



DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DE ÁCIDO OLEICO EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM ALUMINA

Christian Danny López Carrión

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Rio de Janeiro
Maio de 2015

DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DE ÁCIDO OLEICO EMPREGANDO CARBETO DE
MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM ALUMINA

Christian Danny López Carrión

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof^a. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

Prof. Arnaldo da Costa Faro Jr., D.Sc.

Prof. Pedro Augusto Arroyo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2015

Carrión, Christian Danny López

Desoxigenação catalítica de ácido oleico empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina/ Christian Danny López Carrión. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIX, 104 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 97 – 102.

1. Desoxigenação catalítica 2. Ácido oleico 3. Carbeto de molibdênio. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Só podemos ter certeza absoluta das coisas que não compreendemos”

(Eric Hoffer)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo amor incondicional, conselhos e esforços para o apoio pessoal e educacional, e aos meus irmãos, que mesmo a distancia, sempre participaram desta trajetória.

À minha noiva pela compreensão, amor, apoio, paciência e incentivo irrestrito e fundamental durante este tempo. Amo você!

Ao professor Víctor Luis dos Santos Teixeira da Silva, pela orientação extremamente competente, pelo apoio e motivação contínuos. Muito obrigado por estes dois anos de intenso aprendizado, pela confiança e amizade.

À professora Cristiane Assumpção Henriques pela colaboração, atenção e sugestões que foram importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Leandro pela sua paciência, suporte, e prestatividade no desenvolvimento deste trabalho, pela amizade e momentos de descontração.

Aos funcionários, pesquisadores e alunos do NUCAT, particularmente à Dora, Macarrão, Estevão, que direta ou indiretamente sempre estiveram presentes nesta etapa desde o início.

Aos demais professores e funcionários do PEQ da COPPE pela amizade, dedicação e apoio, para poder concretizar aqui mais um sonho.

Aos amigos da turma do PEQ de 2013, pelo companheirismo nos momentos mais difíceis durante os períodos das disciplinas, dentre eles, Gobério, Mauricio, Rayssa, Leonardo, Jimena, Héctor, Mariana, Elisa, Jámille, Loyane e Felipe.

Por fim, à SENESCYT do Governo da República do Equador pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DE ÁCIDO OLEICO EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM ALUMINA

Christian Danny López Carrión

Maio/2015

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Programa: Engenharia Química

O objetivo deste trabalho foi comparar o desempenho do α - $\text{MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reação de desoxigenação do ácido oleico em atmosferas de reação diferentes (H_2 e N_2). Os catalisadores foram sintetizados *in situ* empregando-se a metodologia de carburação a temperatura programada (TPC) de uma amostra 26 % (m/m) $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparada por impregnação ao ponto úmido. As técnicas de caracterização empregadas (fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX), fisissorção de N_2 , quimissorção de CO e dessorção de CO a temperatura programada (TPD de CO)) permitiram determinar o teor real de molibdênio, indicar a elevada dispersão das partículas de carbeto no suporte, quantificar o número de sítios ativos disponíveis, além de constatar a não existência de sítios de distintos tipos. Na conversão de ácido oleico por hidredesoxigenação, quando os catalisadores foram comparados nas mesmas condições reacionais ($T = 240 - 320\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 30\text{ bar}$; $\text{WHSV} = 10\text{ h}^{-1}$) o desempenho do α - $\text{MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi superior ao β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e foi demonstrado que a temperaturas mais elevadas o hidrocarboneto $n\text{-C}_{18}$ foi o produto principal, sendo formado a partir de aldeídos e álcoois. Já na conversão do ácido oleico em atmosfera inerte (N_2), concluiu-se que o desempenho do α - $\text{MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi superior ao β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e que a temperaturas mais elevadas o hidrocarboneto 8-heptadeceno foi o produto principal, sendo formado a partir de descarbonilação.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CATALYTIC DEOXYGENATION OF OLEIC ACID USING ALUMINA-SUPPORTED
MOLYBDENUM CARBIDE

Christian Danny López Carrión

May/2015

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Department: Chemical Engineering

The objective of this work was to compare the performance of α - $\text{MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ on the deoxygenation reaction in different reaction atmospheres (H_2 and N_2). The catalysts were synthesized *in situ* by means of Temperature Programmed Carburization (TPC) of a 26 % (w/w) $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample prepared by the incipient wetness impregnation. Characterization was performed using several techniques such as X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD), N_2 physisorption, CO chemisorption and Temperature Programmed Desorption of CO (CO TPD). By using these techniques it was possible to determine the real concentration of molybdenum, to suggest the high dispersion of carbide particles in the support, quantify the number of active sites available, and verify the existence of different types of active sites. In the conversion of oleic acid by hydrodeoxygenation, when the catalysts were compared under the same reaction conditions ($T = 240 - 320\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 30\text{ bar}$; $\text{WHSV} = 10\text{ h}^{-1}$), the performance of α - $\text{MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was better than that of β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Also, it was shown that at higher temperatures the $n\text{-C}_{18}$ hydrocarbon was the main product being formed from aldehydes and alcohols. On the other hand, the conversion of oleic acid under inert atmosphere (N_2), showed that the performance of α - $\text{MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was better than that of β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and at higher temperatures the 8-heptadecene hydrocarbon was the main product, being formed from decarbonylation.

ÍNDICE

| | |
|---|----------|
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| <i>Introdução</i> | 1 |
| CAPÍTULO 2 | 5 |
| <i>Revisão Bibliográfica</i> | 5 |
| 2.1. Carbetos de metais de transição | 5 |
| 2.1.1 Definição e propriedades gerais | 5 |
| 2.1.2 Síntese de carbetos | 8 |
| 2.2. Óleos e gorduras naturais como biocombustíveis | 14 |
| 2.2.1 Ácidos graxos | 15 |
| 2.2.2 Triacilglicerídeos | 17 |
| 2.2.3 Óleos e gorduras | 18 |
| 2.2.4 Disponibilidade, mercado e demanda | 20 |
| 2.2.5 Óleos vegetais como combustíveis | 21 |
| 2.3. Conversão de óleos vegetais em combustíveis | 22 |
| 2.3.1 Craqueamento térmico (pirólise) | 22 |
| 2.3.2 Transesterificação | 23 |
| 2.4. Desoxigenação catalítica | 24 |
| 2.4.1 Desoxigenação catalítica em atmosfera de H ₂ | 27 |
| 2.4.1.1 <i>Condições de reação e catalisadores</i> | 27 |
| 2.4.1.2 <i>Carbetos de metais de transição como catalisadores</i> | 32 |
| 2.4.2 Desoxigenação catalítica em atmosfera inerte | 35 |
| 2.4.2.1 <i>Condições de reação e catalisadores</i> | 36 |
| 2.4.2.2 <i>Carbetos de metais de transição como catalisadores</i> | 43 |

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 3 | 44 |
| <i>Materiais e Métodos</i> | 44 |
| 3.1 Materiais utilizados..... | 44 |
| 3.1.1 Gases | 44 |
| 3.1.2 Reagentes..... | 44 |
| 3.2 Metodologia experimental | 45 |
| 3.2.1 Unidade experimental para síntese e caracterização dos catalisadores..... | 45 |
| 3.2.2 Síntese do precursor de carbetos | 46 |
| 3.2.3 Síntese do β -Mo ₂ C suportado em γ -Al ₂ O ₃ | 47 |
| 3.2.4 Síntese do α -MoC _{1-x} suportado em γ -Al ₂ O ₃ | 48 |
| 3.2.5 Caracterização do precursor e dos catalisadores..... | 50 |
| 3.2.5.1 Fluorescência de Raios X (FRX) | 50 |
| 3.2.5.2 Difratometria de Raios X (DRX)..... | 50 |
| 3.2.5.3 Fisissorção de N ₂ | 51 |
| 3.2.5.4 Quimissorção de CO | 53 |
| 3.2.5.5 Dessorção de CO a temperatura programada (TPD de CO) | 55 |
| 3.2.6 Avaliação catalítica | 55 |
| 3.2.6.1 Unidade experimental para avaliação catalítica..... | 55 |
| 3.2.6.2 Reações de desoxigenação do ácido oleico..... | 58 |
| 3.2.6.3 Análises cromatográficas | 60 |
| 3.2.6.4 Energia de ativação aparente..... | 62 |
| CAPÍTULO 4 | 64 |
| <i>Resultados e discussão</i> | 64 |
| 4.1 Precursor de carbetos de molibdênio..... | 64 |
| 4.1.1 Caracterização do precursor | 64 |
| 4.1.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX) | 64 |

| | | |
|---------------------------------|---|------------|
| 4.1.1.2 | <i>Fisissorção de N₂</i> | 65 |
| 4.1.1.3 | <i>Difratometria de Raios X (DRX)</i> | 65 |
| 4.2 | Síntese dos carbetos..... | 67 |
| 4.2.1 | Síntese do β -Mo ₂ C suportado em γ -Al ₂ O ₃ | 67 |
| 4.2.2 | Síntese do α -MoC _{1-x} suportado em γ -Al ₂ O ₃ | 68 |
| 4.2.3 | Caracterização dos carbetos..... | 70 |
| 4.2.3.1 | <i>Difratometria de raios X (DRX)</i> | 70 |
| 4.2.3.2 | <i>Fisissorção de N₂</i> | 71 |
| 4.2.3.3 | <i>Quimissorção de CO</i> | 72 |
| 4.2.3.4 | <i>Dessorção de CO a temperatura programada (TPD de CO)</i> | 73 |
| 4.3 | Testes catalíticos com ácido oleico (AO)..... | 75 |
| 4.3.1 | Avaliação dos catalisadores em atmosfera de H ₂ | 75 |
| 4.3.2 | Distribuição dos produtos da reação de desoxigenação de AO em atmosfera de H ₂ | 80 |
| 4.3.3 | Avaliação dos catalisadores em atmosfera inerte..... | 85 |
| 4.3.4 | Distribuição dos produtos da reação de desoxigenação de AO em atmosfera inerte | 89 |
| CAPÍTULO 5 | | 95 |
| <i>Conclusões</i> | | 95 |
| CAPÍTULO 6 | | 97 |
| <i>Referências</i> | | 97 |
| APÊNDICE A | | 103 |
| <i>Análises Cromatográficas</i> | | 103 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – Estruturas cristalinas comumente adotadas pelos carbetos de metais de transição:(a) <i>fcc</i> (b) <i>ccc</i> (c) <i>hcp</i> (d) <i>hex</i> (● átomo metálico ○ átomo carbono) (OYAMA, 1992). | 6 |
| Figura 2.2 – Representação esquemática da contração da banda <i>d</i> quanto da formação de um composto intersticial. A contração possibilita um alto grau de preenchimento da banda mesmo com um pequeno número de elétrons (WILLIAMS, 1983). | 8 |
| Figura 2.3 – Perfis de: (a) carburação do MoO ₃ a temperatura programada usando 20 % (v/v) CH ₄ /H ₂ (b) redução do MoO ₃ usando H ₂ (adaptado de LEE <i>et al.</i> , 1987)..... | 10 |
| Figura 2.4 – Difratogramas do estudo da evolução cristalográfica durante TPC do ácido molíbdico em corrente de 10 % (v/v) CH ₄ /H ₂ . A temperatura final foi mantida por 1 h para obtenção dos difratogramas a 650 e 700 °C (adaptado de CHOI <i>et al.</i> , 2000). | 12 |
| Figura 2.5 – Esquema da mudança de fases do molibdênio durante o TPC (adaptado de HANIF <i>et al.</i> , 2002). | 12 |
| Figura 2.6 – Padrão do DRX <i>in situ</i> do material obtido após redução de MoO ₃ por H ₂ a 350 °C por 24 h (adaptado de BOUCHY <i>et al.</i> , 2000)..... | 14 |
| Figura 2.7 – Representação esquemática da estrutura dos ácidos graxos: (A) Ácido esteárico (saturado) (B) Ácido oleico com uma ligação dupla (sombreada em rosa) (adaptado de NELSON e COX, 2002)..... | 17 |
| Figura 2.8 – Representação esquemática da estrutura de um triacilglicerídeo constituído por três ácidos graxos iguais. | 18 |
| Figura 2.9 – Principais processos de conversão de óleos vegetais/gorduras (adaptado de SMITH <i>et al.</i> , 2009). | 22 |
| Figura 2.10 – Reação de transesterificação para produção de ésteres alquílicos (biodiesel) a partir de triacilglicerídeos, formando como co-produto glicerol (SOUSA, 2013)..... | 23 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.11 – Reações de desoxigenação catalítica possíveis de acontecer nos ácidos graxos (adaptado de GOSSELINK <i>et al.</i> , 2013)..... | 26 |
| Figura 2.12 – Reações de metanação a partir do CO ₂ (A), metanação a partir do CO (B) e reversa de deslocamento gás – água (C), possíveis de ocorrer com os produtos CO e CO ₂ formados durante as etapas de descarbonilação e descarboxilação dos ácidos graxos (SNÁRE <i>et al.</i> 2009). | 29 |
| Figura 2.13 – Esquema da rota reacional para a conversão de triacilglicerídeos a <i>n</i> -alcanos (adaptado de HUBER <i>et al.</i> , 2007). | 30 |
| Figura 2.14 – Variação de pressão na conversão do ácido oleico (AO) em função da variação de temperatura. Condições: WHSV= 10 h ⁻¹ ; carga 5 % AO/ <i>n</i> -C ₁₆ (SOUSA, 2013)..... | 34 |
| Figura 2.15 – Rota de reação proposta para a transformação do ácido oleico empregando β-Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ (SOUSA, 2013). | 35 |
| Figura 2.16 – Desoxigenação de ácido esteárico puro. Condições: T = 360 °C; P = 10 bar (primeiro argônio e após 5 % H ₂ /argônio) (adaptado de LESTARI <i>et al.</i> , 2009). | 39 |
| Figura 2.17 – Rota de reação da desoxigenação de ácido oleico em atmosfera inerte (adaptado de SNÁRE <i>et al.</i> , 2008). | 40 |
| Figura 3.1 – Unidade experimental utilizada para as sínteses e caracterização <i>in situ</i> dos catalisadores (adaptado de SOUSA, 2013). | 45 |
| Figura 3.2 – Representação esquemática da síntese do β-Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ | 48 |
| Figura 3.3 – Representação esquemática da síntese do α-MoC _{1-x} /γ-Al ₂ O ₃ | 49 |
| Figura 3.4 – Perfil do íon m/z = 28 (N ₂) durante uma análise típica para determinação do valor da área específica, em que podem ser observados os picos de calibração, adsorção e dessorção de N ₂ | 52 |
| Figura 3.5 – Sinal típico do íon m/z = 28 (CO) obtido durante a quimissorção de CO por pulsos..... | 54 |
| Figura 3.6 – Unidade experimental utilizada para a avaliação catalítica (adaptado do Manual Microactivity Reference – PID Eng&Tech, 2007). | 56 |

α -MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃ e β-Mo₂C/γ-Al₂O₃. Condições: T = 240, 260, 280 e 300 °C; P= 30 bar; WHSV = 10 h⁻¹; carga 5 % (m/m) AO/n-C₁₆. 79

Figura 4.11 – Distribuição dos produtos líquidos em função da variação de temperatura na hidrodessoxigenação de ácido oleico utilizando: a) α -MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃; b) β-Mo₂C/γ-Al₂O₃; c) (H_xMo_yO_z + MoO₂)/γ-Al₂O₃ e d) 26 % MoO₃/γ-Al₂O₃. 81

Figura 4.11 – Distribuição dos produtos líquidos em função da variação de temperatura na hidrodessoxigenação de ácido oleico utilizando: a) α -MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃; b) β-Mo₂C/γ-Al₂O₃; c) (H_xMo_yO_z + MoO₂)/γ-Al₂O₃ e d) 26 % MoO₃/γ-Al₂O₃. 82

Figura 4.12 – Distribuição dos produtos líquidos na hidrodessoxigenação de ácido oleico na temperatura de 320 °C para: α -MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃ e β-Mo₂C/γ-Al₂O₃. 83

Figura 4.13 – Conversão do ácido oleico em função da temperatura para a reação em atmosfera inerte catalisada por: β-Mo₂C/γ-Al₂O₃, α -MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃, 26 % MoO₃/γ-Al₂O₃, (H_xMo_yO_z + MoO₂)/γ-Al₂O₃ e SiC. 86

Figura 4.14 – Dependência linear de ln [-ln(1-X_A)] em função de 1/T para a reação de pseudo-primeira ordem da DO de ácido oleico em atmosfera inerte, para os catalisadores α -MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃ e β-Mo₂C/γ-Al₂O₃. Condições: T = 260, 280, 300 e 320 °C; P = 30 bar; WHSV = 10 h⁻¹; carga 5 % (m/m) AO/n-C₁₆. 88

Figura 4.15 – Distribuição dos produtos líquidos em função da variação de temperatura na desoxigenação de ácido oleico em atmosfera de N₂ utilizando: a) α -MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃ e b) β-Mo₂C/γ-Al₂O₃. 90

Figura 4.16 – Distribuição dos produtos na fase gasosa em função da variação de temperatura na desoxigenação de ácido oleico em atmosfera de N₂ utilizando: a) α -MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃ e b) β-Mo₂C/γ-Al₂O₃. 91

Figura 4.17 – Etapa primária na transformação de ácido oleico em atmosfera inerte empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina 92

Figura 4.18 – Rota de reação proposta para a transformação do ácido oleico em atmosfera inerte empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina. 92

Figura 4.19 – Conversão do ácido oleico na reação de desoxigenação em atmosfera inerte em função do tempo para: a) α -MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃ e b) β-Mo₂C/γ-Al₂O₃. 94

