso em: 28 jun 2009.

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Resolução ANP N° 32, DE 16.10.2007 - DOU 17.10.2007**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2007/outubro/ranp%2032%20-%202007.xml>. Acesso em: 13 dez. 2009.

AOCS - **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society - Methods Ca 5a-40**. 5. ed. Washington:[s.n], 2002. Disponível em: <www.aocs.org/Store/ProductDetail.cfm?ItemNumber=2199>. Acesso em: 21 ago 2010.

AQUINO, J.M.F.B.; SOUZA, C.D.R.; ARAUJO, A.S. Synthesis and characterization of sulfate-supported MCM-41 material. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 6, p. 467–470, 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VPD-43RD8KW-6&_user=687335&_coverDate=09%2F30%2F2001&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535338393&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=4db8ac700842d688a1e78f68e506fe3f&searchtype=a>. Acesso em: 20 ago 2010.

ARANDES, J. M.; AZKOITI, M. J.; TORRE, I.; OLAZAR, M.; CASTAÑO, P. Effect of HZSM-5 catalyst addition on the cracking of polyolefin pyrolysis waxes under FCC conditions **Chemical Engineering Journal**, v. 132, n. 1-3, p. 17–26, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFJ-4MVN161-2&_user=687335&_coverDate=08%2F01%2F2007&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535346280&_rerunOrigin=go>

[ogle&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=4395ff900d86dddb02a63187eed4f8c7&_searchtype=a](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THV-44DSP0G-C4&_user=687335&_coverDate=08%2F28%2F1993&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535357161&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=3cbccc4a186c426f8f8b62f87d11cc37&_searchtype=a) >. Acesso em: 14 nov 2009.

ARAUJO, A. S. **Influência de Terras Raras nas Propriedades e Atividade Catalítica da Zeólita Y**. 1992. 188f. Tese (Doutorado em Química). – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 1992.

ARAUJO, A.S.; FERNANDES Jr., V.J.; GIOLITO, I.; ZINNER, L.B. Evaluation Of The Relative Acid Strength Of The Cerium And Calcium Exchanged Y Zeolite By TG/DSC Techniques. **Termochim. Acta**, v. 223, p. 129-134, 1993. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THV-44DSP0G-C4&_user=687335&_coverDate=08%2F28%2F1993&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535357161&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=3cbccc4a186c426f8f8b62f87d11cc37&_searchtype=a>. Acesso em 15 nov 2009.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. Synthesis and properties of lanthanide incorporated mesoporous molecular sieves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 218, n. 2, p. 462-467, 1999. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10502378>>. Acesso em: 15 nov 2009.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M., Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, **Termochim. Acta**, v. 363, n. 1-2, p.175-180, 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THV-41N5FC4-P&_user=687335&_coverDate=11%2F27%2F2000&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535364438&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=aa05c2de45883c8254e0d595b5032bcd&_searchtype=a>. Acesso em: 15 nov 2009.

ARAUJO, S. A.; IONASHIRO, M. FERNANDES JR., V. J.; ARAUJO, A. S., Thermogravimetric investigations during the synthesis of silica-based MCM-41, **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 64, n. 2, p. 801-805, 2001. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/vh28g1504425327w/>>. Acesso em: 12 set 2008.

ARAUJO, A. S.; SOUZA, C. D. R.; SOUZA, M. J. B.; FERNANDES Jr., V. J.; PONTES, L. A. M., Acid properties of ammonium exchanged AlMCM-41 with different Si/Al ratio, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 141, p. 467-472, 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B8GYB-4R41SVX-25&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F2002&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535374733&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=62b694aae1cae4bc1ba3756aa55c12c7&_searchtype=a>. Acesso em: 12 set 2008.

ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; PEDROSA, A. M.G.; AQUINO, J. M.F.B.; COUTINHO, A. C.S.L.S. Study of the Adsorption Properties of MCM-41 Molecular Sieves Prepared at Different Synthesis Times. **Adsorption**, v. 11, n. 2, , p. 181–186, 2005. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/7352m2ru5n716774/>>. Acesso 15 out 2009.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity). ASTM D 445**, 2004. Disponível em:

<http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2003/setembro/panp%20255%20-%202003.xml>. Acesso em: 02 set 2010.

ASTM - American Society for Testing and Materials, **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM D664**, 2006.

Disponível em:

<http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2003/setembro/panp%20255%20-%202003.xml>. Acesso em: 02 set 2010.

ASTM - American Society for Testing and Materials, **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. ASTM D 86**, 2006.

Disponível em:

<http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2003/setembro/panp%20255%20-%202003.xml>. Acesso em: 02 set 2010.

ASTM - American Society for Testing and Materials, **Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation. ASTM D 4737**, 2006. Disponível em:

<http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2003/setembro/panp%20255%20-%202003.xml>. Acesso em: 02 set 2010.