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1 – Variação das estruturas cristalinas na Tabela Periódica..... | 6 |
| Tabela 2.2 – Distâncias metal-metal (pm) em diversos compostos. | 7 |
| Tabela 2.3 – Propriedades físicas dos ácidos graxos mais comuns presentes em óleos e gorduras naturais (SNÅRE <i>et al.</i> , 2009)..... | 16 |
| Tabela 2.4 – Composições típicas dos ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais e gorduras de origem animal (VELDSINK <i>et al.</i> , 1997; SNÅRE <i>et al.</i> , 2009). | 19 |
| Tabela 2.5 – Valores de conversão obtidos durante a reação de HDO do óleo de girassol utilizando β -Mo ₂ C mássico, β -Mo ₂ C/SiO ₂ , β -Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃ , β -Mo ₂ C/HZSM-5. Condições: T = 360 °C; P = 50 bar; WHSV = 5h ⁻¹ (SOUSA, 2009)..... | 32 |
| Tabela 4.1 – Teor de MoO ₃ do precursor dos catalisadores β -Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃ e α -MoC _{1-x} / γ -Al ₂ O ₃ determinado por FRX..... | 64 |
| Tabela 4.2 – Área específica da γ -Al ₂ O ₃ e do precursor 26 % MoO ₃ / γ -Al ₂ O ₃ | 65 |
| Tabela 4.3 – Valores de área específica determinados <i>in situ</i> para os catalisadores sintetizados..... | 72 |
| Tabela 4.4 – Valores de quimissorção de CO determinados <i>in situ</i> para os catalisadores sintetizados β -Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃ e α -MoC _{1-x} / γ -Al ₂ O ₃ | 72 |
| Tabela 4.5 – Energias de ativação aparentes e coeficientes de determinação (r ²) obtidos para α -MoC _{1-x} / γ -Al ₂ O ₃ e β -Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃ por regressão linear..... | 80 |
| Tabela 4.6 – Energias de ativação aparentes e coeficientes de determinação (r ²) obtidos por regressão linear para α -MoC _{1-x} / γ -Al ₂ O ₃ e β -Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃ | 88 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

| | |
|-----------------------------------|---|
| $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ | <i>Alfa</i> carbeto de molibdênio |
| $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ | <i>Beta</i> carbeto de molibdênio |
| $\beta\text{-W}_2\text{C}$ | <i>Beta</i> carbeto de tungstênio |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | <i>Gama</i> alumina |
| $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ | <i>Gama</i> nitreto de molibdênio |
| a | Ano |
| Å | Ångström |
| AO | Ácido oleico |
| °C | Grau Celsius |
| C | Carbono |
| C₂H₆ | Etano |
| ccc | Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado |
| cfc | Estrutura cristalina cúbica de face centrada |
| CH₄ | Metano |
| CNF | Nanofibras de carbono |
| CO | Monóxido de carbono |
| CO₂ | Dióxido de carbono |
| cs | Estrutura cristalina cúbica simples |
| DCN | Descarbonilação |
| DCX | Descarboxilação |
| DO | Desoxigenação |
| DRX | Difratometria de raios X |
| EF | Nível de Fermi |

| | |
|---|--|
| FRX | Fluorescência de raios X |
| g | Grama |
| GC/MS | Espectrometria de massas acoplada à cromatografia de gases |
| ΔH_{comb} | Entalpia de combustão |
| h | Horas |
| H₂ | Hidrogênio |
| H₂O | Água |
| H₂S | Sulfeto de hidrogênio |
| hcp | Estrutura cristalina hexagonal empacotada |
| HDO | Hidrodesoxigenação |
| He | Hélio |
| hex | Estrutura cristalina hexagonal simples |
| H_xMo_yO_z | Bronze de molibdênio |
| HZSM-5 | Tipo de zeólita ZSM-5 na forma protônica |
| Ir | Íridio |
| J | Joule |
| K | Grau Kelvin |
| kg | Quilograma |
| kJ | Quilojoule |
| km | Quilômetro |
| KOH | Hidróxido de potássio |
| LHSV | Velocidade espacial em base volumétrica |
| m | Metro |
| mg | Miligrama |
| MgO | Óxido de magnésio |
| mL | Mililitro |

| | |
|-------------------------------------|---|
| mm | Milímetro |
| m/m | Relação massa – massa |
| M-M | Distância entre átomos metálicos da mesma espécie na sua estrutura cristalina |
| min | Minuto |
| Mo | Molibdênio |
| MoO₂ | Dióxido de molibdênio |
| MoO₃ | Trióxido de molibdênio |
| MoO_xC_y | Oxicarbeto de molibdênio |
| Mt | Megatonelada |
| N₂ | Nitrogênio |
| N(E) | Densidade dos níveis de energia dos elétrons |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| Nb | Nióbio |
| <i>n</i>-C₁₅ | <i>n</i> -Pentadecano |
| <i>n</i>-C₁₆ | <i>n</i> -Hexadecano |
| <i>n</i>-C₁₇ | <i>n</i> -Heptadecano |
| <i>n</i>-C₁₈ | <i>n</i> -Octadecano |
| Ni | Níquel |
| nm | Nanômetro |
| NUCAT | Núcleo de Catálise (Programa de Engenharia Química – COPPE/UFRJ) |
| O₂ | Oxigênio |
| Os | Ósmio |
| P | Pressão |
| Pd | Paládio |
| pm | Picômetro |

| | |
|------------------------|-------------------------------------|
| Pt | Platina |
| r² | Coeficiente de determinação |
| R | Constante universal dos gases |
| Re | Rênio |
| Rh | Ródio |
| Ru | Rutênio |
| S_g | Área específica |
| SiC | Carbeto de silício |
| SiO₂ | Sílica |
| t | Tempo |
| T | Temperatura |
| Ti | Titânio |
| ton | Tonelada |
| TPC | Carburação a temperatura programada |
| TPD | Dessorção a temperatura programada |
| TPR | Redução a temperatura programada |
| UA | Unidades arbitrárias |
| V | Vanádio |
| v/v | Relação volume – volume |
| W | Tungstênio |
| WHSV | Velocidade espacial mássica |
| WO₃ | Trióxido de tungstênio |

CAPÍTULO 1

Introdução

Recursos fósseis como o carvão, petróleo e gás natural têm contribuído muito para o estilo de vida da sociedade moderna, o que certamente vai se prolongar pelas próximas décadas. Para diminuir essa dependência o uso de biomassa residual ganhou, nos últimos anos, um interesse significativo como um recurso sustentável para a produção de combustíveis e produtos químicos. Dentre os diversos tipos de biomassa residual, destacam-se principalmente os óleos vegetais, devido a sua alta densidade energética e semelhança estrutural com os combustíveis a base de petróleo. Ciência e indústria estão trabalhando em conjunto para transformar a biomassa em, por exemplo, biocombustíveis, que são compatíveis com a infraestrutura de distribuição existente e com as tecnologias dos motores atuais. Em especial o uso de gorduras, óleos não comestíveis e óleos de resíduos são de interesse, uma vez que não interferem com a produção e consumo de alimentos. O uso dos biocombustíveis tem sido promovido e apoiado nos últimos anos, para poder contribuir com: (i) diminuição das emissões de CO₂ provenientes de fontes de energia fósseis; (ii) desenvolvimento das zonas rurais; e (iii) redução parcial da completa dependência da economia mundial dos recursos energéticos fósseis (ZHAO *et al.*, 2013; KO *et al.*, 2012; SMITH *et al.*, 2009; CORMA *et al.*, 2007).

Os biocombustíveis podem ser denotados como combustíveis limpos, já que geralmente não contêm compostos aromáticos ou de enxofre e podem melhorar algumas das características dos combustíveis fósseis ao serem a eles misturados (KUBIČKOVÁ e KUBIČKA, 2010). Duas abordagens têm sido aplicadas industrialmente para a obtenção de biocombustíveis oriundos de triacilglicerídeos: transesterificação e desoxigenação. Dependendo da matéria-prima empregada, os biocombustíveis podem ser classificados como de primeira, segunda ou terceira geração. Os biocombustíveis de primeira geração

são aqueles provenientes de matérias-primas utilizadas como alimentos. A principal desvantagem dos biocombustíveis de primeira geração é o dilema alimento versus combustível. Os biocombustíveis de segunda geração referem-se àqueles obtidos a partir de resíduos (resíduos de óleos e gorduras utilizadas) e de materiais não comestíveis (NAIK *et al.*, 2010). Já os biocombustíveis de terceira geração referem-se àqueles materiais que não competem com os alimentos no uso das terras agrícolas e de recursos hídricos, por exemplo, microalgas (ZHAO *et al.*, 2013; SMITH *et al.*, 2009)

Um biocombustível típico de primeira geração é o biodiesel produzido por transesterificação de triacilglicerídeos, principais componentes dos óleos vegetais, com metanol (MELLER *et al.*, 2014; NAIK *et al.*, 2010). As principais vantagens do processo de transesterificação são a simplicidade e as condições de reação moderadas, que permitem a produção em pequena escala em praticamente qualquer lugar. Por outro lado, o biodiesel de primeira geração apresenta algumas desvantagens, como a baixa estabilidade térmica em comparação ao diesel petroquímico, o que limita seu uso nos motores modernos, e a baixa concentração nas misturas biodiesel – diesel (até 7 % em volume). Os esforços destinados a aumentar a eficiência dos motores movidos a diesel levaram à aplicação de maiores pressões de injeção e menores diâmetros dos injetores. Sob estas condições, o biodiesel tende a polimerizar e formar depósitos nos injetores, que podem causar o seu entupimento (ZHAO *et al.*, 2013; KUBIČKOVÁ e KUBIČKA, 2010).

Portanto, a natureza química do biodiesel tem de ser alterada para se resolver de forma eficaz os problemas acima descritos. Desse modo, é desejável converter os triacilglicerídeos diretamente em hidrocarbonetos, o que é possível empregando reações de desoxigenação ou hidrodessoxigenação dos triacilglicerídeos, nas quais os hidrocarbonetos obtidos são chamados de “green diesel” para o diferenciar do biodiesel, o qual é amplamente aceito como sinônimo de ésteres alquílicos de ácidos graxos.

Para que a conversão de triacilglicerídeos em hidrocarbonetos seja possível, há a necessidade de eliminação de oxigênio da matéria-prima, ou seja, desoxigenação. Desoxigenação, como um termo geral para a eliminação de oxigênio, pode referir-se a diferentes reações químicas. No caso dos triacilglicerídeos, estes incluem hidrodessoxigenação e descarboxilação/descarbonilação. A hidrodessoxigenação consiste em vários passos consecutivos de reação em que, na presença de H₂, o oxigênio é removido sob a forma de água. O *n*-alcano resultante contém o mesmo número de átomos de carbono que o ácido graxo presente no triacilglicerídeo inicial. Já as reações

de descarboxilação ou descarbonilação referem-se ao processo em que o oxigênio é removido como CO₂ ou CO, respectivamente, do ácido graxo formado da reação de decomposição de um triacilglicerídeo. Consequentemente, o *n*-alcano resultante tem um átomo de carbono a menos do que o ácido graxo correspondente no triacilglicerídeo inicial. De forma contrária à hidrodessoxigenação, a descarboxilação/descarbonilação não envolve reações com H₂. Em geral, estas reações podem ser indicadas como de desoxigenação seletiva, uma vez que o oxigênio é eliminado na forma de água ou de CO₂/CO. Além da desoxigenação seletiva, o oxigênio pode ser eliminado dos triacilglicerídeos por desoxigenação não seletiva, isto é, por craqueamento, que resulta na formação de cadeias oxigenadas mais curtas, hidrocarbonetos e CO₂. Os hidrocarbonetos obtidos da desoxigenação não seletiva consistem, além de alcanos, em naftenos e aromáticos formados por reações secundárias (KUBIČKA e KALUŽA, 2010; SNĀRE *et al.*, 2009; LESTARI *et al.*, 2008; SNĀRE *et al.*, 2007; KUBIČKOVÁ *et al.*, 2005).

A relevância industrial da desoxigenação catalítica é confirmada pelo fato de empresas de refino como Neste Oil, Petrobras, SK-Innovation e UOP/Eni, possuírem patentes de processos de hidrotreatamento de óleo vegetal para a produção do chamado “green diesel”. Por exemplo, Neste Oil e UOP/Eni comercializam os seus produtos como “NExBTL” e “Ecofining”, respectivamente. O “green diesel” produzido apresenta melhores propriedades de combustão em relação ao biodiesel e supostamente está livre de enxofre, oxigênio, nitrogênio e compostos aromáticos (SANTILLAN e CROCKER, 2012; KO *et al.*, 2012; SNĀRE *et al.*, 2009).

Sabe-se que o grau de variação dos produtos formados e das reações envolvidas depende do catalisador empregado. Por esse motivo, os catalisadores de metais nobres suportados foram o grupo de catalisadores amplamente estudados nas reações de desoxigenação de óleos vegetais, triacilglicerídeos e ácidos graxos para a produção de “green diesel”. A desvantagem deste tipo de catalisadores é que não são viáveis para os processos em grande escala por sua disponibilidade limitada, custo elevado e sensibilidade a contaminantes (como compostos oxigenados) na carga. Outro grupo de catalisadores estudados foram os metálicos sulfetados, embora os catalisadores metálicos sulfetados superem os problemas com catalisadores de metais nobres, há relatos de que quando empregados em longos tempos de reação os catalisadores sulfetados sofrem desativação devido à perda de enxofre das fases ativas (KUBIČKA e HORÁČEK, 2011) sendo, por isso, necessário acrescentar um agente sulfetante à carga

como, por exemplo, CS₂ ou DMDS (dimetil dissulfeto), de forma a diminuir significativamente a desativação. Entretanto, a adição de agentes sulfetantes ao óleo vegetal elimina a principal vantagem de se obter um biocombustível livre de enxofre, já que, dependendo das condições operacionais empregadas, compostos sulfurados podem estar presentes no produto final (TOBA *et al.*, 2011). Recentemente, catalisadores a base de carbeto e nitreto de metais de transição têm sido avaliados nas reações de hidrotratamento e desoxigenação de óleos vegetais, triacilglicerídeos e ácidos graxos (HOLLAK *et al.* 2013; SOUSA, 2013; SOUSA, 2009; SULIMMA, 2008), sendo considerados como materiais bastante promissores.

Em um trabalho desenvolvido recentemente no NUCAT (SOUSA, 2013) estudou-se o efeito da variação das condições reacionais na hidrodessoxigenação de moléculas modelo de ácidos graxos (esteárico e oleico), utilizando como catalisador β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃. Nas reações de hidrodessoxigenação dos ácidos oleico e esteárico, o principal produto foi o *n*-C₁₈, permitindo concluir que a reação ocorreu prioritariamente via hidrogenação do grupamento carboxila, removendo o oxigênio sob a forma de água, com pequena contribuição das rotas de descarboxilação e descarbonilação. Apesar do trabalho de SOUSA (2013) ter mostrado o grande potencial do β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ como catalisador na hidrodessoxigenação de ácidos graxos, algumas questões permanecem em aberto, como por exemplo, o uso de H₂, que é um recurso não renovável. O uso de H₂ deve ser limitado para a concepção de um processo sustentável, porque este tem um impacto ambiental considerável.

Diante desse panorama apresenta-se o seguinte trabalho que teve como objetivo principal: comparar o desempenho do α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ e β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ na reação de desoxigenação do ácido oleico em atmosfera de reação diferente (H₂ e N₂). Sendo assim, os objetivos específicos foram os seguintes:

- ❖ Sintetizar e caracterizar dois diferentes tipos de carbeto suportados em alumina: α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ e β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃;
- ❖ Comparar o desempenho do α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ e β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ na reação de hidrodessoxigenação do ácido oleico;
- ❖ Verificar o efeito da variação das condições reacionais sobre a desoxigenação de ácido oleico em atmosfera inerte, comparando o desempenho do α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ e β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Carbetos de metais de transição

2.1.1 Definição e propriedades gerais

Carbetos são formados pela incorporação de átomos de carbono nas posições intersticiais existentes nas redes cristalinas dos metais de transição. Essas ligas intersticiais são bastante interessantes porque combinam propriedades dos materiais cerâmicos e propriedades eletrônicas dos metais de transição (OYAMA, 1992).

Em geral os carbetos de metais de transição apresentam estruturas cristalinas simples com os átomos do metal formando redes do tipo cúbica simples (*cs*), cúbica de face centrada (*cfc*), cúbica de corpo centrado (*ccc*), hexagonal empacotada (*hcp*) ou hexagonal simples (*hex*). Uma representação esquemática das estruturas cristalinas comumente exibidas pelos carbetos de metais de transição é apresentada na Figura 2.1.

Note-se que apesar de carbetos exibirem estruturas cristalinas simples, essas estruturas não se relacionam com as dos metais de origem no seu estado elementar. Por exemplo, o molibdênio elementar tem uma estrutura do tipo *ccc*, mas o seu carbeto é *hcp*.

Quando se analisam as estruturas cristalinas adotadas pelos metais de transição da segunda a terceira linhas da tabela periódica, observa-se que ao se caminhar da esquerda para a direita a estrutura cristalina varia segundo a sequência *ccc* → *hcp* → *cfc*.

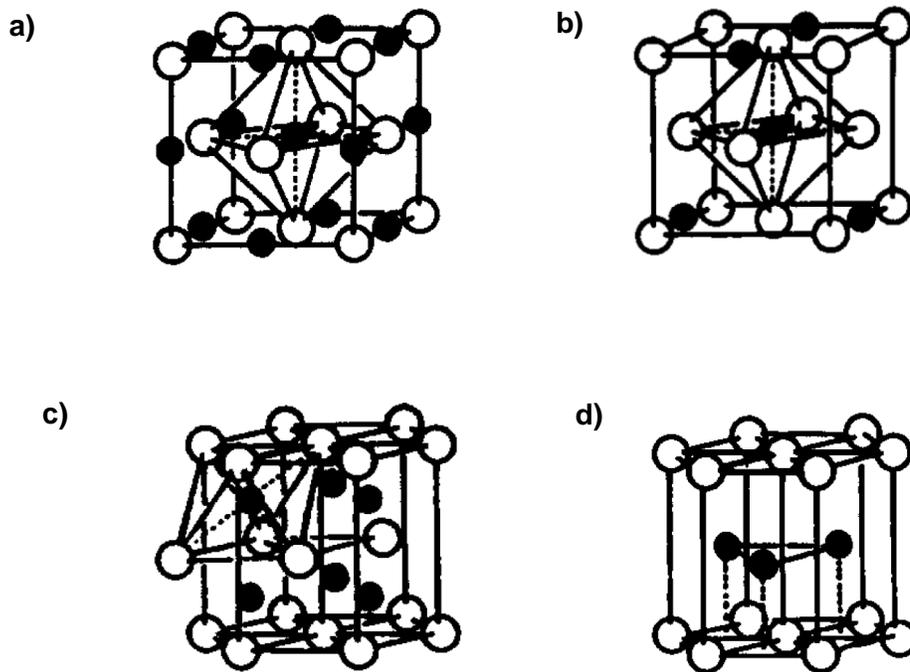


Figura 2.1 – Estruturas cristalinas comumente adotadas pelos carbetos de metais de transição: **(a)** *cfc* **(b)** *ccc* **(c)** *hcp* **(d)** *hex* (● átomo metálico ○ átomo carbono) (OYAMA, 1992).

É importante se notar que a progressão estrutural apresentada na Tabela 2.1, *ccc* → *hcp* → *cfc* é a mesma que é observada quando, partindo-se do molibdênio, se sintetiza o β - Mo_2C ou, a partir de tungstênio, o β - W_2C é sintetizado.

Tabela 2.1 – Variação das estruturas cristalinas na Tabela Periódica.

| METAIS DE TRANSIÇÃO | | | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Nb (<i>ccc</i>) | Mo (<i>ccc</i>) | Tc (<i>hcp</i>) | Ru (<i>hcp</i>) | Rh (<i>cfc</i>) | Pd (<i>cfc</i>) |
| Ta (<i>ccc</i>) | W (<i>ccc</i>) | Re (<i>hcp</i>) | Os (<i>hcp</i>) | Ir (<i>cfc</i>) | Pt (<i>cfc</i>) |

A introdução de não-metals nas posições intersticiais existentes na rede cristalina de metais de transição tem como resultado uma expansão da rede e, conseqüentemente, o aumento da distância metal-metal (M-M). A Tabela 2.2 mostra tais aumentos.

Tabela 2.2 – Distâncias metal-metal (pm) em diversos compostos.

| ELEMENTO | Distância M-M (pm) | | | | | |
|----------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Ti | V | Nb | Mo | W | Re |
| Metal | 295 | 262 | 285 | 272 | 274 | 276 |
| Carbeto | 432 | 416 | 446 | 300 | 290 | 302 |

A teoria mais aceita atualmente e que explica o comportamento de metal nobre observado para alguns dos carbeto de metais de transição é de autoria de WILLIAMS (1983). É um fato bem conhecido que a atividade de compostos metálicos de transição está relacionada aos estados de alta densidade no nível de Fermi (EF). Por outro lado, conforme visto anteriormente na Tabela 2.2, na formação dos compostos intersticiais há uma expansão da rede cristalina do metal com o conseqüente aumento da distância M-M. Assim, de acordo com WILLIAMS (1983), o aumento da distância M-M resulta numa contração da banda *d*. Como conseqüência, a banda é preenchida em grande extensão, de tal modo que o estado de densidade no nível de Fermi em carbeto é tão alto quanto nos metais dos grupos 8, 9 e 10. A Figura 2.2 mostra a contração da banda *d* devido ao aumento da distância M-M.

Carbeto de metais de transição têm atraído a atenção de pesquisadores em catálise desde a década de 1970, quando foram observadas similaridades no comportamento catalítico entre catalisadores tradicionais do grupo da platina e o carbeto de tungstênio (OYAMA *et al.*, 1992; VOLPE e BOUDART, 1985). Desde então, a possibilidade de se empregarem materiais com características semelhantes às de metais nobres, porém, com um custo inferior, motivou o estudo da aplicação desses materiais nas mais variadas reações químicas.

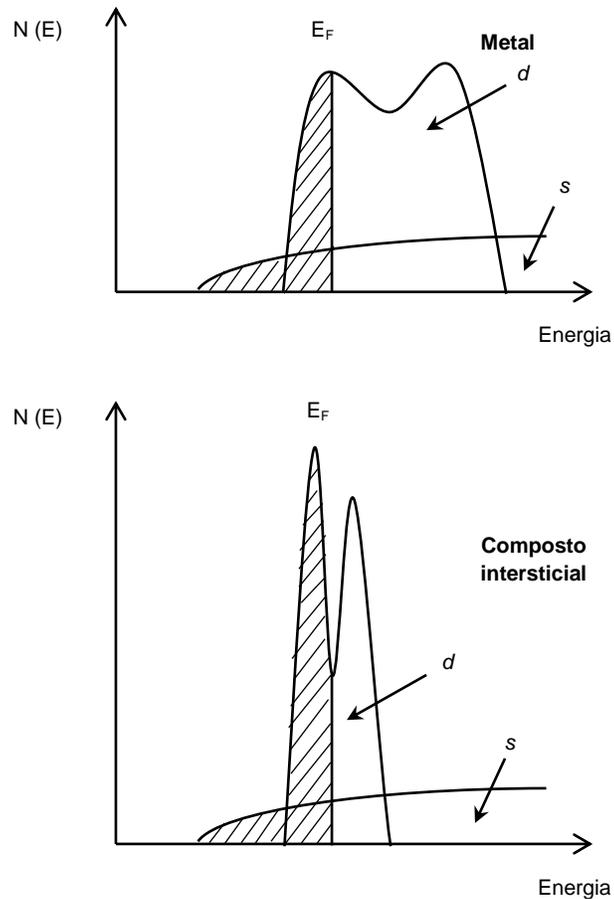


Figura 2.2 – Representação esquemática da contração da banda *d* quanto da formação de um composto intersticial. A contração possibilita um alto grau de preenchimento da banda mesmo com um pequeno número de elétrons (WILLIAMS, 1983).

No entanto, um dos grandes desafios no uso de carbetos de metais de transição como catalisadores está relacionado à sua síntese. Os primeiros métodos utilizados advinham da indústria metalúrgica e, por empregarem altas temperaturas de síntese, produziam materiais de baixa área específica, o que limitou sua utilização em catálise.

2.1.2 Síntese de carbetos

As primeiras técnicas para a síntese de carbetos datam do século XIX e empregavam os métodos metalúrgicos desenvolvidos por Henri Moissan, que ainda hoje

são utilizadas. Entretanto, pelo fato dessas metodologias consistirem basicamente em reagir metais, hidretos de metais ou óxidos metálicos com quantidades definidas de carbono em atmosfera redutora a altas temperaturas (1300 – 2000 °C), os carbetos obtidos apresentam baixos valores de área específica, o que limita a sua aplicação em catálise.

Assim, para serem empregados como catalisadores novos métodos de síntese tiveram que ser desenvolvidos objetivando a obtenção de materiais com elevados valores de área específica usando, para isso, temperaturas mais baixas. De acordo com OYAMA (1996), cálculos termodinâmicos mostram que é possível a formação dessas estruturas a temperaturas mais baixas que as empregadas pelos métodos metalúrgicos. Nesse sentido, várias metodologias passaram a ser estudadas e empregadas. A saber:

- ❖ Decomposição de vapores de haletos metálicos;
- ❖ Decomposição de compostos metálicos;
- ❖ Reações entre vapor de óxido metálico e carbono no estado sólido;
- ❖ Métodos em fase líquida;
- ❖ Métodos com programação de temperatura.

Dentre os diversos métodos de síntese de carbetos de metais, o de carburação a temperatura programada (TPC) é o mais difundido e utilizado em catálise. Essa técnica consiste, sucintamente, em submeter um óxido metálico a uma atmosfera carburante (H_2 e uma fonte de carbono), com aquecimento programado a uma taxa específica. Foi originalmente proposto por VOLPE e BOUDART (1985), que obtiveram o carbeto de molibdênio e o de tungstênio a partir de seus respectivos óxidos (MoO_3 e WO_3). Entretanto, a formação dos carbetos não se deu de forma direta, já que numa etapa inicial os óxidos foram transformados em nitretos para, em seguida, serem carburados dando, então, origem aos carbetos.

Posteriormente, LEE *et al.* (1987) apresentaram a síntese direta do carbeto de molibdênio ($\beta-Mo_2C$) por meio da carburação do óxido. Empregando 0,5 grama do óxido de molibdênio (MoO_3) e uma mistura carburante 20 % (v/v) CH_4/H_2 o sistema foi aquecido a uma taxa de $1\text{ }^\circ C\text{ min}^{-1}$, sendo os perfis de formação de água e consumo de CH_4 monitorados por cromatografia a gás em linha (Figura 2.3a). Além disso, foi feito TPR com H_2 puro (Figura 2.3b) do óxido de molibdênio (0,5 grama), como forma de comparar os perfis de formação de água em função da redução do óxido. Dessa forma, os autores

mostraram que o processo de formação do carbeto de molibdênio envolve duas etapas: redução do MoO_3 a MoO_2 e redução - carburação simultâneas do MoO_2 a $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$.

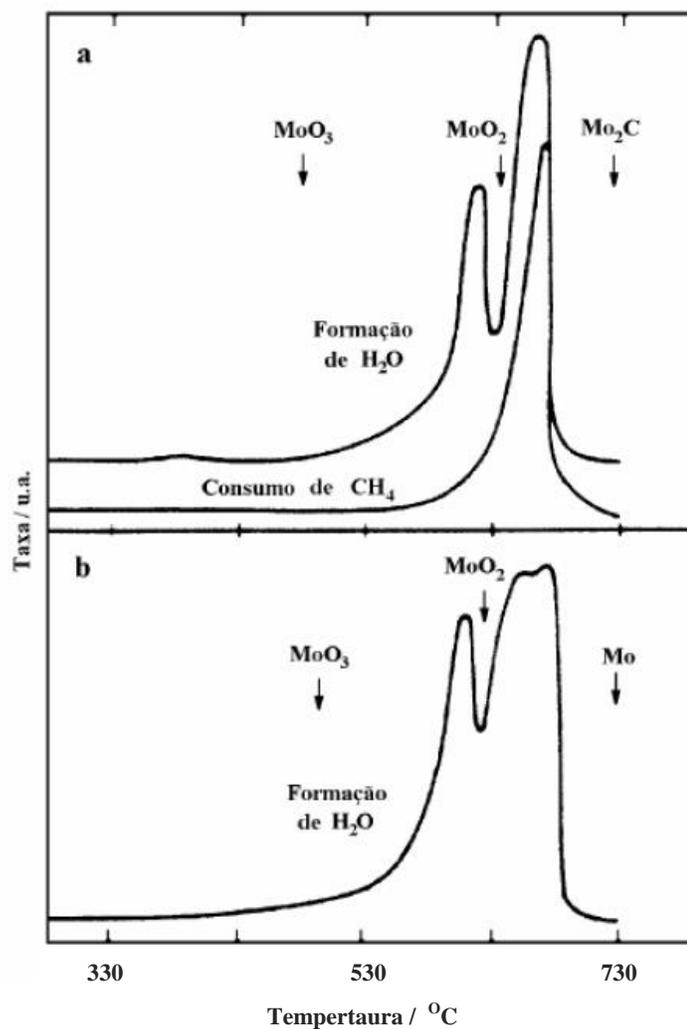


Figura 2.3 – Perfis de: **(a)** carburação do MoO_3 a temperatura programada usando 20 % (v/v) CH_4/H_2 **(b)** redução do MoO_3 usando H_2 (adaptado de LEE *et al.*, 1987).

Na primeira etapa, ocorre a redução do MoO_3 a MoO_2 , o que é representado pelo primeiro pico de formação da água e confirmado por difratometria de raios X (DRX) efetuada com o material presente no reator após a evolução desse primeiro pico. Já no segundo estágio, caracterizado por um pico correspondente ao consumo de CH_4 e formação simultânea de um segundo pico de água, ocorre a redução do MoO_2 e a

concomitante carburação formando assim o carbeto, o que foi verificado também por DRX. O produto final apresentou um valor de área específica de $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Nesse mesmo trabalho, foi mostrado, com auxílio de cálculos termodinâmicos, que para que o carbeto fosse sintetizado com uma superfície isenta de carbono pirolítico uma temperatura de síntese de até $650 \text{ }^\circ\text{C}$ poderia ser empregada, quando da utilização de uma mistura carburante $20 \text{ } \%$ (v/v) CH_4/H_2 . Essa preocupação quanto à formação de carbono pirolítico se deve ao fato de que durante o TPC a reação de decomposição do CH_4 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) ocorre, o que leva à contaminação da superfície.

Como pode ser notado a partir das conclusões dos autores, e de acordo com uma série de outros trabalhos (CHOI *et al.*, 2000; OYAMA, 1992), alguns parâmetros de síntese, tais como taxa de aquecimento, velocidade espacial e temperatura final, devem ser cuidadosamente ajustados para que se obtenham materiais não só com valores de área específica elevadas, mas também com a superfície isenta de carbono pirolítico.

CHOI *et al.* (2000) mostraram que ao se partir de ácido molíbdico ao invés de MoO_3 , a formação de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ ocorre acima de $650 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme difratogramas apresentados na Figura 2.4, em que a evolução das fases é mostrada em função da temperatura de carburação.

HANIF *et al.* (2002) investigaram, por termogravimetria, a influência da taxa de aquecimento na síntese de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico via TPC de MoO_3 , com uma mistura $10 \text{ } \%$ (v/v) $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$, e empregando taxas de aquecimento distintas (10 , 2 e $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Ao analisarem os termogramas, notaram que ao se reduzir a taxa de 10 para $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ a temperatura de início da carburação variou de aproximadamente $600 \text{ }^\circ\text{C}$ para cerca de $530 \text{ }^\circ\text{C}$. Já com a taxa de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ não houve grande alteração em relação ao observado para a taxa de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Os autores concluíram que a primeira perda de massa ($11 \text{ } \%$), a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, era referente à transformação do $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$; a segunda ($17,7 \text{ } \%$), a $530 \text{ }^\circ\text{C}$, seria referente à formação do oxicarbeto de molibdênio [MoO_xC_y , em que $(x+y)<1$]; e, por fim, acima de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorria a formação do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Com base nesses resultados, os autores propuseram que a síntese do carbeto a partir do MoO_3 ocorre segundo o esquema mostrado na Figura 2.5.

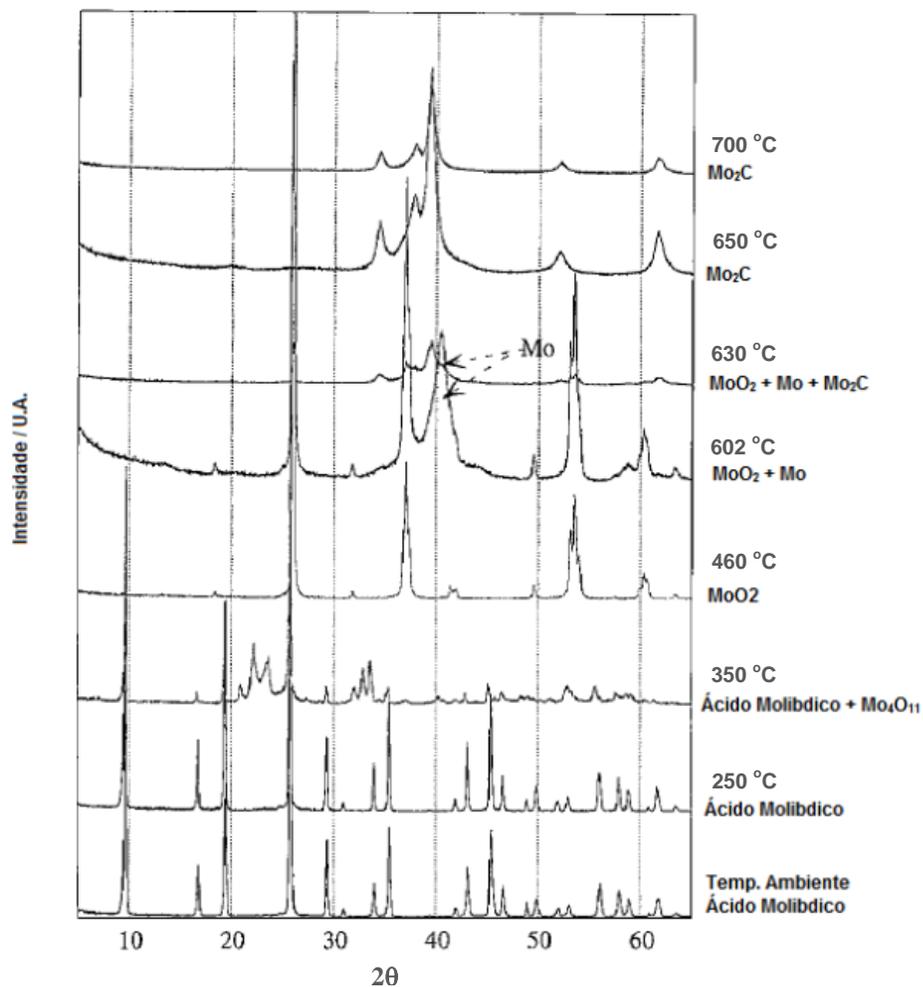


Figura 2.4 – Difractogramas do estudo da evolução cristalográfica durante TPC do ácido molibídico em corrente de 10 % (v/v) CH_4/H_2 . A temperatura final foi mantida por 1 h para obtenção dos difractogramas a 650 e 700 °C (adaptado de CHOI *et al.*, 2000).

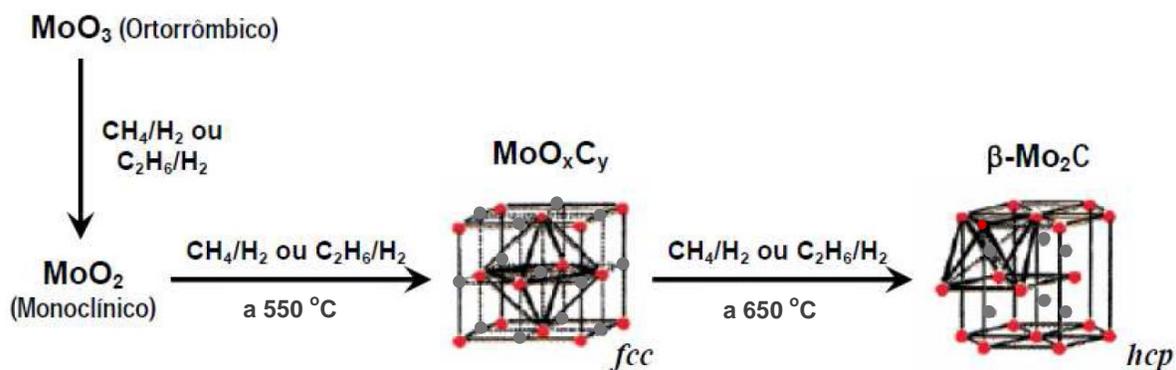


Figura 2.5 – Esquema da mudança de fases do molibdênio durante o TPC (adaptado de HANIF *et al.*, 2002).

Ao estudar a carburação de MoO_3 suportado em distintos suportes como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 e HZSM-5, SOUSA (2009) verificou, por exemplo, que a variação da taxa de aquecimento de 10 para $2,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ na síntese de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por TPC, usando 20 % (v/v) CH_4/H_2 , era acompanhada por uma diminuição da temperatura de início da carburação de 680 para $580\text{ }^\circ\text{C}$.

Recentemente, SOUSA (2013) ao estudar a influência da variação da temperatura final de síntese (650, 700 e $750\text{ }^\circ\text{C}$), sobre as propriedades químicas e texturais do catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observou que à medida que se aumenta a temperatura final de carburação mais CO é produzido, sugerindo que temperaturas mais altas de síntese conduzem a um aumento do grau de carburação. O grau de carburação é definido como a quantidade de carbono carbídico em relação à quantidade de oxigênio residual presente no carbetto. Entretanto, o aumento de temperatura de carburação é acompanhado por um aumento na taxa de decomposição do metano, o que conduz a uma superfície mais recoberta por carbono pirolítico.

Além de estudar a síntese do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, BOUCHY *et al.* (2000) estudaram um novo método para a síntese do $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ baseado na carburação de MoO_3 pré-reduzido. A fase do $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ cuja estrutura é cúbica de face centrada (cfc), possui propriedades catalíticas que diferem das da fase do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Dois procedimentos foram propostos para a síntese do $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$: o primeiro envolve a redução inicial e nitretação de MoO_3 por amônia, seguido da carburação do nitreto $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$; o segundo consiste na redução direta e carburação de MoO_3 contendo uma pequena quantidade de platina. O primeiro método não é prático, por envolver múltiplas etapas, e o segundo leva à contaminação do $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ por platina, que pode afetar o seu comportamento catalítico.

Uma nova rota foi proposta para a síntese de $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ utilizando MoO_3 puro como precursor, consistindo em duas etapas. Inicialmente, o MoO_3 é reduzido a $350\text{ }^\circ\text{C}$ sob corrente de H_2 puro, durante 24 h. A caracterização por DRX *in situ* mostrou (Figura 2.6) que MoO_3 é convertido por este tratamento de redução em uma mistura de MoO_2 e um bronze de molibdênio, $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ (MASTUDA *et al.*, 2001 e RESSLER *et al.*, 2001). Para obter um carbetto sem contaminação de coque, ou seja, diretamente utilizável para a aplicação catalítica, o H_2 foi então substituído por uma mistura de H_2/CH_4 (9:1) e a amostra (mistura de MoO_2 e $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) aquecida progressivamente com uma rampa de $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $710\text{ }^\circ\text{C}$.

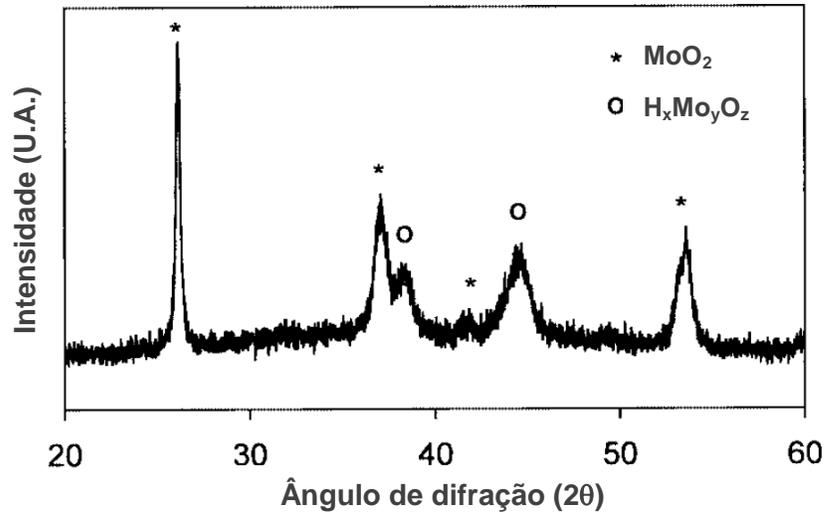


Figura 2.6 – Padrão do DRX *in situ* do material obtido após redução de MoO₃ por H₂ a 350 °C por 24 h (adaptado de BOUCHY *et al.*, 2000).

Essa nova via simples e direta para a síntese do α -MoC_{1-x}, permite uma melhor quantificação de suas propriedades texturais e de reatividade, assim como tem impacto na sua utilização como catalisador para uma variedade de reações.