ASTM - American Society for Testing and Materials, **Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. ASTM D93**, 2008. Disponível em:

http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2003/setembro/panp%20255%20-%202003.xml>. Acesso em: 02 set 2010.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K **Handbook of Zeolite Science and Technology**, New York, USA: Marcel Dekker, 2003.

BADAMALI, S. K.; SAKTHIVEL, A.; SELVAM, P. Influence of aluminium sources on the synthesis and catalytic activity of mesoporous AlMCM-41 molecular sieves. **Catal. Today**.

v. 63 p. 291-295, 2000. Disponível em: <http://203.199.213.48/239/1/CT_1_SKB.pdf>. Acesso em 25 out 2009.

BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Separation by Fixed-Bed Adsorption of Hexane Isomers in Zeolite BETA Pellets. **Industrial & Engineering Chemistry Research**.

v. 45, n. 12, p. 4316-4328, 2006. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0513954>>. Acesso em: 23 fev 2009.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01145a126>>. Acesso em: 15 ago 2009.

BARROS, J.M.F. **Síntese e caracterização do material nanoestruturado MCM-41 contendo terras raras**. 2005. 127f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)

– Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2005.

BASTOS, F.S.; LIMA, O.A.; FERNANDES, L.D., Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 em Meio Fluorídrico. **Revista Universidade Rural**, v. 21, n.2, p. 13-22, 2002. (Série Ciências Exatas e da Terra). Disponível em: <<http://www.editora.ufrj.br/revistas/exatas/rce/v21n2/2.pdf>> . Acesso em: 24 ago 2008.

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, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, n. 27, p. 10843, 1992. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00053a020>> Acesso em 15 março 2008.

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. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TGM-4VCWG8P-1&_user=687335&_coverDate=04%2F15%2F2009&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535458343&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=48062e050155761eac872eeef948b00b&searchtype=a>. Acesso em: 05 mai 2010.

BIZ, S.; OCCELLI, M. L. Synthesis and characterization of mesostructured materials. **Catalysis, Science and Engineering**, v. 40, n. 3, p. 329-407, 1998. Disponível em: <<http://www.informaworld.com/smpp/312329795-40110531/ftinterface~db=all~content=a747190159?tab=references>>. Acesso em: 09 abr 2008.

BIZ, S.; OCCELLI, M.L.; AUROUX, A.; RAY, G.J. Effects of the nature of the aluminum source on the acidic properties of some mesostructured materials. **Microporous and mesoporous materials**, v. 26, n.1-3, p. 193-213, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH4-3V8T93H-P&_user=687335&_coverDate=12%2F16%2F1998&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535552072&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=96ba28c5e1b8c838405eb1218cbd72bf&searchtype=a>. Acesso em: 10 out 2009.

BORADE R.B.; CLEARFIELD A. Characterization of Acid Sites in Beta and ZSM-20 Zeolites. **J. Phys. Chem.** v. 96 n. 16, p. 6729-6737, 1992. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100195a037>>. Acesso em: 11 nov 2007.

BORADE R.B; CLEARFIELD A. Preparation of aluminum-rich beta zeolite. **Microporous Materials**, v. 5, n. 5, p. 289-297, 1996. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH5-3THMT4Y-B&_user=687335&_coverDate=01%2F31%2F1996&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535561271&_rerunOrigin=g>

[oogle& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335&md5=2ff193ea1f6c79004649fd5d46a10983&searchtype=a](http://www.google.com/acct=C000037878&version=1&urlVersion=0&userid=687335&md5=2ff193ea1f6c79004649fd5d46a10983&searchtype=a)>. Acesso em: 11 nov 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>>. Acesso em: 28 jun 2009.

BUSIO, M.; JANCHEN, J.; VAN HOOFF, J.H.C. Aluminium incorporation in MCM-41 mesoporous molecular sieves. **Microporous Materials**, v. 5, n. 4, p. 211-218, 1995. Disponível em: <<http://www.citeulike.org/user/robertfeldmann/article/6642160>>. Acesso em: 15 set 2008.

CABRAL, R.P.B. **Síntese e Avaliação de NiMo/Beta e NiMo/SAPO-5 no hidrocraqueamento do cumeno com piridina**. 2008. 247f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Programa e Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2008.

CASTRO, C.; CASTIGLIONI, V.B.R.; BALLA, A. A cultura do girassol. **Circular Técnica**, EMBRAPA-CNPSo, n.13, p. 38, 1996. Disponível em: <<http://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/busca.jsp?baseDados=ACERVO&fraseBusca=%22GUEDES,%20L.%22%20em%20AUT>>. Acesso em: 11 fev 2010.

CASTRO, K. K. V. **Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e A1-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo**. 2009. 140f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2009.