2.2. Óleos e gorduras naturais como biocombustíveis

O uso de óleos vegetais e gorduras como combustíveis não é uma novidade. Já na Feira Mundial de 1900, em Paris, o inventor do motor diesel Rudolph Diesel testou pela primeira vez o óleo de amendoim, em seu motor de ignição por compressão. No entanto, os óleos vegetais e gorduras causam vários problemas no motor como: coque no injetor; depósitos de carvão; e espessamento do lubrificante do motor, devido à sua alta viscosidade, alta reatividade e baixa volatilidade (MEHER *et al.*, 2006). Estes problemas estão associados com a molécula de triacilglicerídeo e com a sua massa molar elevada e, para que sejam evitados, o motor tem de ser modificado de acordo com as condições de utilização e a natureza do óleo envolvido. Os motores modificados construídos por *Elsbett*

na Alemanha e Malásia e por *Diesel Morten und Geraetebau GmbH* na Alemanha e nos Estados Unidos de América mostraram um bom desempenho quando abastecidos com óleos vegetais de diferentes graus e composições (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

Desde a época após Segunda Guerra Mundial, a alta disponibilidade e baixo preço dos combustíveis a base de petróleo resultou no desaparecimento dos combustíveis de transporte a base de óleo vegetal. Os óleos vegetais, no entanto, têm recebido um renovado interesse por causa da busca de recursos renováveis para a produção de combustíveis e produtos químicos (GOSSELINK *et al.*, 2013).

2.2.1 Ácidos graxos

Os ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos nos quais a carboxila encontra-se ligada a cadeias hidrocarbônicas saturadas ou insaturadas com diferentes comprimentos. A definição mais ampla inclui cadeias de todos os comprimentos, porém, os ácidos graxos naturais são constituídos por cadeias contendo entre 4 e 22 carbonos (C_4 a C_{22}), sendo que os ácidos graxos com cadeias contendo 18 átomos de carbono são os mais comuns em óleos e gorduras. Alguns ácidos graxos apresentam cadeias totalmente saturadas (sem ligações duplas); em outros, as cadeias contêm uma ou mais ligações duplas (GUNSTONE *et al.*, 2007).

As cadeias dos ácidos graxos de ocorrência mais frequente (C_4 a C_{22}) apresentam número par de átomos de carbono. Isso é devido ao modo como esses ácidos são formados na natureza por meio da condensação de unidades de acetato (dois átomos de carbono) (NELSON e COX, 2002).

De acordo com NELSON e COX (2002), o comprimento da cadeia dos ácidos graxos e o grau de insaturação influenciam fortemente as suas propriedades físicas. Por exemplo, os ácidos graxos saturados, contendo entre 12 e 24 átomos de carbono, possuem consistência de cera, enquanto que os ácidos insaturados com o mesmo comprimento de cadeia (C_{12} – C_{24}) são líquidos, que apresentam uma consistência oleosa. Isso ocorre devido aos diferentes graus de empacotamento das moléculas que, por consequência, são caracterizadas por diferentes pontos de fusão (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Propriedades físicas dos ácidos graxos mais comuns presentes em óleos e gorduras naturais (SNÅRE *et al.*, 2009).

| Estrutura^a | Nome Sistemático | Nome Comum | Massa Molar (g/gmol) | Ponto de fusão (°C) |
|------------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 12:0 | Dodecanóico | Láurico | 200,32 | 43 |
| 14:0 | Tetradecanóico | Mirístico | 228,38 | 54 |
| 16:0 | Hexadecanóico | Palmitico | 256,43 | 62 |
| 16:1 | 9-Hexadecenóico | Palmitoleico | 254,41 | 0 |
| 18:0 | Octadecanóico | Esteárico | 284,48 | 69 |
| 18:1 | 9-Octadecenóico | Oleico | 282,47 | 13 |
| 18:2 | 9,12-Octadecadienóico | Linoleico | 280,45 | -9 |
| 18:3 | 9,12,15-Octadecatrienóico | Linolênico | 278,44 | -17 |
| 20:0 | Eicosanóico | Araquídico | 312,54 | 75 |
| 22:0 | Docosanóico | Behênico | 340,59 | 81 |
| 22:1 | 13-Docosenóico | Erúcico | 338,57 | 33 |
| 24:0 | Tetracosanóico | Fitânico | 368,64 | 84 |

^a **xx:y** – xx indica o número de carbonos e y indica o número de insaturações presentes.

A Figura 2.7 mostra a representação esquemática de ácidos graxos saturados e insaturados. Nos ácidos graxos saturados a conformação mais estável é a forma estendida. As moléculas se agrupam de forma compacta, na qual os átomos de carbono ao longo de uma cadeia interagem com os átomos de carbono da cadeia vizinha por meio de forças de van der Waals. Já os ácidos graxos insaturados, devido às ligações duplas, apresentam uma curvatura na molécula, o que não permite um agrupamento tão compacto quanto ao das moléculas saturadas. Portanto, as interações entre as moléculas insaturadas são mais fracas e, conseqüentemente, tais ácidos apresentam menores pontos de fusão (Tabela 2.3) (GUNSTONE *et al.*, 2007; NELSON e COX, 2002).

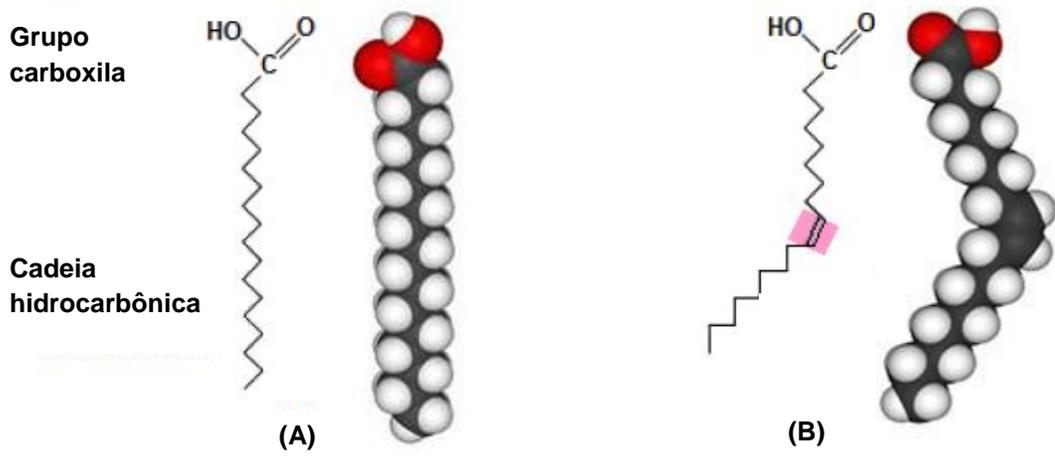


Figura 2.7 – Representação esquemática da estrutura dos ácidos graxos: (A) Ácido esteárico (saturado) (B) Ácido oleico com uma ligação dupla (sombreada em rosa) (adaptado de NELSON e COX, 2002).

2.2.2 Triacilglicerídeos

Os triacilglicerídeos são lipídios obtidos a partir de ácidos graxos, provenientes da reação de esterificação de três moléculas de ácidos graxos de cadeia longa com uma molécula de glicerol, no qual as três hidroxilas presentes na estrutura do glicerol reagem com os radicais carboxílicos dos ácidos graxos que, por sua vez, não apresentam necessariamente cadeias com o mesmo número de carbonos (SNÅRE *et al.*, 2009). De acordo com NELSON e COX (2002), a maioria dos triacilglicerídeos encontrados na natureza apresenta dois ou mais ácidos graxos diferentes em sua estrutura.

Os triacilglicerídeos são substâncias altamente hidrofóbicas devido às ligações éster das três hidroxilas polares do glicerol aos radicais carboxílicos polares dos ácidos graxos e, portanto, insolúveis em água (NELSON e COX, 2002). A Figura 2.8 mostra, a título de exemplificação, a estrutura hipotética de uma molécula de triacilglicerídeo com as ramificações provenientes do ácido octanóico.

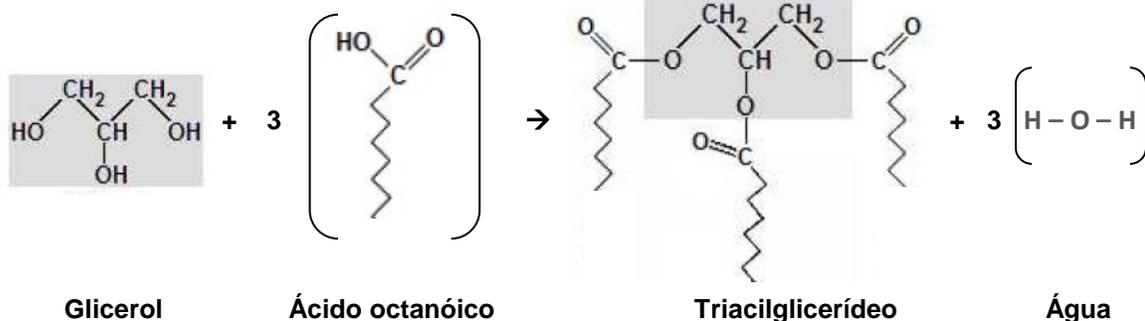


Figura 2.8 – Representação esquemática da estrutura de um triacilglicerídeo constituído por três ácidos graxos iguais.

2.2.3 Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são constituídos, majoritariamente, por uma mistura complexa de triacilglicerídeos. Por exemplo, os óleos vegetais possuem em sua composição triacilglicerídeos que são constituídos, principalmente, por ácidos graxos insaturados e, devido a isso, são compostos líquidos à temperatura ambiente. Já os triacilglicerídeos constituídos somente por ácidos graxos saturados são sólidos à temperatura ambiente, apresentando consistência de cera, como é o caso da gordura bovina que é constituída principalmente pela triestearina (três moléculas de ácido esteárico ligadas a uma molécula de glicerol) (FURIMSKY, 2013; NELSON e COX, 2002).

Os óleos vegetais são caracterizados, quanto à sua composição, em relação aos ácidos graxos que constituem os triacilglicerídeos. O comprimento da cadeia e o número de insaturações variam muito dependendo do tipo de oleaginosa da qual foi extraído o óleo (ZHAO *et al.*, 2013) e, portanto, os ácidos graxos comumente encontrados nos óleos vegetais se apresentam em proporções distintas.

Os óleos vegetais são produtos extraídos das sementes e frutos de plantas que contêm, além dos triacilglicerídeos, pequenas quantidades de monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos, além de ácidos graxos livres, fosfolipídeos, carotenos, água e outras impurezas (SULIMMA *et al.*, 2008).

A Tabela 2.4 mostra as composições típicas dos óleos vegetais provenientes de diversas oleaginosas, assim como as das gorduras de origem animal.

Tabela 2.4 – Composições típicas dos ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais e gorduras de origem animal (VELDSINK *et al.*, 1997; SNÅRE *et al.*, 2009).

| Óleos Vegetais | Composição em ácidos graxos (% m/m) | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------------------------------------|---------|----------|---------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| | 12:0 | 14:0 | 16:0 | 18:0 | 18:1 | 18:2 | 18:3 | 20:0 | 22:0 | 22:1 | 24:0 |
| Algodão | | 0,6-1,5 | 22-26 | 2,1-5 | 14-21 | 47-58 | | | | | |
| Amendoim | | 0-0,5 | 6-14 | 1,9-6 | 36-67 | 13-43 | | 1,32 | 2,52 | 1 | 1,23 |
| Babaçu | 44-45 | 15-17 | 5,8-9 | 2,5-6 | 12-16 | 1,4-3 | | | | | |
| Canola | | | 1,2-6 | 1-2,5 | 52-67 | 16-31 | 6-14 | | | 1-2 | |
| Coco | 44-51 | 13-21 | 7,5-10 | 1-3,5 | 5-8,2 | 1-2,6 | 0-0,2 | | | | |
| Colza | | 0-1,5 | 1-6 | 0,5-3,5 | 8-60 | 9-23 | 1-13 | | | 5-56 | |
| Gergelim | | | 7,2-9,2 | 5,8-7,7 | 35-46 | 35-48 | | | | | |
| Girassol | | | 3,5-7,6 | 1,3-6,5 | 14-43 | 44-74 | | | | | |
| Linhaça | | | 6 | 3,2-4 | 13-37 | 5-23 | 26-60 | | | | |
| Milho | | 0-0,3 | 7-16,5 | 1-3,3 | 20-43 | 39-62 | 1-13 | 0,24 | | | |
| Oliva | | 0-1,3 | 7-20 | 0,5-5 | 55-85 | 4-21 | | | | | |
| Palma | | 0,6-2,4 | 32-46,3 | 4-6,3 | 36-53 | 6-12 | | | | | |
| Papoula | | | 12,6 | 4 | 22,3 | 60,2 | | | | | |
| Pinhão manso | | 0-0,1 | 14-15,3 | 3,7-9,8 | 34-46 | 29-44 | 0,3 | | | | |
| Soja | | | 2,3-13,3 | 2,4-6 | 18-31 | 49-57 | 2-10 | | | 0,3 | |
| Gorduras | | | | | | | | | | | |
| Banha | 0,1 | 1,4 | 23,6 | 14,2 | 44,2 | 10,7 | 0,4 | | | | |
| Sebo | 0,1 | 3-6 | 25-37 | 14-29 | 26-50 | 1-2,5 | 0,9 | | | | |

Os ácidos graxos saturados mais comumente encontrados são o palmítico (C_{16:0}) e o esteárico (C_{18:0}). De forma similar, o ácido oleico (C_{18:1}) é o ácido graxo monoinsaturado encontrado em maior quantidade na maioria dos óleos vegetais e gorduras. Muitos óleos e gorduras contêm quantidades consideráveis de ácido linoleico (C_{18:2}) e alguns ainda contêm ácido linolênico (C_{18:3}). Os ácidos graxos com C₂₀ ou mais átomos de carbono são encontrados em poucos óleos vegetais e, predominantemente, em pequenas quantidades (TEIXEIRA DA SILVA e SOUSA, 2013).

2.2.4 Disponibilidade, mercado e demanda

A terra de cultivo, teoricamente disponível no planeta, que poderia ser utilizada para a produção de óleo e gordura, é de cerca de $1,5 \times 10^7$ km². Se, hipoteticamente, toda a terra de cultivo fosse utilizada para o crescimento de uma safra de oleaginosa, rendendo 10⁵ kg óleo/km² terra de cultivo, $1,5 \times 10^{12}$ kg por safra seria obtido, o que equivale a 52×10^{15} kJ por safra (valor energético do diesel $43,3 \times 10^3$ kJ/kg e rendimento do biodiesel a partir de óleo vegetal é aproximadamente 80 % do valor do diesel). Consequentemente, estaria se cobrindo por safra, hipoteticamente, apenas 15 % da energia total consumida anualmente (SNARE *et al.*, 2009).

Deste modo, a geração de energia utilizando óleos e gorduras naturais não poderia cobrir totalmente a demanda energética global. Por outro lado, até agora, nenhuma tecnologia de produção de energia renovável está disponível de forma independente, que possa satisfazer a demanda atual de energia, o que implica que várias tecnologias sustentáveis devem ser exploradas simultaneamente. Além disso, uma questão sensível é o dilema ético de utilizar exclusivamente terras agrícolas para a produção de energia, em vez de produzir alimentos (BERENBLYUM *et al.*, 2012). Isso não pode ser eticamente justificado, com milhões de pessoas no mundo cronicamente desnutridas (GOSSELINK *et al.*, 2013).

Felizmente, resultados promissores têm sido recentemente obtidos para a produção de óleos vegetais de oleaginosas não comestíveis, tais como algas e pinhão manso (*Jathopa curcas*). Gorduras e óleos usados podem ser também uma alternativa interessante como uma matéria-prima barata e não comestível (ZHAO *et al.*, 2013).

2.2.5 Óleos vegetais como combustíveis

Na década de 1980, levantou-se a discussão sobre a possibilidade do uso direto de óleos vegetais como combustível. Desde então, vários estudos têm sido realizados com a proposição do uso de óleos vegetais puros ou adicionados ao petro-diesel como combustível (NAIK *et al.* 2010).

Algumas das vantagens da utilização de óleos vegetais puros como combustíveis surgem do fato de que são provenientes de fontes renováveis e apresentam altos valores de calor de combustão (cerca de 80 % do valor de ΔH_{comb} do petro-diesel); além disso, podem ser obtidos usando tecnologia de processamento simples e de baixo custo. No entanto, as desvantagens dessas matérias-primas incluem a sua elevada viscosidade e baixa volatilidade.

O ponto de névoa (temperatura na qual o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo) e o ponto de fluidez (temperatura na qual o líquido não mais esco livremente) são propriedades indicativas de temperaturas em que o combustível pode ser armazenado e utilizado, fator importante principalmente para regiões de clima frio. Os óleos vegetais apresentam pontos de névoa e de fluidez, na maioria dos casos, superiores aos do diesel. O ponto de fulgor (temperatura em que um líquido se torna inflamável na presença de uma centelha) dos óleos vegetais e gorduras são mais elevados (acima de 200 °C na maioria dos casos) do que o do diesel (55 °C) e isso é atribuído à sua baixa volatilidade (TEIXEIRA DA SILVA e SOUSA, 2013).

O uso direto de óleos vegetais e/ou gorduras, puros ou misturados com o diesel, foi considerado insatisfatório e impraticável, devido a uma série de problemas. A saber: a alta viscosidade; o conteúdo de ácidos graxos livres; a formação de gomas devido à oxidação e polimerização durante o armazenamento, bem como a combustão incompleta, que contribui para a deposição de carvão nos motores; e o entupimento de filtros e bicos, o que aumenta, conseqüentemente, os custos de manutenção e compromete a durabilidade do motor, que são problemas evidentes com relação ao uso direto de óleos/gorduras como combustíveis.

2.3. Conversão de óleos vegetais em combustíveis

Como foi mencionado, o uso direto de óleos vegetais/gorduras (ou triacilglicerídeos) puros ou misturados ao petro-diesel (em proporções elevadas) não é viável técnica e economicamente. Portanto, vários processos foram desenvolvidos ao longo dos anos para gerar produtos com propriedades similares aos combustíveis convencionais e que sejam compatíveis com a infraestrutura existente. Estes processos podem ser divididos em três categorias: craqueamento térmico, transesterificação e desoxigenação catalítica, como esquematizado na Figura 2.9 (SMITH *et al.*, 2009).

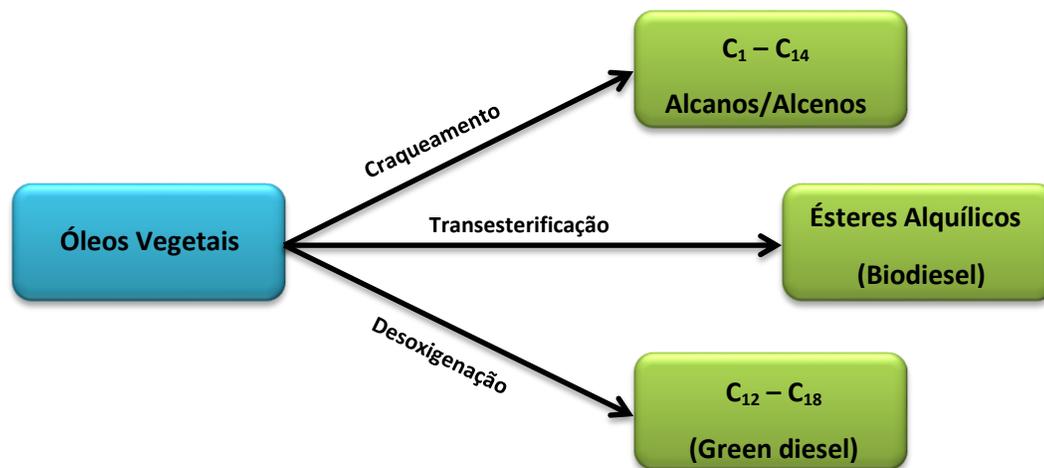


Figura 2.9 – Principais processos de conversão de óleos vegetais/gorduras (adaptado de SMITH *et al.*, 2009).

2.3.1 Craqueamento térmico (pirólise)

O craqueamento térmico, também conhecido como pirólise, envolve a decomposição térmica ou catalítica dos triacilglicerídeos. Os produtos são alcanos, alcenos e ácidos graxos mais leves. Catalisadores de craqueamento convencionais utilizados na indústria petroquímica, como zeólitas e alumina-silicatos mesoporosos, também podem ser aplicado aos óleos vegetais. No entanto, o processo é pouco seletivo

e uma grande variedade de hidrocarbonetos e de compostos oxigenados é formada. Portanto, o craqueamento térmico não é a tecnologia mais adequada para a produção de biocombustíveis do tipo diesel a partir de óleos vegetais (KO *et al.*, 2012; SMITH *et al.*, 2009).

2.3.2 Transesterificação

A transesterificação é atualmente um dos processos amplamente empregados na conversão de óleos vegetais e/ou gorduras de origem animal em combustíveis com propriedades semelhantes às do diesel (GOSSELINK *et al.*, 2013; TEIXEIRA DA SILVA e SOUSA, 2013).

Em química orgânica, a transesterificação é definida como uma reação que ocorre entre um éster e um álcool, na qual o grupo alcóxi do éster é substituído pelo do álcool e vice-versa. Essas reações são frequentemente catalisadas por ácidos ou bases. Na transesterificação dos óleos e/ou gorduras, os triacilglicerídeos são convertidos a ésteres por meio da reação com um álcool de cadeia curta (são mais frequentemente usados metanol ou etanol) na presença de catalisadores básicos, tais como KOH, NaOH, metóxido ou etóxido de sódio, gerando como co-produto o glicerol, conforme é mostrado esquematicamente na Figura 2.10 (TEIXEIRA DA SILVA e SOUSA, 2013).

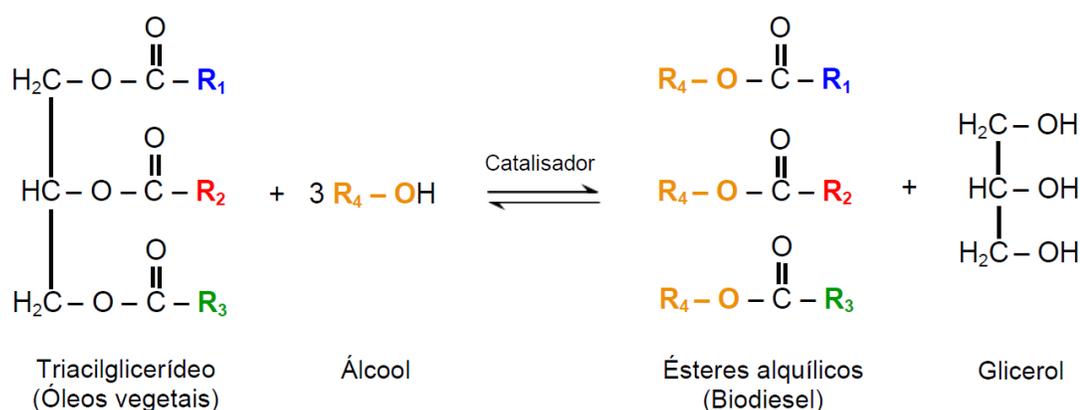


Figura 2.10 – Reação de transesterificação para produção de ésteres alquílicos (biodiesel) a partir de triacilglicerídeos, formando como co-produto glicerol (SOUSA, 2013).

O biodiesel é um termo usado para descrever “um combustível composto de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, que são derivados de óleos vegetais e/ou gorduras animais” (ZHAO *et al.*, 2013).

O biodiesel, no entanto, não é totalmente compatível com os motores de diesel convencionais, devido ao teor relativamente elevado de oxigênio. Como resultado, o biodiesel deve ser misturado com petro-diesel ou os motores têm que ser adaptados. Outras desvantagens do biodiesel, que foram mencionadas anteriormente, são as propriedades pobres de fluxo a frio, já que os pontos de névoa e de fluidez são superiores aos do petro-diesel. Além disso, o uso abundante de catalisadores básicos e os altos custos de processamento restringem esta tecnologia (GOSSELINK *et al.*, 2013). Sem mencionar a geração de grandes quantidades do glicerol como co-produto, já que como citado por SOUSA (2013), na reação de transesterificação pode-se assumir que para 1 m³ de biodiesel produzido, 100 kg de glicerol são formados. Assim a sua destinação torna-se uma questão preocupante, porque pode se tornar um problema ambiental sendo descartado como lixo ou efluente, caso não haja uma destinação adequada para tal co-produto.

Nesse sentido, uma alternativa para a obtenção de combustíveis renováveis com propriedades similares às do diesel é a desoxigenação catalítica de óleos vegetais e/ou gorduras que apresenta a grande vantagem de conduzir à formação não de ésteres, mas sim de hidrocarbonetos semelhantes aos presentes na fração diesel, além de não haver a formação de glicerol.

2.4. Desoxigenação catalítica

A maioria das preocupações em relação ao biodiesel pode ser superada pela redução do teor de oxigênio usando catalisadores heterogêneos. Isto pode ser atingido por transformação catalítica de óleos vegetais e/ou gorduras animais, sendo o processo conhecido por desoxigenação catalítica. Os hidrocarbonetos resultantes (livres de oxigênio) em sua maioria são constituídos por *n*-alcanos de cadeia longa (C₁₂ – C₁₈), sendo essa mistura de hidrocarbonetos conhecida como “green diesel”. Este “green diesel” é compatível como os combustíveis fósseis e com os motores a diesel

convencionais. Além disso, supera o desempenho dos combustíveis fósseis apresentando como, por exemplo, o número de cetano na faixa de 85 a 99 (em comparação com 45 a 55 para o diesel de petróleo) (MURZIN e MÄKI-ARVELA, 2010; SNÅRE *et al.*, 2009).

Após tratamento de desoxigenação catalítica dos triacilglicerídeos e/ou seus derivados, não se descarta uma etapa adicional de processamento, para que os biocombustíveis obtidos, possam ser utilizados diretamente nos motores a diesel convencionais (SULIMMA, 2008).

Em termo de catalisadores, a desoxigenação catalítica também tem suas vantagens. O processo de produção de biodiesel tem sido estabelecido e principalmente comercializado usando catalisadores homogêneos como alcóxidos de Na e K dissolvidos em metanol. Os catalisadores homogêneos são difíceis para separar da mistura dos produtos e, portanto, quantidades consideráveis de água contaminada são produzidas para remover os catalisadores básicos do biodiesel obtido. Por outro lado, os catalisadores heterogêneos utilizados na desoxigenação oferecem benefícios econômicos na produção a nível industrial, já que são facilmente separáveis, em comparação com os catalisadores homogêneos, e podem ser reciclados, diminuindo os custos de produção (KO *et al.*, 2012; SMITH *et al.*, 2009).

A relevância industrial da desoxigenação catalítica é confirmada pelo fato de empresas de refino como Neste Oil, Petrobras, SK-Innovation e UOP/Eni, possuírem patentes de processos de hidrotreamento de óleo vegetal para a produção do chamado “green diesel” Por exemplo, Neste Oil e UOP/Eni comercializam os seus produtos como “NExBTL” e “Ecofining”, respectivamente. O “green diesel” produzido apresenta melhores propriedades de combustão em relação ao biodiesel e supostamente está livre de enxofre, oxigênio, nitrogênio e compostos aromáticos (SANTILLAN e CROCKER, 2012; KO *et al.*, 2012; SNÅRE *et al.*, 2009).

A desoxigenação catalítica de óleos vegetais pode também ser utilizada para a obtenção de produtos químicos de interesse comercial. Produtos químicos de alto valor poderiam, por exemplo, ser produzidos por ajuste da desoxigenação seletiva para a produção de α -olefinas lineares. O uso de matérias-primas a base de óleos vegetais para a produção de α -olefinas lineares tem despertado o interesse por causa de seu elevado valor comercial em comparação aos combustíveis (GOSSELINK *et al.*, 2013).

Além dos esforços para a comercialização do “green diesel”, muitos estudos tem sido feitos para investigar o mecanismo de reação, as condições de reação, assim como também os catalisadores mais eficientes para a desoxigenação catalítica de óleos vegetais/gorduras. A maioria desses estudos é realizada empregando compostos modelo, ao invés de matérias-primas a base de triacilglicerídeos. Ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos são amplamente estudados devido à sua semelhança estrutural com óleos vegetais e são, portanto, muitas vezes considerados como compostos modelo adequados (KUBIČKOVÁ *et al.*, 2005).

A fim de evitar confusões, as definições das reações que podem ocorrer na desoxigenação catalítica de ácidos graxos são apresentadas sucintamente e esquematizadas na Figura 2.11.

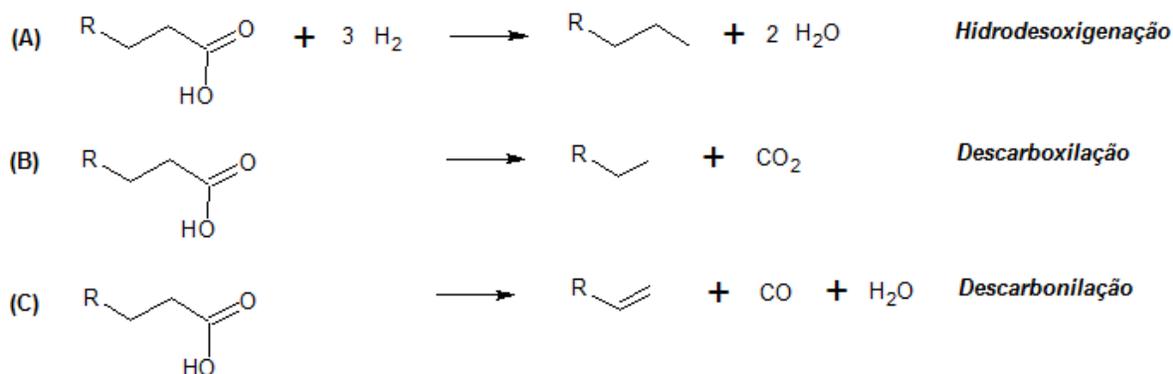


Figura 2.11 – Reações de desoxigenação catalítica possíveis de acontecer nos ácidos graxos (adaptado de GOSELINK *et al.*, 2013).

Desoxigenação (DO) abrange todas as reações que envolvem a remoção de oxigênio a partir de uma molécula. Para esta revisão, essa remoção geralmente será na forma de H₂O, CO₂ ou CO.

Hidrodesoxigenação (HDO) é o processo em que o oxigênio é removido de uma molécula utilizando-se H₂. Para os ácidos graxos, isto significa a redução do estado de oxidação do átomo de carbono do grupamento carboxila utilizando H₂ para formar hidrocarbonetos e água.

Descarboxilação/descarbonilação (DCX/DCN) abrange as reações de DO em que o oxigênio é removido de uma molécula na forma de CO₂ (descarboxilação) ou CO (descarbonilação). Para os ácidos graxos, isso renderia hidrocarbonetos e CO₂ no caso da descarboxilação; e hidrocarbonetos, CO e H₂O quando da descarbonilação. Como H₂ não é consumido durante estas reações, a DCX/DCN pode prosseguir durante as reações de DO em presença ou não de H₂. Em qualquer um destes casos, o hidrocarboneto resultante apresenta um átomo de carbono a menos do que o ácido original.

2.4.1 Desoxigenação catalítica em atmosfera de H₂

O primeiro trabalho publicado na literatura sobre a transformação de óleos vegetais em biocombustível data de 1986 e estudou o hidrocraqueamento do óleo de soja empregando os catalisadores Ni/Al₂O₃ e NiMo/Al₂O₃ nas formas reduzida e sulfetada, respectivamente (NUNES *et al.*, 1986). As reações foram conduzidas em condições drásticas de temperatura e pressão (T = 360 °C, P = 200 bar), tendo sido observado, por cromatografia em fase gasosa, a formação de produtos na faixa da gasolina e do diesel associados ao craqueamento térmico e hidrocraqueamento catalítico, respectivamente.

Posteriormente, diversos trabalhos foram publicados com o mesmo objetivo de obter biocombustíveis renováveis a partir de óleos vegetais/gorduras, triacilglicerídeos e ácidos graxos empregando o processo de HDO. Na maioria dos trabalhos se faz uso ou dos catalisadores tradicionais de hidrotratamento, sulfetos, ou de catalisadores a base de metais nobres (MELLER *et al.*, 2014; KUBIČKA *et al.*, 2010; KUBIČKA e KALUŽA, 2010; ŠIMÁČEK *et al.*, 2010; HUBER *et al.*, 2007).

2.4.1.1 Condições de reação e catalisadores

HUBER *et al.* (2007) mostraram que hidrocarbonetos na faixa do diesel podem ser obtidos a partir da reação de HDO utilizando óleo de girassol puro. No estudo, foi realizado o hidroprocessamento do óleo em um reator tubular de leito fixo em aço inoxidável, empregando-se como catalisador NiMo/Al₂O₃, que foi sulfetado *in situ* com uma mistura 9 % (v/v) H₂S/H₂ a uma vazão de 450 mL min⁻¹, a pressão atmosférica e

temperatura de 400 °C. A conversão do óleo de girassol foi avaliada em diferentes temperaturas (300, 350, 400 e 450 °C), a pressão constante de 50 bar e velocidade espacial em base volumétrica (LHSV) de 5,2 h⁻¹. Na alimentação foi utilizada uma razão (mL H₂/mL óleo) igual a 1600.

Foi observado pelos autores, a partir dos resultados de rendimento de carbono, que os produtos *n*-C₁₇ e *n*-C₁₈ foram obtidos em maior quantidade, sendo que o máximo de formação desses dois compostos foi 26 % e 40 %, respectivamente, ocorrendo para a temperatura de 350 °C. Ao analisarem o rendimento dos produtos *n*-C₁₇ (obtidos por DCX e DCN) e *n*-C₁₈ (obtido por HDO), a razão relativa dos compostos *n*-C₁₇/*n*-C₁₈ aumentou com o aumento da temperatura e, quando a reação foi realizada a 450 °C, os dois produtos apresentaram o mesmo rendimento. Assim, os autores concluíram que com o aumento de temperatura a taxa relativa de DCX mais DCN versus HDO aumenta.

Na análise dos produtos gasosos foi verificado que o rendimento a propano apresentou-se relativamente constante. Já para CO e CO₂, pequenos valores de rendimento foram obtidos para temperaturas acima de 350 °C, sendo que ambos aumentaram com o aumento da temperatura na mesma ordem de grandeza. Estes resultados indicam que as reações de DCN e DCX podem ocorrer por um mecanismo similar. Os autores notaram que na temperatura de 350 °C, em que houve o maior rendimento de *n*-C₁₇ e *n*-C₁₈, não foi observada a formação de CO e CO₂. HUBER *et al.* (2007) não discutiram por meio de qual rota o *n*-C₁₇ foi formado, se não houve formação de CO e CO₂. Para esclarecer essa dúvida há que se considerar as reações passíveis de ocorrer com os produtos gasosos.

O CO₂ pode reagir com o H₂ levando à formação de CH₄ e H₂O pela reação de metanação, como mostrado na Figura 2.12A, assim como pode formar CO e água pela reação reversa de deslocamento gás-água (Figura 2.12C). Já o CO pode, pela reação de metanação, formar CH₄ e H₂O (Figura 2.12B) (SNARE *et al.*, 2009). Mas isso não pode ser confirmado, já que os autores não apresentaram informações sobre a formação do CH₄.

Foi observado que o somatório dos rendimentos para os produtos *n*-C₁₅, *n*-C₁₆, *n*-C₁₇ e *n*-C₁₈ aumentou de 54 % para 75 %, quando a temperatura foi elevada de 300 °C para 350 °C. Segundo os autores esse aumento é devido à conversão dos triacilglicerídeos, ácidos graxos livres e intermediários oxigenados a *n*-alcanos. Acima de

350 °C foi verificado que o somatório dos rendimentos diminuiu, atingindo 36 % a 450 °C. Essa redução nos valores de rendimento foi devida, de acordo com os autores, ao craqueamento dos *n*-alcanos formados (*n*-C₁₅, *n*-C₁₆, *n*-C₁₇ e *n*-C₁₈), obtendo cadeias menores. Os resultados de rendimento para os produtos isomerizados e craqueados, definido pelos autores como sendo os produtos que saíram da faixa de hidrocarbonetos lineares *n*-C₁₅ – *n*-C₁₈, exceto CO, CO₂ e H₂, mostraram que para temperaturas acima de 350 °C houve um aumento considerável destes produtos, atingindo cerca de 22 % e 12 %, respectivamente.

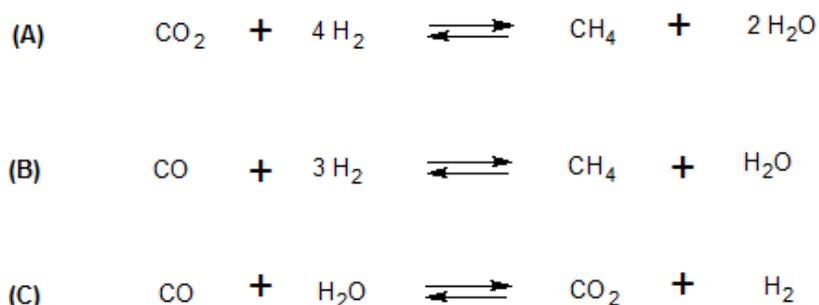


Figura 2.12 – Reações de metanação a partir do CO₂ (A), metanação a partir do CO (B) e reversa de deslocamento gás – água (C), possíveis de ocorrer com os produtos CO e CO₂ formados durante as etapas de descarbonilação e descarboxilação dos ácidos graxos (SNÁRE *et al.* 2009).

A partir desses resultados, HUBER *et al.* (2007) propuseram que a transformação dos triacilglicerídeos ocorre segundo uma sequência de reações, como apresentado na Figura 2.13, em que numa primeira etapa as insaturações das cadeias laterais dos triacilglicerídeos são hidrogenadas; em seguida os triacilglicerídeos hidrogenados são cataliticamente transformados em diversos compostos (mono e diacilglicerídeos, ácidos e ceras) os quais podem sofrer reações adicionais de DCX, DCN, HDO e isomerização conduzindo aos produtos observados.

Outros trabalhos da literatura (KUBIČKA *et al.*, 2010; KUBIČKA e KALUŽA, 2010) também apresentam rotas que explicam a formação de *n*-alcanos a partir de triacilglicerídeos empregando catalisadores sulfetados.