CESTEROS, Y.; HALLER, G. L., Several factors affecting AlMCM41 synthesis, **Microp. Mesop. Mat.**, v. 43, n. 2, p. 171-179, 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH4-42JYXG0-4&_user=687335&_coverDate=04%2F30%2F2001&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1537390421&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=1e1d24aa3b2591215deab91d65e4fbc8&_searchtype=a>. Acesso em: 15 abr 2010.

CHAVES, A. T. C. A. **Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*Helianthus annuus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)**. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2008.

CHENG, C. F.; HE, H.; ZHOU, W.; KLINOWSKI, J., Crystal morphology supports the liquid-crystal formation mechanism for the mesoporous molecular-sieve MCM-41, **Chem. Phys. Lett.**, v. 244, n. 1-2, p. 117-120, 1995. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFN-3YCN2V4-18&_user=687335&_coverDate=09%2F29%2F1995&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535824456&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=fc59f492af4e920da5489603eb3ae7a2&_searchtype=a>. Acesso em: 15 out 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. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V24-4VBC5KK-4&_user=687335&_coverDate=05%2F31%2F2009&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535832412&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=0bba2fda9dbd74abff68f6d0a4f438ca&_searchtype=a>. Acesso em: 15 jun 2010.

CIESLA, U; SCHÜTH, F., Ordered mesoporous materials. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 27, v. 2-3, p. 131, 1999. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH4-3VTRM46-1&_user=687335&_coverDate=02%2F28%2F1999&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535838654&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=f5f7b4b4f33b5c96302694ae19c4218c&_searchtype=a>. Acesso em: 17 abr 2008.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Girassol Conjunturas mensais**. Disponível em:

<<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/9819336a8f9c96ab758a0d69e57638d7..pdf>>. Acesso em: Abril 2010.

COSTA, A. A. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores metaloporfínicos suportados em MCM-41**. 2006. 72f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília. DF, 2006.

COSTA, M. J. F. **Síntese e caracterização de materiais nanoporosos para pirólise catalítica de óleos pesados**. 2008. 124f. Dissertação (Mestrado de Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2008.

DAS, D.; TSAI, C.; CHENG, S., Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 mesoporous molecular sieve, **Chem. Commun.**, v. 34, p. 473-474, 1999. Disponível em:

<<http://www.rsc.org/delivery/ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=a809815h&JournalCode=CC>>. Acesso em: 15 set 2009.

DE BOER, J. H.; LIPPENS, B. C.; LINSEN, B. G.; BROEKHOFF, J. C. P.; VAN DEN HEUVEL, A.; OSINGA, T. V., The t -curve of multimolecular N₂-adsorption, **J. Colloid. Interface Sci.**, v. 21, n. 4, p. 405-414, 1966. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4T858CH-6&_user=687335&_coverDate=04%2F30%2F1966&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535855744&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=371a30cb88264d281928fd9d8fb036dc&_searchtype=a>. Acesso em: 06 jun 2009.

LANDGRAF, L **Girassol é alternativa para produção de biocombustível**. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2008/janeiro/3a-semana/girassol-e-alternativa-para-producao-de-biocombustivel/?searchterm=Girassol>>. Acesso em: 02 de dezembro de 2009.

LANDGRAF, L **Em Debate o plantio do girassol no Brasil** Disponível em:
<<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/1999/outubro/bn.2004-11-25.3614877052/?searchterm=Girassol>>. Acesso em: 02 de dezembro de 2009.

FAO. **Crop Water Management. Sunflower** Disponível em:
<<http://www.fao.org/landandwater/aglw/cropwater/sunflower.stm>>. Acesso em: 15 Abr 2010.

FERNÁNDEZ, M.A.C. **Síntesis de zeolita beta : estudio de la substitución isomórfica de Al y Si por Ga, Ge y Ti.** 1992. 181f. Tese de Doutorado –Instituto de Tecnología Química (CSIC – UPV), Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, ES, 1992.

FIROUZI, A.; KUMAR, D.; BULL, L. M.; BESIÉ, T.; SIEGER P.; HUO, Q.; WALKER, S. A.; ZASADZINSKI, J. A.; GLINKA, C.; NICOL, J.; et al. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. **Science**, v.267, n. 5201, p. 1138-1143, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/sci;267/5201/1138>>. Acesso em: 20 jan 2010.

FORTES, I.C.P., BAUGH, P.J. Study of analytical on-line pyrolysis of oils from Macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* m) via GC/MS. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 10, n.6, p. 469-477. 1999. Disponível em:<<http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v10n6/a09v10n6.pdf>>. Acesso em: 21 fev 2010.

FORTES, I.C.P., BAUGH, P.J. Pyrolysis–GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 72, n.1, p.103-111. 2004. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG7-4CFV6FB-1&_user=687335&_coverDate=08%2F31%2F2004&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535894230&_rerunOrigin=scolar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=67ba2160c5edb271ebf0b6a532adb5ba&_searchtype=a>. Acesso em: 21 fev 2010.