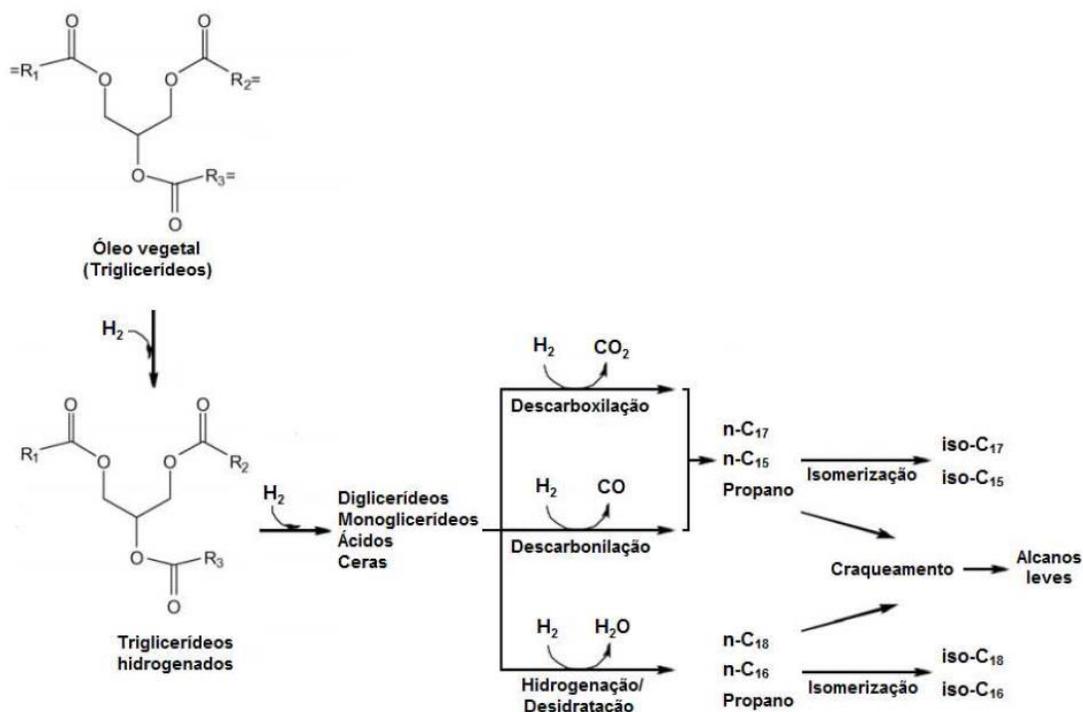


Figura 2.13 – Esquema da rota reacional para a conversão de triacilglicerídeos a *n*-alcanos (adaptado de HUBER *et al.*, 2007).

KUBIČKA e KALUŽA (2010) ao estudarem a HDO de óleo de colza a 35 bar, 260 – 280 °C, e 0,25 – 4 h⁻¹ em um reator de leito fixo, empregando catalisadores de Ni, Mo, e NiMo sulfetados e suportados em alumina, identificaram alguns intermediários da reação e sugeriram uma rota de DO dos triacilglicerídeos em hidrocarbonetos: os triacilglicerídeos sofrem craqueamento térmico formando ácidos graxos; em seguida, os ácidos graxos insaturados podem ser hidrogenados e convertidos a ácidos graxos saturados que podem ou (i) sofrer hidrogenação adicional que leva à formação de álcoois graxos e, finalmente, aos *n*-alcanos com um mesmo número de átomos de carbono do ácido de origem (HDO) ou (ii) sofrer DCX e/ou DCN conduzindo diretamente à formação de hidrocarbonetos, com um átomo de carbono a menos na cadeia do que o ácido de origem.

Nesse trabalho, a DO do óleo de colza foi estudada empregando catalisadores na forma sulfetada de Ni/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ e uma série de NiMo/Al₂O₃ com razões atômicas Ni/(Ni+Mo) na faixa 0,2 – 0,4, tendo sido observada a existência de uma sinergia entre Ni

e Mo em relação à atividade. Em particular, os autores concluíram que enquanto o Ni favorece a reação de DCX, o Mo favorece a reação de HDO. Já nos catalisadores NiMo/Al₂O₃ há um misto de DCX e HDO.

De uma forma geral, os trabalhos da literatura mostram que para uma pressão de operação constante, o aumento da temperatura favorece as reações de DCX/DCN, diminuindo a de HDO (HUBER *et al.*, 2007; KUBIČKA e KALUŽA, 2010), enquanto que para uma temperatura constante de reação, o aumento da pressão de H₂ conduz a uma diminuição das reações de DCX/DCN (KUBIČKA *et al.*, 2010).

Sabe-se que o grau de variação dos produtos formados e das reações envolvidas depende do catalisador empregado. Por esse motivo, outro grupo de catalisadores amplamente estudados nas reações de HDO de óleos vegetais, triacilglicerídeos e ácidos graxos para a produção de “green diesel”, são os catalisadores de metais nobres suportados. A desvantagem deste tipo de catalisadores é que não são viáveis para os processos em grande escala por sua disponibilidade limitada, custo elevado e sensibilidade a contaminantes (como compostos oxigenados) na carga. Embora os catalisadores metálicos sulfetados superem os problemas com catalisadores de metais nobres, há relatos de que quando empregados em longos tempos de reação os catalisadores sulfetados sofrem desativação devido à perda de enxofre das fases ativas (KUBIČKA e HORÁČEK, 2011) sendo, por isso, necessário acrescentar um agente sulfetante à carga como, por exemplo, CS₂ ou DMDS (dimetil dissulfeto), de forma a diminuir significativamente a desativação. Entretanto, a adição de agentes sulfetantes ao óleo vegetal elimina a principal vantagem de se obter um biocombustível livre de enxofre, já que, dependendo das condições operacionais empregadas, compostos sulfurados podem estar presentes no produto final (TOBA *et al.*, 2011).

Recentemente, catalisadores a base de carbetos e nitretos de metais de transição têm sido avaliados nas reações de hidrotreamento e desoxigenação de óleos vegetais, triacilglicerídeos e ácidos graxos (HOLLAK *et al.* 2013; SOUSA, 2013; SOUSA 2012; SOUSA, 2009; SULIMMA, 2008), sendo considerados como materiais bastante promissores.

2.4.1.2 Carbetos de metais de transição como catalisadores

Um trabalho desenvolvido no NUCAT (SOUSA, 2009) empregando carbeto de molibdênio mássico suportado em diferentes materiais (Al_2O_3 , SiO_2 e HZSM-5) como catalisador na HDO do óleo de girassol mostrou que, ao contrário dos sulfetos, o carbeto de molibdênio promove prioritariamente a reação de HDO dos ácidos graxos formados no craqueamento térmico primário dos triacilglicerídeos constituintes do óleo, com supressão das rotas de DCN e DCX.

Nesse estudo, anteriormente à avaliação, cada catalisador foi sintetizado *in situ* utilizando a metodologia de TPC. Os testes de avaliação foram realizados em um reator tubular de leito fixo à temperatura de 360 °C e pressão de 50 bar, uma velocidade espacial mássica (WHSV) de 5 h⁻¹ e uma razão de mL H₂/mL óleo igual a 1600.

Nos testes empregando os catalisadores $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$, elevados valores de conversão foram obtidos, como pode ser observado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Valores de conversão obtidos durante a reação de HDO do óleo de girassol utilizando $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$.

Condições: T = 360 °C; P = 50 bar; WHSV = 5 h⁻¹ (SOUSA, 2009).

| Materiais | Conversão (%) |
|--|----------------------|
| $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico | 80 |
| $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ | 90 |
| $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 90 |
| $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ | 75 |

Com base nos resultados obtidos na transformação de óleo de girassol foi proposto que, nas condições reacionais empregadas, duas etapas distintas ocorrem

simultaneamente: na primeira, denominada craqueamento térmico, espécies ácidas (principalmente ácidos carboxílicos) são formadas na decomposição térmica dos triacilglicerídeos; na segunda, as espécies obtidas na primeira etapa sofrem HDO, o que leva à formação predominante de hidrocarbonetos saturados.

De todos os catalisadores estudados, o β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ apresentou os melhores resultados em relação à seletividade, sendo o produto principal o *n*-C₁₈. Foi observada uma seletividade a ácidos graxos de 5 %, indicando que cerca de 95 % dos ácidos formados no craqueamento térmico primário foram convertidos a hidrocarbonetos.

Vale ressaltar que a pequena quantidade de 5 % de ácido graxo que não foi convertida é, do ponto de vista industrial, muito elevada. O autor atribuiu que isso provavelmente ocorreu pelo fato de o óxido precursor do carbeto de molibdênio (MoO₃/ γ -Al₂O₃) ter sido sintetizado pelo método de espalhamento térmico que, após estudos adicionais, ficou comprovado que não é o melhor método de síntese, já que o MoO₃ encontra-se muito pouco disperso sobre o suporte.

Visando aprofundar e melhorar o trabalho desenvolvido por SOUSA (2009), um outro estudo foi desenvolvido no NUCAT (SOUSA, 2013), avaliando-se o efeito da variação das condições reacionais na HDO de óleo de girassol e moléculas modelo de ácidos graxos (esteárico e oleico), utilizando como catalisador β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃. Com base nos resultados foi proposta uma rota de reação para a transformação dos ácidos graxos em hidrocarbonetos lineares.

O catalisador foi sintetizado *in situ* empregando-se a metodologia de TPC, de uma amostra 20 % (m/m) MoO₃/ γ -Al₂O₃ preparada por impregnação ao ponto úmido. No TPC utilizou-se uma mistura carburante 20 % (v/v) CH₄/H₂ e temperatura de síntese de 650 °C/2 h. O β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ foi avaliado na reação de hidrotreamento do óleo de girassol e os resultados indicaram que nas condições empregadas (T = 360 °C e P = 50 bar) a conversão foi total e houve a formação seletiva de hidrocarboneto *n*-C₁₈.

Considerando-se que a primeira etapa no hidrotreamento do óleo de girassol é o craqueamento térmico do triacilglicerídeo, SOUSA (2013) fez uma série de estudos de HDO do ácido oleico que permitiram determinar as melhores condições de reação para as moléculas de ácido graxo (P = 30 bar; WHSV=10 h⁻¹), tal como mostrado na Figura 2.14.

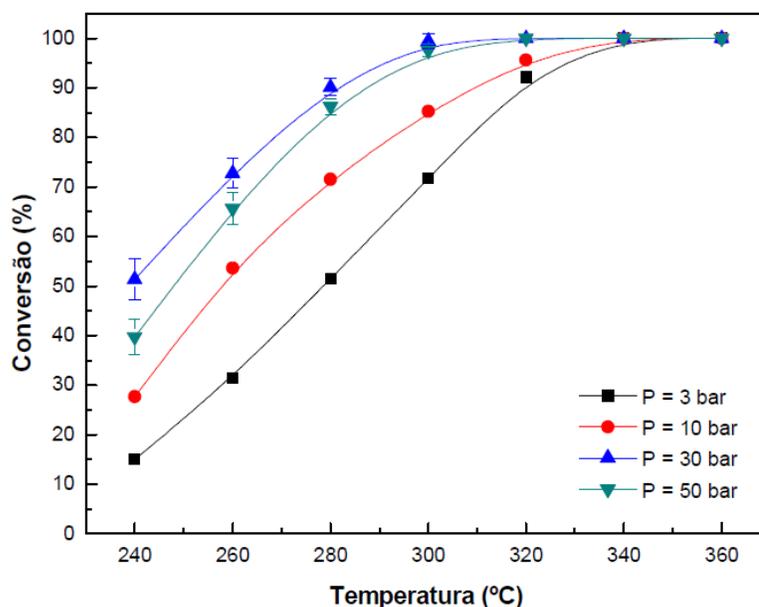


Figura 2.14 – Variação de pressão na conversão do ácido oleico (AO) em função da variação de temperatura. Condições: WHSV= 10 h⁻¹; carga 5 % AO/*n*-C₁₆ (SOUSA, 2013).

Para os dois ácidos estudados, oleico e esteárico, o principal produto foi o *n*-C₁₈, o que permitiu concluir que a reação ocorreu via hidrogenação da carboxila com pequena contribuição das rotas de DCX e DCN.

Com base na distribuição dos produtos obtida na HDO do ácido oleico, SOUSA (2013) propôs uma rota reacional, que é mostrada esquematicamente na Figura 2.15.

HOLLAK *et al.* (2013) estudaram a HDO de ácido oleico utilizando como catalisadores Mo₂C e W₂C suportados em nanofibras de carbono (CNF). Os testes catalíticos foram realizados em um reator batelada (50 bar de pressão e 350 °C de temperatura de reação). Os autores mostraram que os carbetos de W e Mo, além de serem ativos na HDO de ácidos graxos insaturados, também apresentaram elevados valores de seletividade a parafinas e olefinas.

Além disso, os autores observaram que apesar do W₂C/CNF ser mais ativo do que o Mo₂C/CNF, este conduziu a uma maior formação de produtos olefínicos, os quais são responsáveis pela desativação observada. Assim, os autores mostraram que enquanto o W₂C/CNF é mais adequado para a produção de produtos olefínicos de alto valor, o Mo₂C/CNF é o catalisador preferido quando são desejadas parafinas como produto final.

Por outro lado, o Mo₂C/CNF apresentou uma maior estabilidade em comparação ao W₂C/CNF.

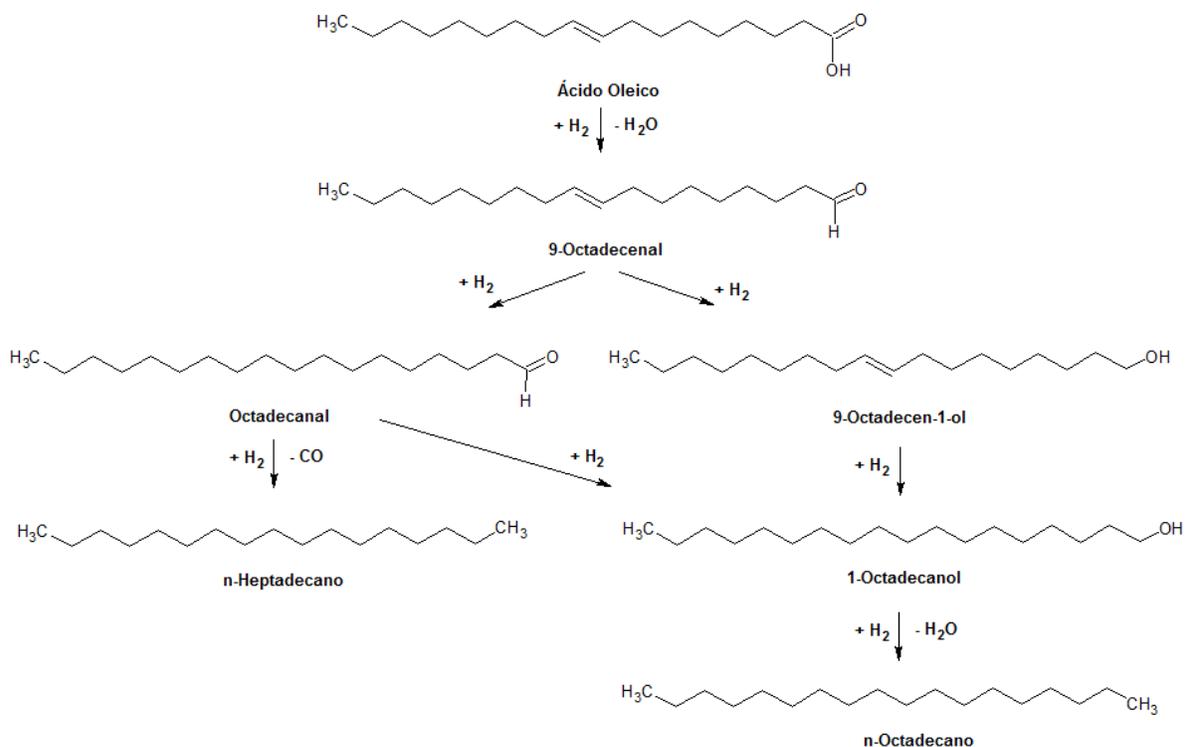


Figura 2.15 – Rota de reação proposta para a transformação do ácido oleico empregando β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ (SOUSA, 2013).

2.4.2 Desoxigenação catalítica em atmosfera inerte

A principal desvantagem da HDO de óleos vegetais e ácidos graxos está relacionada ao uso de H₂, que é produzido industrialmente empregando matérias-primas não renováveis (MORGAN *et al.*, 2012; SANTILLAN e CROCKER, 2012). Assim, há um grande interesse em desenvolver catalisadores que promovam a DO de óleos vegetais e ácidos graxos em atmosfera inerte.

Na DO em atmosfera inerte, a produção de um combustível envolve a remoção do grupo carboxila da estrutura do ácido graxo por meio da formação de CO₂ (DCX) ou CO

(DCN), como esquematizado na Figura 2.11. Assim, a cadeia do hidrocarboneto linear produzido possui um átomo de carbono a menos do que o ácido graxo de origem. Uma vantagem desta abordagem é que, a princípio, não é necessária a utilização de H₂.

2.4.2.1 Condições de reação e catalisadores

A literatura relacionada com a DO catalítica de ácidos graxos, triacilglicerídeos e óleos vegetais é significativamente menos abundante, quando comparada com a DO em presença de H₂.

Os primeiros trabalhos neste tema foram efetuados pelo grupo de SNÅRE (SNÅRE *et al.*, 2006) nos quais o desempenho de vários catalisadores metálicos suportados (Ni, Ru, Pd, Pt, Ir, Os e Rh) foi investigado na DO de ácido esteárico em atmosfera inerte (He). Os testes catalíticos foram realizados a 300 °C e 6 bar de pressão, em um reator semi-batelada, tendo sido observadas excelentes atividades para os catalisadores de Pd (5 % Pd/C). Com base neste trabalho, vários estudos foram realizados na DO de diferentes derivados de óleos/gorduras usando esse catalisador em atmosfera inerte (BERNAS *et al.*, 2010; IMMER *et al.*, 2010; SIMAKOVA *et al.*, 2010; LESTARI *et al.*, 2009; LESTARI *et al.*, 2008; MÄKI-ARVELA *et al.*, 2008; SNÅRE *et al.*, 2008; MÄKI-ARVELA *et al.*, 2007; SNÅRE *et al.*, 2007; SNÅRE *et al.*, 2006; KUBIČKOVA *et al.*, 2005).

Catalisadores a base de sulfetos não apresentam atividade significativa para a DO de ácidos graxos e triacilglicerídeos em atmosfera inerte. Além disso, com o decorrer do tempo, tende a ocorrer a perda de enxofre da fase ativa. Estes catalisadores são principalmente ativos na HDO, em que H₂ é necessário (GOSSELINK *et al.*, 2013).

O composto modelo mais amplamente estudado na literatura é o ácido esteárico (LESTARI *et al.*, 2008; MÄKI-ARVELA *et al.*, 2007; SNÅRE *et al.*, 2006; KUBIČKA *et al.*, 2005). Nesses estudos, a DO do ácido graxo tem sido investigada principalmente sobre Pd/C e Pt/C em reatores semi-batelada a temperaturas e pressões de He nas faixas 270 – 330 °C e 6 – 17 bar, respectivamente. KUBIČKA *et al.* (2005) obtiveram uma conversão de 41 % e uma seletividade para *n*-C₁₇ de 80 % empregando um catalisador comercial 5 % Pd/C. O *n*-C₁₇ correspondeu à DCX do ácido esteárico, o que é validado pela

formação de CO₂, detectado na fase gasosa. Os demais produtos secundários consistiram em isômeros posicionais de heptadecenos e CO.

SNÅRE *et al.* (2006) observaram conversão completa de ácido esteárico e seletividade de 98 % para produtos desoxigenados C₁₇ empregando um catalisador Pd/C. Além das reações de DO, outras reações, tais como a hidrogenação, desidrogenação, ciclização, dimerização e craqueamento, foram observadas em várias extensões, dependendo das condições de reação. Além disso, foi observado que a reação de DCX foi mais favorecida sobre o catalisador Pd/C, enquanto que a reação de DCN foi mais favorecida sobre o catalisador de Pt/C.

MÄKI-ARVELA *et al.* (2007) obtiveram rendimentos elevados (97 %) do produto desejado *n*-C₁₇ empregando 5 % Pd/C como catalisador. Outros produtos também foram obtidos, como compostos C₁₇ insaturados e aromáticos. Os resultados demonstraram que a transformação catalítica do ácido graxo procedeu principalmente por meio de DCX, de acordo com a análise da fase gasosa. A atmosfera de gás e a acidez do catalisador foram fatores importantes para a determinação da seletividade do produto.