FRENHANI, G. N. **Formação de híbridos e compósitos a partir de peneiras moleculares.** 2002. 113f. Dissertação (Mestrado em Química). - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,. Campinas, SP, 2002. Disponível em:
<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/quimica_inorganica.htm>. Acesso em: 22 jun 2008.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** 2006. 120f. Dissertação (Mestrado em Química). - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,. Campinas, SP, 2006. Disponível em:<<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtls000386845.pdf>>. Acesso em: 22 jun 2008.

GARCIA, F.A.C.; SILVA, J.C.M.; MACEDO, JULIO L.; DIAS, JOSÉ A.; DIAS, S.C.L.; FILHO, G.N.R. Synthesis and characterization of CuO/Nb₂O₅/MCM-41 for the catalytic oxidation of diesel soot. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.113, n.1-3, p.562-574, 2008. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH4-4RSHR9K-1&_user=687335&_coverDate=08%2F01%2F2008&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535904022&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=43f92084c4342b23d5d0fd29892f2b90&_searchtype=a>. Acesso 20 ago 2008.

GHESTI, G. F. **Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman**. 2006. 117f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2006.

GONÇALVES, V. L. C. **Acidez de Brønsted de sólidos ácidos: um estudo de correlação linear de energia livre para a troca H/D**. 2006. 122p. Dissertação (Mestrado em Química). – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

GONZALEZ W.A.; NUNES P.P.; FERREIRA M.S.; MARTINS E.P.; REGUERA F.M.; PASTURA N.M.R. Biodiesel a partir de óleos vegetais. **Encontro de Energia no Meio Rural**, v.3, 2003. Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200047&script=ci_arttext. Acesso em: 25 mar. 2010.

GOPAL, S.; YOO, K; SMIRNIOTIS, P. G., Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEAOH as template. **Microp. Mesop. Mat.**, v. 49, n.1-3, p. 149-156, 2001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH4-44B5B05-G&_user=687335&_coverDate=11%2F15%2F2001&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535912907&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=fed2ab8c8671ab49d0b59c4b7a698ece&searchtype=a. Acesso em: 16 abr 2009.

GORTE, R.J. What do we know about the acidity of solid acids?. **Catal. Lett.**, v. 62, n. 1, p. 1-13, 1999. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/h129875056867v0t/>. Acesso em 25 mar 2010.

GÜNDÜZ, G; DIMITROVA, R; YILMAZ, S; DIMITROV, L; SPASSOVA, M. Isomerization of α -pyrine over Beta zeolites synthesized by diferent methods. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 225, n. 1, p. 253-258, 2004. Disponível em: <http://www.eg.mahidol.ac.th/dept/egche/tiche18xx/Oral%20Presentation.pdf>. Acesso em: 29 set 2008.

GUIL, J. M.; GUIL-LÓPEZ, R.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CORMA, A. Determining the topology of zeolites by adsorption microcalorimetry of organic molecules. **Microp. Mesop. Mater.**, v. 22 n. 1-3, p. 269-279, 1998. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH4-3TKS7RH-B&_user=687335&_coverDate=06%2F17%2F1998&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535920875&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=316bfbb2e71f9f0e77d86c2191698475&searchtype=a. Acesso em: 20 mar 2010.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F.R.; **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian:, 2004.

HIGGINS, J.B.; LAPIERRE, R.B.; SCHLENKER, J.L.; ROHRMAN, A.C.; WOOD, J.D.; KERR, G.T.; ROHRBAUGH W.J. The framework topology of zeolites beta. **Zeolites.**, v.8, n. 6, p. 446-452, 1988. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V5G-4FWF9GM-1R&_user=687335&_coverDate=11%2F30%2F1988&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535926419&_rerunOrigin=

[google& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335&md5=ccebe8ce08c00b016d4c2f5fb9c7f853&searchtype=a](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00046a009)>. Acesso em: 25 mar 2010.

HO, S.; CHOU, T.C., The role of anion in the preparation of nickel catalyst detected by TPR and FT-IR spectra, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, n.7, p. 2279-2284, 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00046a009>>. Acesso em: 15 set 2008.

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. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef960029h>>. Acesso em: 20 out 2007.

IDEM R.O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. **Fuel Processing Technology.** v. 51, p. 101-125, 1997. Disponível em: <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=2682663>>. Acesso em: 20 out 2007.

INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y.; KURODA, K. Synthesis and characterization of highly ordered mesoporous material - fsm-16, from a layered polysilicate, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 84, p. 125-132, 1994. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B8GYB-4SMFKNP-1C&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F1994&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535933375&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=2a14f60df015c961302349587d7d80e4&searchtype=a>. Acesso em: 13 maio 2008.

IUPAC - **International Union of Pure and Applied Chemistry.** Disponível em: <<http://www.iupac.org/publications/pac/index.html>>. Acesso em : fev. 2009.

KATIKANENI, S. P. R.; ADJAYE, J. D.; BAKHSHI, N. N. Performance of aluminophosphate molecular sieve catalysts for the production of hydrocarbons from wood derived and vegetable oils. **Energy and Fuels.**, v. 9,n. 6, p. 1065-1078, 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef00054a021>>. Acesso em 10 nov 2007.

KIM, D. S.; CHANG, J.S.; HWANG, J.S.; PARK, S.E.; KIM, J.M. Synthesis of zeolite beta in fluoride media under microwave irradiation. **Microporous and Mesoporous Materials.**, v. 68, n. 1-3, p. 77-82, 2004. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH4-4BK0MNY-2&_user=10&_coverDate=03%2F08%2F2004&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535987970&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=0b44759fff4c33084966fc5c3cf35cb3&searchtype=a>. Acesso em: 15 maio 2008.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992. Disponível em: <<http://134.243.5.70/ASSETS/87CB6FBC90C84546BA13660DB519F346/200207j5.pdf>> Acesso 27 mar 2008.

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. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TF5-4XK459S-1&_user=687335&_coverDate=01%2F15%2F2010&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1537411755&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=144faab752ef661144d8054ceb6c0d10&searchtype=a>. Acesso em: 18 jul 2010.

KUMAR, D.; JANICKE, M.; STUCKY, G.; CHMELKA, B.F. Aluminium incorporation in LI, X. et al. Effects of large pore zeolite additions in the catalytic pyrolysis catalyst on the light olefins production. **Catalysis Today**., v. 125, n. 2, p. 270–277. 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TF5-4XK459S-1&_user=10&_coverDate=01%2F15%2F2010&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535991801&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&_md5=0671228042da8c04f82fbef1f9889aca&searchtype=a>. Acesso 30 ago 2009.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 987-996, 2004. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/JAAP.pdf>>. Acesso em: 23 ago 2007.

LOIHA S, PRAYOONPOKARACH S, SONGSIRIRITTHIGUN P, WITTAYAKUN J. Synthesis of beta zeolite with pretreated rice husk silica and its transformation to ZSM-12. **Materials Chemistry and Physics**., v. 115, n. 2-3, p. 637-640. 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX4-4VPV8JF-1&_user=10&_coverDate=06%2F15%2F2009&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1535995669&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&_md5=a6e16f5cdfcf0c525edf9ea10f3d7c28&searchtype=a>. Acesso em: 25 nov 2009.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quim. Nova**, v. 24, n. 6, p.885-892, 2001. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2001/vol24n6/26.pdf>>. Acesso em: 15 mar 2008.

LUZ JUNIOR, G.E.. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15**. 2010. 114 f Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2010.

MACEDO, J.L. **Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise.**, 2007. 144 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF. 2007.

MAHER, K.D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, n.12, p. 2351-2368, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V24-4MJC2C-3&_user=10&_coverDate=09%2F30%2F2007&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536004946&_rerunOrigin=google>

& acct=C000050221& version=1& urlVersion=0& userid=10&md5=5f0e171b4514d6707311ac88773e6636&searchtype=a>. Acesso em: 15 abr 2009.

MELERO, J.A.; IGLESIAS, J.; MORALES, G. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. **Green Chem.**, v. 11, p. 1285–1308, 2009. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticlePDF/2009/GC/B902086A/2009-07-06>>. Acesso em 19 abr 2010.

MELO, R. A. A. **Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41**. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 2000.

MIES, M.J.M.; REBROV, E.V.; JANSEN, J.C.; DE CROON, M.H.J.M.; SCHOUTEN, J.C. Method for the in situ preparation of a single layer of zeolite Beta crystals on a molybdenum substrate for microreactor applications. **Journal of Catalysis**. v. 247, p. 328–338, 2007. Disponível em: <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=18683530>>. Acesso em: 20 jul 2009.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Programa Brasileiro de Biocombustíveis Rede Brasileira de Biodiesel**. Brasília, 19 p, 2002. Disponível em: <<http://dabdoub-labs.com.br/pdf/probiodiesel.pdf>>. Acesso em: 11 mar 2010.

NEWSAM, J.M.; TREACY, M.M.J.; KOETSIER W.T.; DE GRUYTER, C.B. Structural characterization of zeolite beta. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v.420, n.1859, p.375-405, 1988. Disponível em: <<http://www.jstor.org/pss/2398438>>. Acesso em: 12 jul 2008.

OOI, Y.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A.R.; BHATIA, S. Synthesis of composite material MCM-41/Beta and its catalytic performance in waste used palm oil cracking. **Applied Catalysis A: General**, v. 274, n.1-2, p. 15-23, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TF5-4CNJ9VC-2&_user=687335&_coverDate=10%2F28%2F2004&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536020657&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=fddad3f564ac27d376c852dd95df20d4&searchtype=a>. Acesso em: 12 jul 2009.