LESTARI *et al.* (2008) estudaram o efeito do suporte de carbono sintético (Sibunit) e carbono ativado na DO catalítica de ácido esteárico sobre um catalisador 4 % Pd/C. A DO catalítica de ácido esteárico resultou na formação paralela de *n*-C₁₅ e *n*-C₁₇. Os resultados das seletividades mostraram que ambos os produtos são formados paralelamente. Além disso, a distribuição dos produtos foi independente da conversão. A formação de *n*-C₁₅ não foi reportada nos trabalhos de KUBIČKA *et al.* (2005), SNÅRE *et al.* (2006) e MÄKI-ARVELA *et al.* (2007), nos quais principalmente *n*-C₁₇ foi obtido como produto na DO de ácido esteárico. Os autores concluíram que a distribuição de produtos na DO catalítica de ácido esteárico é dependente do tipo de suporte do material de carbono, para a produção benéfica de parafinas de cadeia mais longa.

MÄKI-ARVELA *et al.* (2007) compararam o uso de reatores batelada e semi-batelada na DO de um éster de ácido graxo. O estearato de etila foi desoxigenado a 300 °C, utilizando um catalisador 5 % Pd/C, em atmosfera inerte a 17 bar. Os resultados mostraram que o reator semi-batelada com uma purga de gás no reator apresentou conversões mais elevadas em comparação com o modo de operação de batelada. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que os principais produtos em fase gasosa, CO

e CO₂, podem atuar como venenos do catalisador e, assim, o envenenamento pode ser retardado por meio do uso do reator semi-batelada, com purga dos gases dos produtos.

Estudos envolvendo reatores contínuos são interessantes devido ao fato de que o funcionamento contínuo é favorecido em ambientes industriais. A DO catalítica contínua de ácidos graxos e ésteres foi investigada em reatores contínuos de leito fixo (BERNAS *et al.*, 2010; LESTARI *et al.*, 2009; MÄKI-ARVELA *et al.*, 2008). MÄKI-ARVELA *et al.* (2008) investigaram a DO catalítica de ácido láurico empregando 5 % Pd/C a 270 °C e 10 bar de argônio. Os autores notaram que a conversão de ácido láurico diminuiu substancialmente 18 min após o início da reação, desde um valor inicial de 68 % até 10 % e continuou a diminuir lentamente até alcançar um valor constante de 6 %. A seletividade para os produtos desejados *n*-C₁₁ e undeceno foi superior a 95 %, independentemente da conversão. A estabilidade do catalisador foi ligeiramente melhorada utilizando solventes de ponto de ebulição mais baixos, tais como o mesitileno e decano, em comparação com dodecano. O fator decisivo para a desativação do catalisador foi a quantidade de ácido láurico que esteve em contato com o catalisador. A razão para a desativação do catalisador foi envenenamento por CO, CO₂ e coque. Apesar da desativação do catalisador, as seletividades altas para os produtos de hidrocarbonetos C₁₁ foram mantidas.

LESTARI *et al.* (2009) estudaram o efeito da atmosfera de reação na DO catalítica de ácido esteárico puro em um reator de leito fixo, empregando o catalisador 5 % Pd/C (Sibunit), a 360 °C e 10 bar. Em uma primeira etapa a atmosfera de reação foi de argônio e, logo após, o reator foi pressurizado com uma mistura gasosa 5 % (v/v) H₂/argônio, como esquematizado na Figura 2.16.

Os resultados mostraram que em atmosfera inerte a conversão do ácido esteárico foi inicialmente alta e decresceu com o aumento de tempo de reação sem atingir as condições de estado estacionário até 1230 min, tempo em que foi mudada a atmosfera a 5 % H₂/argônio. Após mudança da atmosfera de reação obteve-se um desempenho estável do catalisador, com aproximadamente 15 % de conversão do ácido esteárico. Os principais produtos em fase líquida foram *n*-C₁₇ e heptadeceno, enquanto que os principais produtos gasosos foram CO e CO₂, mostrando que as reações de DCN e DCX ocorreram simultaneamente na transformação do ácido graxo. Os autores sugeriram que a causa de desativação do catalisador foi envenenamento do catalisador por coque e que

essa desativação foi retardada, já que os principais produtos gasosos, CO e CO₂, foram parcialmente removidos durante o teste.

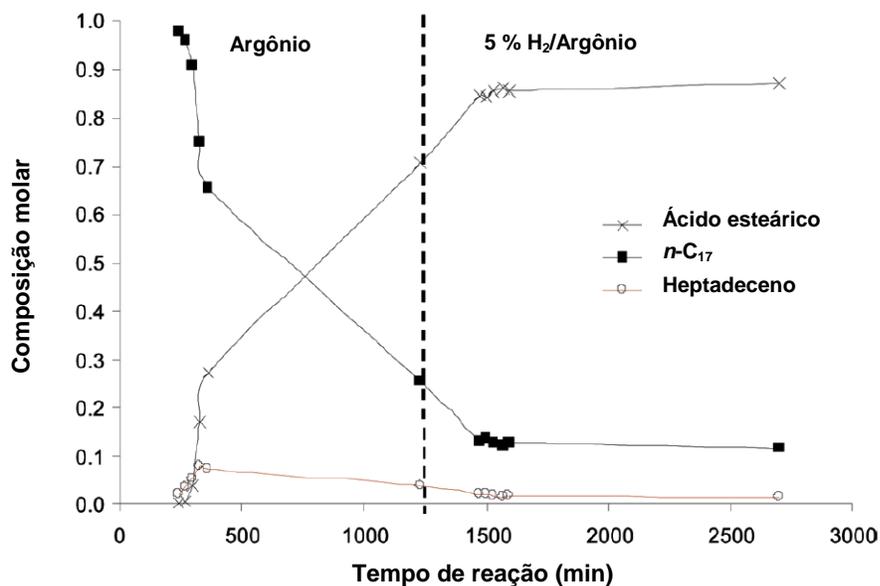


Figura 2.16 – Desoxigenação de ácido esteárico puro. Condições: T = 360 °C; P = 10 bar (primeiro argônio e após 5 % H₂/argônio) (adaptado de LESTARI *et al.*, 2009).

BERNAS *et al.* (2010) investigaram a DO de ácido láurico puro em atmosfera inerte (argônio) empregando como catalisador 1 % Pd/C (Sibunit). A influência das condições de reação, tais como pressão (5 – 20 bar), temperatura de reação (300 – 360 °C) e vazão de gás foram analisadas com o objetivo de estudar a desativação do catalisador. Os resultados de conversão do ácido láurico mostraram que, a 360 °C em condições livres de solvente, a conversão atingiu um valor de cerca de 30 %, já na temperatura de 300 °C a conversão caiu para 3 %, mostrando que a atividade do catalisador pode ser melhorada pelo aumento da temperatura. Os principais produtos obtidos foram n-C₁₁ (DCX) e undeceno (DCN). Os autores atribuíram, a princípio, como razões para a desativação do catalisador: sinterização; lixiviação da fase ativa; ou envenenamento. A sinterização não pode ser uma causa da desativação, já que o tamanho das partículas de metal não se alterou durante a reação; a lixiviação do metal foi descartada porque Pd não foi detectado nos produtos líquidos. Assim, o coque foi o motivo mais provável para a desativação do catalisador, já que o valor de área específica

decreceu em 20 % durante a reação. Além disso, os autores mostraram que a variação da pressão do gás inerte não causou nenhum impacto significativo sobre o desempenho do catalisador.

Têm sido efetuados estudos envolvendo, além de ácidos graxos saturados, ácidos graxos insaturados. Por exemplo, SNARE *et al.* (2008) pesquisaram a DO do ácido oleico em um reator semi-batelada. As reações foram realizadas empregando o catalisador 5 % Pd/C, sob pressão e temperatura nas faixas 15 – 27 bar e 300 – 360 °C. Os autores propuseram uma rota de reação da DO de ácido oleico, em atmosfera inerte (argônio), como mostrada na Figura 2.17.

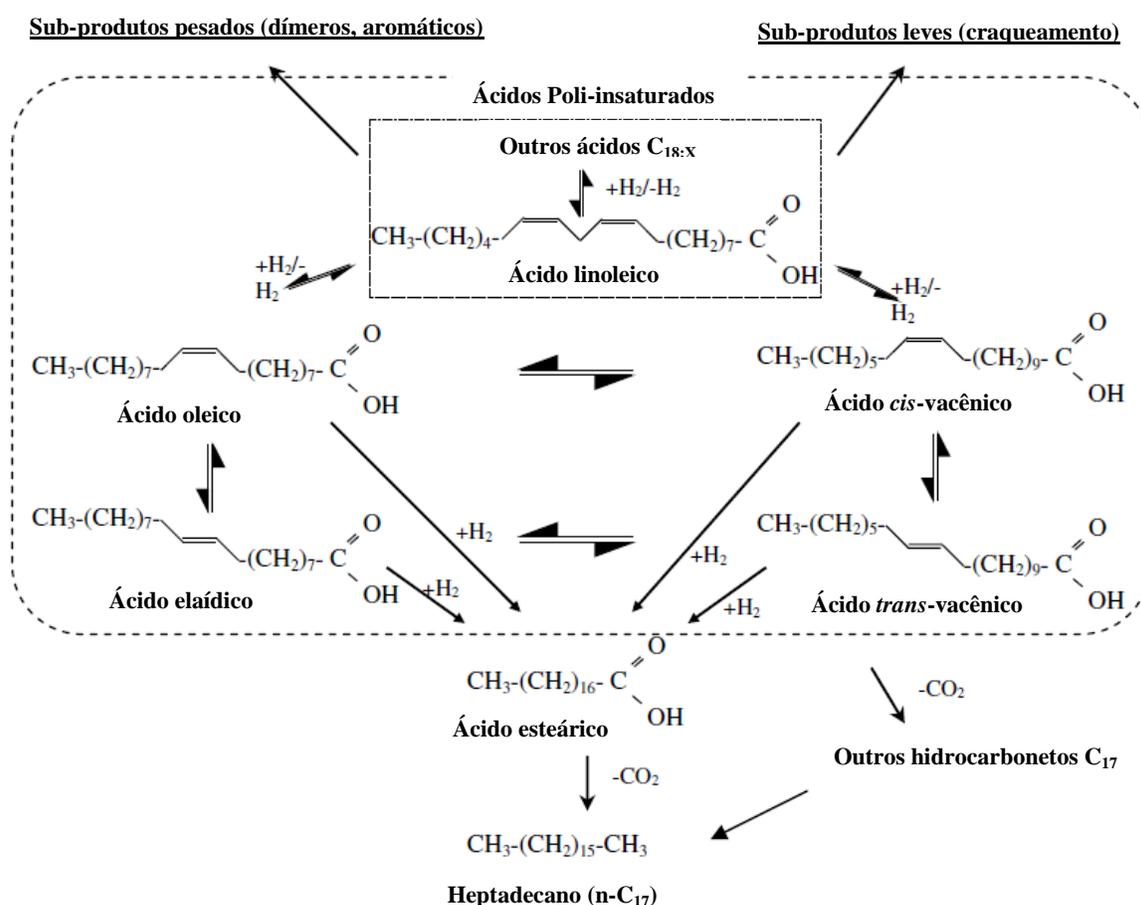


Figura 2.17 – Rota de reação da desoxigenação de ácido oleico em atmosfera inerte (adaptado de SNARE *et al.*, 2008).

Os autores observaram que a reação de DO do ácido oleico ocorreu via hidrogenação da ligação dupla conduzindo à formação do ácido saturado (ácido esteárico) o qual sofreu DO. Como a reação foi conduzida em atmosfera inerte, os autores propuseram que o H₂ foi proveniente de uma reação de re-distribuição de H₂ (por exemplo, a desidrogenação da carga a sub-produtos insaturados como ácidos poli-insaturados e compostos aromáticos). Uma outra hipótese levantada pelos autores é de que durante a etapa de redução do catalisador anteriormente à reação em atmosfera inerte ocorre a adsorção de H₂ na superfície do catalisador, o qual se dessorveria durante a reação e, dessa forma, participaria da reação.

Além disso, os autores observaram a isomerização posicional e geométrica do ácido oleico levando à formação de ácido elaídico e vacênico, como reações prévias à etapa de hidrogenação. O principal produto da DO do ácido oleico foi o *n*-C₁₇, mas quantidades menores de isômeros posicionais insaturados (1-, 3-, e 8- heptadeceno) e de aromáticos C₁₇ foram detectados. Foram observadas também formações de produtos mais pesados e mais leves, estes últimos formados por craqueamento. As moléculas mais pesadas não puderam ser devidamente identificadas, no entanto, de acordo com a análise de GC/MS as massas moleculares foram acima de 400.

IMMER *et al.* (2010) estudaram a DO catalítica em fase líquida dos ácidos esteárico e oleico utilizando um catalisador 5 % Pd/C, empregando um reator semi-batelada. Os autores determinaram que a DO catalítica de ácido esteárico em atmosfera de He ocorre principalmente via DCX, obtendo como produtos líquidos *n*-C₁₇ e heptadecenos. Após a conversão completa do ácido esteárico, hidrogenação de heptadecenos por transferência de H₂ a partir do solvente dodecano resultou em um rendimento de *n*-C₁₇ de 98 %. Já a DO catalítica de ácido oleico em atmosfera de He ocorreu principalmente via DCN e a taxa foi substancialmente mais lenta do que a DO de ácido esteárico em condições semelhantes. Alcançou-se uma conversão de 11% do ácido oleico e os produtos obtidos foram 88 % heptadecenos e 12 % *n*-C₁₇, consistente com DCN como a principal rota de reação.

Catalisadores sem a presença de metais nobres também têm sido estudados na reação de DO de ácidos graxos e óleos vegetais em atmosfera inerte. Por exemplo, NA *et al.* (2010) investigaram a DCX de ácido oleico utilizando hidrotalcitas com três teores de MgO diferentes (30, 63 e 70 % em massa) e verificaram que o teor de MgO e a temperatura de reação desempenham papéis fundamentais na reação de DCX. Em

menores temperaturas de reação e baixa concentração de MgO, a conversão de ácido oleico ocorreu em pequena extensão. Os autores observaram que a maioria das moléculas de oxigênio do ácido oleico foi removida sob a forma de CO₂ (DCX). Por outro lado, as conversões de ácido oleico superaram 98 % e o conteúdo de oxigênio no produto de reação foi inferior a 1 % (m/m) no caso da DCX com MG63 (63 % de MgO) e MG70 (70 % de MgO) a 400 °C. No entanto, a seletividade para heptadeceno, um produto da DCX direta do ácido oleico foi baixa (cerca de 10%). Hidrocarbonetos como octano e nonano foram produzidos no caso de MG63 e MG70 a 400 °C, indicando que reações de craqueamento e DCX ocorreram simultaneamente. Os autores encontraram produtos sólidos formados na reação a 350 °C e assumiram que estes eram resultantes da saponificação entre o ácido oleico e o MgO ($2R-COOH + MgO \rightarrow Mg[OOC-R]_2 + H_2O$), já que ao analisar por DRX o catalisador usado não se observaram as difrações características do MgO. Entretanto, os autores não forneceram a composição dos catalisadores após a reação. Os autores concluíram que 400 °C é a temperatura mais conveniente de reação para que a DCX prevaleça sobre a saponificação, levando em conta os valores de conversão e a estabilidade dos catalisadores.

A desativação catalítica parece ser mais severa durante as reações de DO em atmosfera inerte, tendo sido relacionada com a presença de compostos insaturados. A diminuição de pressão de H₂ durante a reação resulta em um aumento da quantidade de compostos insaturados e uma desativação do catalisador mais severa. SNÅRE *et al.* (2006) reportaram desativação mais rápida do catalisador quando era obtida uma seletividade mais alta para produtos insaturados.

A formação de produtos insaturados muitas vezes também dá origem a CO na corrente de gás como um produto de DCN direta, o que pode conduzir à desativação do catalisador, devido a envenenamento ou formação de carbonilas.

A formação de coque depositado irreversivelmente (referido como coque duro, por exemplo, carbono grafítico ou compostos aromáticos policíclicos) a partir de compostos insaturados também é mencionada na literatura como uma razão para a desativação dos catalisadores. LESTARI *et al.* (2009) reportaram a presença de pequenas quantidades de compostos aromáticos durante a DO de ácido esteárico sobre Pd/C, que foi relacionada com a formação de coque e uma diminuição da área específica do catalisador. Os autores sugeriram que os produtos insaturados foram a origem da formação de compostos aromáticos e a subsequente formação de coque. A formação de alquilbenzenos como

produtos secundários (por exemplo, undecilbenzeno) também foi observada durante a DO de ácidos graxos.

A acessibilidade reduzida dos clusters de metal ativo poderia também ser explicada pela adsorção de reagentes ou produtos insaturados (secundários) sobre o catalisador pela ligação dupla C=C na cadeia alquílica, como foi estudado por IMMER *et al.* (2010). Ao contrário do caso de formação de coque duro, a inibição por adsorção dos reagentes insaturados poderia ser um processo reversível.

De modo a provar que a adsorção forte da ligação dupla de ácidos insaturados conduz, de fato, a uma desativação, HOLLAK *et al.* (2014) selecionaram Pd/SiO₂ como catalisador, pois a SiO₂ é considerada como quimicamente inerte em relação aos ácidos graxos nas condições de reação comumente empregadas. As reações de DO catalítica foram conduzidas por 20 h a 250 °C e 7 bar de pressão de N₂, em um reator batelada. Os autores observaram que a inibição catalítica é causada pela forte, mas reversível, adsorção das moléculas insaturadas pela ligação dupla C=C nos sítios ativos de Pd. A inibição ocorreu na presença de cargas ou produtos insaturados, bem como na presença de CO. Os agentes de inibição mostraram ter efeitos dramáticos sobre a atividade de DO, mesmo quando estão presentes em quantidades muito pequenas. No entanto, a inibição é reversível e a presença de H₂ é essencial para regenerar eficazmente a atividade de DO.

2.4.2.2 Carbetos de metais de transição como catalisadores

Não foram encontrados na literatura trabalhos de DO catalítica de óleos vegetais e/ou derivados empregando carbetos de metais de transição em atmosfera inerte, o que torna o presente estudo mais interessante e importante.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais utilizados

Os materiais empregados durante a realização desta dissertação são listados a seguir:

3.1.1 Gases

- ❖ Hélio (He) (LINDE GASES LTDA, 99,995 % de pureza);
- ❖ Hidrogênio (H₂) (LINDE GASES LTDA, 99,995 % de pureza);
- ❖ Metano (CH₄) (LINDE GASES LTDA, 99,995 % de pureza);
- ❖ Nitrogênio (N₂) (LINDE GASES LTDA, 99,995 % de pureza);
- ❖ Mistura 20 % (v/v) CO/He (LINDE GASES LTDA, 99,995 % de pureza);
- ❖ Mistura 0,5 % (v/v) O₂/N₂ (LINDE GASES LTDA, 99,995 % de pureza).

3.1.2 Reagentes

- ❖ Heptamolibdato de amônio tetra-hidratado (FLUKA ANALYTICAL, 99 % de pureza);
- ❖ Alumina (γ -Al₂O₃) (BASF);
- ❖ Ácido oleico (C_{18:1}) (VETEC, 98 % de pureza);
- ❖ *n*-hexadecano (*n*-C₁₆) (SIGMA - ALDRICH, 99 % de pureza);
- ❖ *n*-tetradecano (*n*-C₁₄) (SPECTRUM, 99 % de pureza);

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Unidade experimental para síntese e caracterização dos catalisadores

As sínteses e a caracterização *in situ* dos catalisadores foram conduzidas em uma unidade de bancada, representada esquematicamente na Figura 3.1.