P.A.Z. SUAREZ, S.M.P. MENEGHETTI, M.R. MENEGHETTI AND C.R. WOLF. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos Químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300028>. Acesso em: 07 abr 2008.

PEÑA, M. L.; KAN, Q.; CORMA, A.; REY, F. Synthesis of Cubic Mesoporous MCM-48 Materials from the System SiO₂: CTAOH/Br:H₂O. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 44-45, p. 9-16, 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH4-438CCX0-4&_user=687335&_coverDate=04%2F06%2F2001&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536026549&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=4cb26ff00ff6d07aa70a945f1d0f8807&searchtype=a>. Acesso em: 02 ago 2010.

PEREZ-PARIENTE J, MARTENS JA, JACOBS PA. Factors affecting the synthesis efficiency of beta zeolite from aluminosilicate gels containing alkali and tetraethylammonium ions. **Zeolites**, v. 8, n. 1, p. 46-53, 1988. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V5G-4FN1KBN-9&_user=687335&_coverDate=01%2F31%2F1988&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536027628&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=87b1470ecc1e419585de5beb3188a6ad&searchtype=a> Acesso em: 12 ago 2010.

PERGHER, S. B. C. ; OLIVEIRA, L. C. A. ; SMANIOTTO, A. ; PETKOWICZ, D. I. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Quim. Nova**, v. 28, n. 5, p. 751-755, 2005. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000500003&script=sci_arttext>. Acesso em: 17 set 2008.

POUSA, G.P.A.G.; SANTOS, A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n.11, p. 5393-5398, 2007. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V2W-4P5RM4C-1&_user=687335&_coverDate=11%2F30%2F2007&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536029942&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=b1f1babdaad7115107104933c7f39a11&searchtype=a> Acesso em: 29 ago 2008.

PRADO, C. M. R.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils.

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 86, n. 13, p. 338-347, 2009. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V2P-47C8P6M-2&_user=687335&_coverDate=08%2F31%2F2003&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536034410&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=7f9d220a068641341ab5057c15de3e54&searchtype=a>. Acesso em: 17 abr 2010.

QUIRINO, R. L. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento o óleo de soja**. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química). – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2006.

QUIRINO, R.L., TAVARES, A.P., PERES, A.C., RUBIM, J.C., SUAREZ, P.A.Z., Studying the influence of alumina catalysts doped with tin and zinc oxides in the soybean oil pyrolysis reaction. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 86, n. 2, p. 167-172. 2009. Disponível em:

<<http://www.springerlink.com/content/d578843332205033/>>. Acesso em: 10 jan 2010.

RAMOS, L.P; KUCEK, K.T.; DOMINGOS, A.K.; WILHELM, H.M . Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, . p. 28-37, 2003. Disponível em:

<<http://www.resol.com.br/textos/Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 05 jun 2006.

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, DF, 2006.

RIBEIRO, J. L. **A vez do girassol**. 2004. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2001/artigo.2004-12-07.2556958776/>>. Acesso em: 02 de dezembro de 2009.

RODRIGUES, J. P. **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico do óleo de soja em regime contínuo**. 2007. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.

SADRAMELI, S. M.; GREEN, A. E. S.; SEAMES, W. Modeling representations canola oil catalytic cracking for the production of renewable aromatic hydrocarbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 1, p. 1-7, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG7-4S1C866-2&_user=687335&_coverDate=09%2F30%2F2009&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536042093&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=4f731d6dfef9cdc557c530cd8c409e06&_searchtype=a>. Acesso em: 04 jun 2010.

SANTOS, F. R.; FERREIRA, J. C. N.; COSTA, S. R. R. Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas. **Química Nova**, v.21, n. 5, p. 560-563, 1998. Disponível em:<<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n5/2924.pdf>>. Acesso em: 17 nov 2007.

SANTOS, T.S.M. **Síntese de materiais híbridos micro e mesoporosos MCM-41/ZSM-5 para reforma catalítica do n-octano**. 2004. 125f. Tese (Doutorado em Química). – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2004. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha58701.htm>> Acesso em: 26 de out 2008

SANTOS, A. L. F. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal**. 2007. 73f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da Estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. 2010. 183 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, Natal, 2010.

SANTOS, A.L.F.; MARTINS, D.U.; IHA, O.K.; RIBEIRO, R.A.M.; QUIRINO, R.L.; SUAREZ, P.A.Z. Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 6157–6162, 2010. Disponível em :<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V24-4YMXXTF-6&_user=687335&_coverDate=08%2F31%2F2010&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536049296&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=26cff5817054f8200cd38fed7b2e678b&_searchtype=a>. Acesso em: 10 jun 2010.

SAYARI, A., Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 102, p. 1-46, 1996. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B8GYB-4P188WR-3&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F1996&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536048654&_rerunOrigin=go>

[ogle& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335&md5=b52f39fc50f30c687f67c6f7f0c6fdd0&searchtype=a](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef980012u)>. Acesso em: 10 out 2008.

SCHWAB, A.W., DYKSTRA, G.J., SELKE, E., SORENSON, S.C., PRYDE, E.H., Catalytic conversion of used oil to hydrocarbon fuels in a fractionating pyrolysis reactor. **Energy & Fuels.**, v. 12, n. 6, p. 1148-1152, 1998. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef980012u>>. Acesso em: 10 out 2008.

SELVAM, P.; BADAMALI, S. K.; SAKTHIVEL, A. Influence of aluminium sources on the synthesis and catalytic activity of mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves. **Catalysis Today.** v. 63, p. 291-295, 2000. Disponível em: <http://203.199.213.48/239/1/CT_1_SKB.pdf>. Acesso em: 27 jul 2009.

SERRANO, D.P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J.M.; RODRÍGUEZ, J. Influence of nanocrystalline HZSM-5 external surface on the catalytic cracking of polyolefins **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 74, n. 1-2, p. 353-360, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG7-4FWKC1Y-1&_user=687335&_coverDate=08%2F31%2F2005&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536054884&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=3d5b41eaa30003f446098b04064163ad&searchtype=a>. Acesso em: 21 mar 2010.

SHARMA R. K.; BAKHSHI N. N. Catalytic Upgrading of Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels**, v. 7, n. 2, p. 306-314. 1993. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef00038a022>> Acesso em: 12 set 2008.

SILVA, A. O. S. **Síntese, caracterização e propriedades catalíticas de aluminofosfatos contendo nióbio**. 1999. 120f. Dissertação (Mestrado em 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, RN, 1999.

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. 229 f. Tese (Doutorado em 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, RN. 2004.

SOUZA, C. D. R. **Síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica do Al-MCM-41 no craqueamento do n-heptano**. 2001. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2001a.

SOUZA, M. J. B. **Beneficiamento da Fração C5+ do Pólo de Guamaré à Partir de Reações de Craqueamento Catalítico Sobre Zeólitas Ácidas**. 2001. 164f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2001b.

SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J.M.F.B.; FERNANDES Jr., V. J.; ARAUJO, A. S; Kinetic study of template removal of MCM-41 nanostructured material. **Journal of**

Thermal Analysis and Calorimetry, v. 75, n. 2, p. 693–698, 2004. Disponível em:
<<http://www.springerlink.com/content/x8773u0641334x78/>>. Acesso em: 14 ago 2008.

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. 224f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2005.

STOCKER, M.; OYE, G.; SJOBLUM, J., Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. **Adv. Colloid. Interfaces science**, v. 89-90, p. 439-466, 2001. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V5F-423HJVT-S&_user=687335&_coverDate=01%2F29%2F2001&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536744270&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=50a301e973cc2d19c85127d358c4fc40&_searchtype=a>. Acesso em: 15 ago 2008.

SUAREZ, P.A.Z; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Quím. Nova**, v. 32, n.3, p.68-775, 2009. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000300020&script=sci_arttext>. Acesso em: 22 ago 2009.

TAVARES, M. L. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Cinética do biodiesel de girassol e das misturas B5, B10, B15, B20, B25 e B50. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BODIESEL, 1., 2006, Brasília. **Anais...** Brasília: [s.n], 2006.. v.2, p.196-200. Disponível em:
<<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Armazenamento/CineticaBiodiesel7.pdf>>. Acesso em: 31 abr. 2010.

TERRES-ROJAS, E.; DOMINGOS, J. M.; LEYVA, M. A.; SALAS, R.P. In Synthesis of Porous Materials: **Zeolites Clays and Nanostructures**. OCCELLI, M.; KESSLER, New York, Marcel Dekker, p.567. 1997.

TIELEN, M.; GEELLEN, M.; JACOBS, P. A. Isomorphic substitution in zeolites: Its potential catalytic implications, **Acta Physical Chemistry**, v. 31, p. 1-18, 1985. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6X18-4FPDR73-7&_user=687335&_coverDate=04%2F30%2F2005&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1537458866&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=9b68540e3866a1e5d34cd7b6ba5992c6&_searchtype=a>. Acesso em 17 mar 2010.

TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. **Fuel Processing Technology**. v. 85, n. 11, p. 1283-1300, 2004. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG3-4BBVW19-1&_user=687335&_coverDate=08%2F15%2F2004&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536769747&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=c31cc416e4f7272222bde0045c2f2e51&_searchtype=a>. Acesso em: 05 abr 2008.

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. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG3-48HXXSV-1&user=687335&coverDate=11%2F15%2F2003&rdoc=1&fmt=high&orig=search&origin=search&sort=d&docanchor=&view=c&searchStrId=1536778190&rerunOrigin=google&acct=C000037878&version=1&urlVersion=0&userid=687335&md5=6a88edd88bf9f72aa63ab8098c3b4820&searchtype=a>. Acesso em: 21 ago 2008.

USDA - **Part D. Section 3: Fatty Acids and Cholesterol**. Disponível em:

<<http://www.cnpp.usda.gov/Publications/DietaryGuidelines/2010/DGAC/Report/D-3-FattyAcidsCholesterol.pdf#xml=http://65.216.150.153/txis/search/pdfhi.txt?query=sunflower&pr=CNPP&prox=page&rorder=500&rprox=500&rdfreq=500&rwfreq=500&rlead=500&rdepth=0&sufs=2&order=r&cq=&id=4cc8b2ae7>>. Acesso em: Abril 2010.

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- 59, 1994. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B8GYB-4SMFKNP-12&user=687335&coverDate=12%2F31%2F1994&rdoc=1&fmt=high&orig=search&origin=search&sort=d&docanchor=&view=c&searchStrId=1536797768&rerunOrigin=google&acct=C000037878&version=1&urlVersion=0&userid=687335&md5=98cfee794ca53c640146345a38064bdc&searchtype=a>. Acesso em: 18 jun 2010.

VARTULI, J. C.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; McCULLEN, S. B.; BECK, J. S.; SCHMITT, K. D.; LEONOWICZ, M. E.; LUTNER, J. D.; SHEPPARD, E. W. Symposium on catalytic inorganic membranes in hydrotreating catalysts. **American Chemical Society Meeting in Anaheim. C. A.**, v. 40, n. 1, p. 129-144, 1995. Disponível em:

<<http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/fall2003.pdf>>. Acesso em: 20 set 2009.

VAUDRY, F.; DI RENZO, F.; ESPIAU, P.; FAJULA, F. Aluminum-rich zeolite beta, **Zeolites**, v. 19, n. 4, p. 253-258, 1997. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V5G-3SFVCGB-5&user=687335&coverDate=10%2F31%2F1997&rdoc=1&fmt=high&orig=search&origin=search&sort=d&docanchor=&view=c&searchStrId=1536802007&rerunOrigin=google&acct=C000037878&version=1&urlVersion=0&userid=687335&md5=a123c1465af04bda96b73d64805c1511&searchtype=a>. Acesso em: 28 set 2008.

VONGHIA, E.; BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. **Energy and Fuels**, v. 9, n. 6, p. 1090-1096, 1995. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef00054a024>>. Acesso em: 21 out 2009.

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

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THV-44D4SSS-1R&user=687335&coverDate=01%2F03%2F1992&rdoc=1&fmt=high&orig=search&origin=search&sort=d&docanchor=&view=c&searchStrId=1536811410&rerunOrigin=

[google& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335&md5=8e0452c5967736cf71eae3cbfe020453&searchtype=a](http://www.google.com/search?acct=C000037878&version=1&urlVersion=0&userid=687335&md5=8e0452c5967736cf71eae3cbfe020453&searchtype=a)>. Acesso em: 14 ago 2008.

VYAZOVKIN, S.; WRIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, **Thermochim. Acta**, v. 340-341, p. 53-68, 1999. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THV-3Y3Y0CD-6&_user=687335&_coverDate=12%2F14%2F1999&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536814490&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=0e7c8c11277f3c1408384333c7252537&searchtype=a>. Acesso em: 14 ago 2008.

WARD, J. W. The nature of active sites on zeolites: VI. The influence of calcination temperature on the structural hydroxyl groups and acidity of stabilized hydrogen Y zeolite, **Journal of Catalysis**, v. 11, n. 3, p. 251-258, 1981. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHJ-4CFV5XW-3F&_user=687335&_coverDate=07%2F31%2F1968&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536816723&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=ed7d3d4e2a32c62108be164039e238a6&searchtype=a>. Acesso em: 02 jul 2010

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. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG7-404RNRG-3&_user=687335&_coverDate=02%2F28%2F1995&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536823150&_rerunOrigin=scolar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=02136b52be2c9e02bfd41ef1eafee17&searchtype=a>. Acesso em: 15 jul 2010.

ZHAO, Y. X.; BAMWENDA, G. R.; GROTEN, W. A.; WOJCIECHOWSKI, B. W. The chain mechanism in catalytic cracking: the kinetics of 2-methylpentane cracking. **Journal of Catalysis**, v. 140, n. 1, p. 243-161, 1993. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHJ-45P14D7-72&_user=687335&_coverDate=03%2F31%2F1993&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1536825262&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=9b746fbaf35a6848962a47c5d49974b&searchtype=a>. Acesso em: 23 abr 2010.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. **Industry Engineering Chemistry**, v. 35, n. 7, p. 2075- 2090, 1996. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie950702a>>. Acesso em: 23 abr 2010.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)