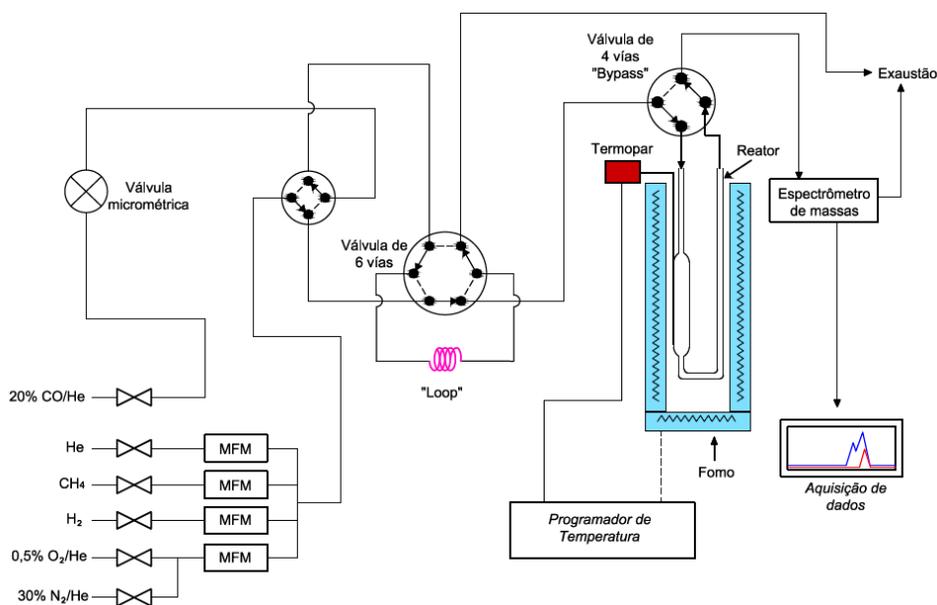


Figura 3.1 – Unidade experimental utilizada para as sínteses e caracterização *in situ* dos catalisadores (adaptado de SOUSA, 2013).

Os gases, procedentes dos cilindros externos, foram direcionados aos controladores de vazão (MKS, modelo 1179A12CS1AV) pelas linhas constituídas por tubos de aço de 1/8". As vazões dos diversos gases foram estabelecidas em um painel de controle (MKS, modelo Type 247) antes de serem enviadas ao reator.

Por meio de uma válvula (Valco, modelo 4C4UWT) de quatro vias foi possível enviar um gás ao reator, ao passo que o mesmo pôde ser isolado do sistema, quando a

válvula foi girada para a posição “bypass”, processo esse necessário durante diversas etapas da síntese e caracterização.

Uma válvula (Valco, modelo 4C6UWT) de seis vias, localizada antes do reator, foi utilizada para injeção de volumes conhecidos (“loop”) de gases que chegam à mesma por outra linha.

Em todos os experimentos dispôs-se de um reator tubular de quartzo, em forma de U, com dimensões de 6 mm de diâmetro, possuindo um bulbo de 18 mm de diâmetro no qual o sólido (precursor de catalisador) era colocado sobre lã de quartzo.

Para o aquecimento foi utilizado um forno com potência suficiente para alcançar 1100 °C, sendo a programação de temperatura realizada por meio de um controlador/programador (Therma, modelo TH 2031P).

Os gases provenientes do reator eram enviados a um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) conectado em linha com a unidade, dotado de sistema de aquisição de dados computadorizada, o qual tornou possível acompanhar tanto a etapa de síntese do catalisador, como realizar as caracterizações *in situ*.

3.2.2 Síntese do precursor de carbetos

Alumina (γ -Al₂O₃) foi empregada como suporte do β carbetos de molibdênio (β -Mo₂C) e do α carbetos de molibdênio (α -MoC_{1-x}). Inicialmente foi preparada uma amostra de MoO₃/ γ -Al₂O₃ com teor nominal de 26 % (m/m) de MoO₃ utilizando-se o método de impregnação ao ponto úmido, o qual consistiu, sucintamente, em dissolver o sal de molibdênio (heptamolibdato de amônio (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) na menor quantidade de água destilada possível, de modo a que o teor de MoO₃ desejado fosse obtido após a calcinação. A massa de heptamolibdato de amônio empregada foi tal de modo a se obter, um teor de carbetos de 20 %, ou seja, 20 % (m/m) carbetos/suporte.

A impregnação da solução de molibdênio foi feita em múltiplas etapas. Um volume da solução de heptamolibdato de amônio inferior ao volume de poros da γ -Al₂O₃ foi gotejada uniformemente sobre o suporte e, após isso, a amostra foi levada à estufa por 1 h a 120 °C, para eliminação do excesso de umidade. Esse procedimento foi repetido

várias vezes até toda a solução ser inteiramente gotejada. Após a impregnação de toda a solução de molibdênio o material foi seco em estufa a 120 °C durante 12 h e, em seguida, calcinada a 500 °C/3 h. Empregou-se, para as etapas de secagem final e calcinação uma mufla que permite programar a subida de temperatura a uma taxa de 10 °C min⁻¹. Ao final da etapa de calcinação obteve-se a amostra MoO₃/γ-Al₂O₃ com teor nominal de óxido de 26 % (m/m).

3.2.3 Síntese do β-Mo₂C suportado em γ-Al₂O₃

O β-Mo₂C/γ-Al₂O₃ foi sintetizado empregando-se a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC) desenvolvida por **Lee et al. (1987)**. Tanto a síntese do catalisador, quanto as caracterizações *in situ* foram realizadas na unidade experimental ilustrada na Figura 3.1.

Anteriormente à etapa de carburação, realizou-se uma etapa de pré-tratamento em atmosfera inerte para eliminação de toda umidade e gases adsorvidos na amostra. O procedimento empregado consistiu na transferência de 300 mg do óxido precursor (26 % MoO₃/γ-Al₂O₃) para o reator, de modo a serem submetidos a aquecimento sob corrente de He (50 mL min⁻¹), a uma taxa de 10 °C min⁻¹, até 500 °C, permanecendo nessa temperatura por 120 min.

Em seguida, a amostra foi resfriada com a mesma corrente de He até a temperatura ambiente e, após a mudança dos gases, o precursor foi aquecido a uma taxa de 2,5 °C min⁻¹ sob corrente de 20 % (v/v) CH₄/H₂ (100 mL min⁻¹) até atingir a temperatura de 650 °C, na qual permaneceu por 2 h, tempo necessário para que os sinais dos íons correspondentes aos compostos formados durante a carburação, m/z = 18 (H₂O) e m/z = 28 (CO), monitorados pelo espectrômetro de massas, retornassem à linha de base, indicando assim o encerramento da reação de carburação, conforme representado na Figura 3.2. Após a síntese do β-Mo₂C/γ-Al₂O₃ com teor nominal de 20 % (m/m), o sistema foi resfriado com H₂ (80 mL min⁻¹) até a temperatura ambiente.

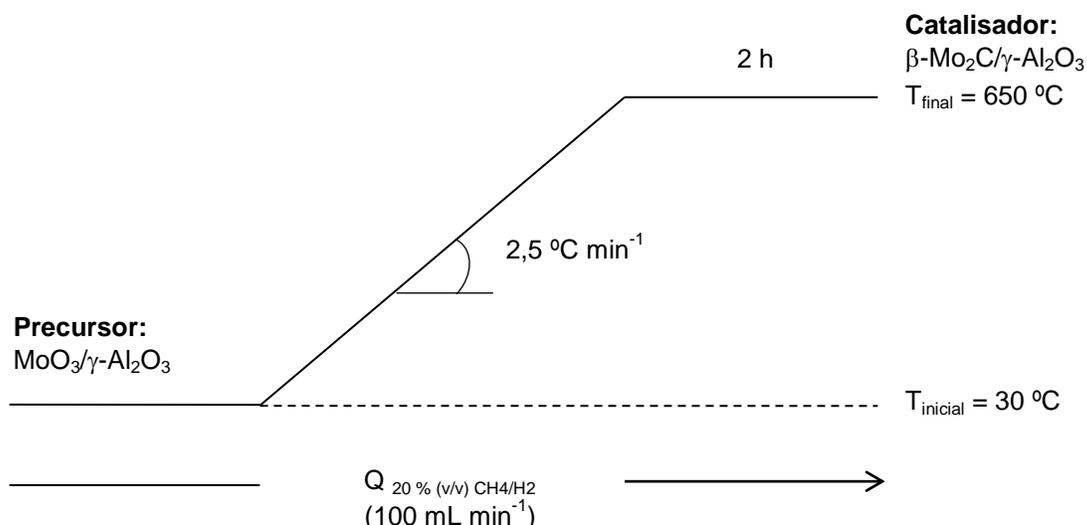


Figura 3.2 – Representação esquemática da síntese do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Pelo fato de os carbetos de metais de transição serem materiais pirofóricos houve a necessidade de uma etapa de passivação logo após procedimento de síntese do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, visando à formação de uma camada de óxido superficial protetora, a fim de que o material presente no reator pudesse ser retirado, sendo possível sua manipulação na atmosfera, caracterizações *ex situ* posteriores e armazenagem.

Alcançada à temperatura ambiente mudou-se o gás enviado ao sistema, de H_2 para uma mistura 0,5 % (v/v) O_2/N_2 (30 mL min^{-1}), iniciando-se a etapa de passivação, que teve a duração de 12 h.

3.2.4 Síntese do $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

O $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi sintetizado empregando-se a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC) desenvolvida por **Bouchy et al. (2000)**. Tanto a síntese do catalisador, quanto as caracterizações *in situ* foram realizadas na unidade experimental ilustrada da Figura 3.1.

Iniciou-se com o pré-tratamento idêntico ao utilizado na síntese de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Após o pré-tratamento realizou-se a redução da amostra (300 mg), na qual o precursor foi

aquecido sob corrente de H₂ (50 mL min⁻¹) a uma taxa de 2,5 °C min⁻¹ até atingir a temperatura de 350 °C, permanecendo por 24 h.

Em seguida, após a mudança dos gases, o precursor foi aquecido a uma taxa de 2,5 °C min⁻¹ sob corrente de 10 % (v/v) CH₄/H₂ (300 mL min⁻¹) até se alcançar a temperatura de 710 °C, a qual permaneceu constante por 30 min, para que os sinais dos íons correspondentes aos compostos formados durante a carburação, m/z = 18 (H₂O) e m/z = 28 (CO), monitorados pelo espectrômetro de massas, retornassem à linha de base, indicando assim o encerramento da reação de carburação, conforme representado na Figura 3.3. Após a síntese do α-MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃, o sistema foi resfriado com H₂ (80 mL min⁻¹) até a temperatura ambiente. De modo similar ao utilizado com o β-Mo₂C/γ-Al₂O₃, realizou-se uma etapa de passivação logo após o procedimento de síntese do α-MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃.

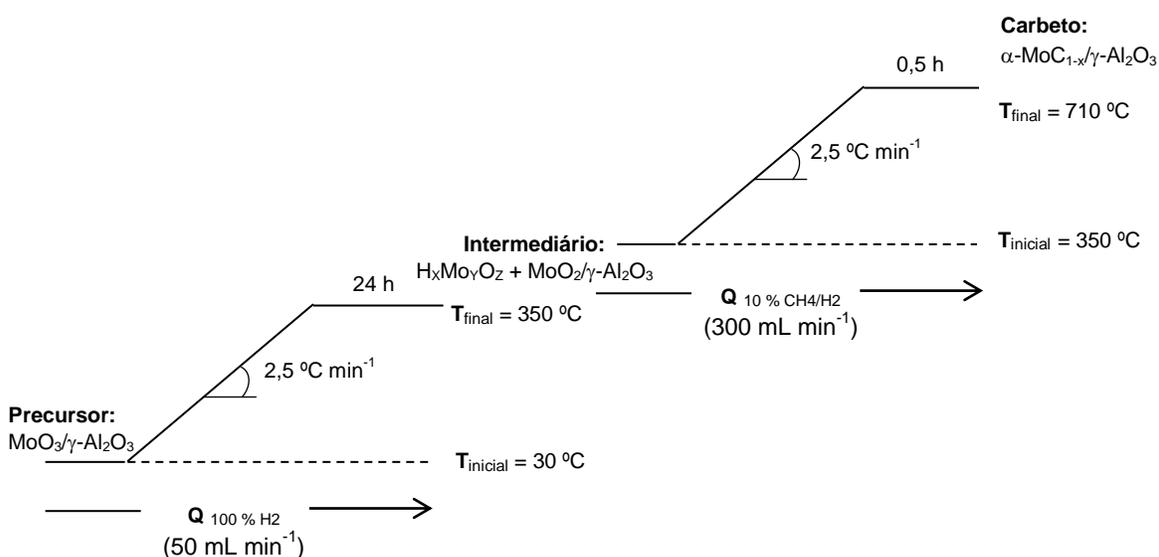


Figura 3.3 – Representação esquemática da síntese do α-MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃.

3.2.5 Caracterização do precursor e dos catalisadores

3.2.5.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica que se baseia na excitação dos elementos presentes na amostra por uma fonte radioativa. Cada elemento emite uma radiação característica e a sua intensidade está relacionada com a concentração do elemento na amostra. Esta técnica permite uma análise tanto qualitativa (identificação dos elementos constituintes da amostra) quanto quantitativa do precursor utilizado (HOLLER *et al.*, 2009)

Empregou-se a técnica de FRX utilizando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, sendo a radiação responsável pela excitação dos elementos nas amostras proveniente de um tubo de ródio (λ Rh $K\alpha = 0,6147 \text{ \AA}$).

Para a realização das análises foram preparadas pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 18 mm de diâmetro em uma prensa Carver, modelo C, aplicando-se uma pressão de 4 ton.

3.2.5.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Para a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras dos catalisadores sintetizados, bem como de seu precursor, foi empregada a técnica de difratometria de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro Rigaku modelo Miniflex, com aquisição de dados computadorizada, operado a 30 kV e 15 mA e com radiação incidente proveniente de um tubo de cobre (λ Cu $K\alpha=1,5418 \text{ \AA}$).

As análises foram realizadas variando-se o ângulo de incidência da radiação no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, no modo contínuo, com passos de $0,05^\circ$ e com uma velocidade de 2° min^{-1} . O diâmetro médio de cristalito foi determinado usando a Equação de Scherrer (Equação 3.1) (CULLITY, 1978):

$$L_c = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

sendo que:

- L_c : diâmetro médio de cristalito (nm)
- k : fator de forma da partícula (0,893 para partículas cúbicas);
- λ : comprimento de onda utilizado (1,5418 Å);
- β : largura a meia altura do pico de maior intensidade (em radianos);
- θ : ângulo de difração do pico escolhido (em radianos).

A identificação das fases cristalinas das amostras foi realizada por comparação dos difratogramas obtidos com as fichas do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.2.5.3 Fisissorção de N_2

A área específica (S_g) dos catalisadores sintetizados foi medida *in situ*, já que a etapa de passivação conduz a um decréscimo do seu valor (SOUSA, 2009). Essas medidas foram realizadas por adsorção de N_2 a -196 °C, em regime dinâmico, pelo monitoramento do sinal do íon $m/z = 28$ (N_2) no espectrômetro de massas.

Imediatamente após a síntese do carbetto, o reator foi resfriado sob corrente de H_2 (80 mL min^{-1}) até a temperatura ambiente e, então, o gás foi mudado para uma mistura 30 % (v/v) N_2/He (50 mL min^{-1}). Após estabilização dos sinais dos íons $m/z = 28$ (N_2) e $m/z = 4$ (He) no espectrômetro de massas, três pulsos de calibração de N_2 puro, de volume igual a 2,4 mL, foram injetados em sequência. Feito isso, o reator contendo o catalisador sob corrente da mistura 30 % (v/v) N_2/He foi submerso em um frasco de Dewar contendo N_2 líquido (-196 °C). Nessa etapa, um pico negativo no sinal $m/z = 28$ (N_2) foi observado, devido à fisissorção do N_2 . Após a estabilização do sinal $m/z = 28$, o frasco de Dewar foi removido e um pico positivo foi observado, devido à dessorção do N_2 da amostra. Tal procedimento foi repetido três vezes.

Posteriormente, voltou-se a injetar três pulsos em sequência de N₂ puro para verificar se esses valores foram similares aos obtidos nos pulsos iniciais. A Figura 3.4 ilustra o procedimento para quantificação da área específica realizada *in situ*.

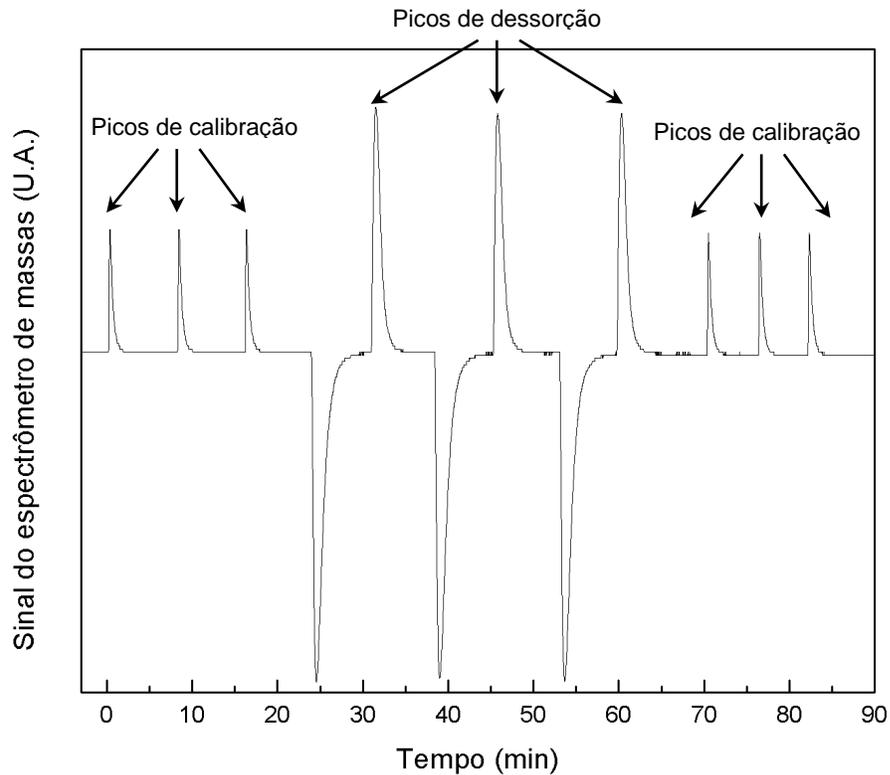


Figura 3.4 – Perfil do íon $m/z = 28$ (N₂) durante uma análise típica para determinação do valor da área específica, em que podem ser observados os picos de calibração, adsorção e dessorção de N₂.

A área do pico de dessorção é proporcional à quantidade de matéria (mols) de N₂ fisissorvido e, portanto, proporcional à área específica. A quantidade de matéria de N₂ dessorvido foi calculada relacionando-se a área média dos pulsos de calibração com a área média dos picos de dessorção, segundo a Equação 3.2:

$$n_{des} = \frac{A_{des}}{A_{cal}} n_{cal} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

sendo que:

n_{des} : quantidade de matéria de N_2 desorvido (em μmol);

A_{des} : média da área dos picos de desorção;

A_{cal} : média da área dos pulsos (picos) de calibração;

n_{cal} : quantidade de matéria de N_2 em cada um dos pulsos de calibração ($n_{cal} = 98 \mu\text{mol}$)

A área específica da amostra em estudo pode, então, ser calculada empregando-se a Equação 3.3:

$$S_g = \frac{n_{des} N_A A_{N_2}}{m_{cat}} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

sendo que:

S_g : área específica da amostra (em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$);

n_{des} : quantidade de matéria (em μmol) calculada pela equação Eq. 3.2;

N_A : número de Avogadro;

A_{N_2} : área de cobertura de uma molécula de N_2 ($16 \times 10^{-20} \text{m}^2$);

m_{cat} : massa do catalisador (em g);

P/P_0 : pressão parcial do N_2 na mistura 30 % (v/v) N_2/He que foi, em todos os experimentos realizados, igual a 0,3.

3.2.5.4 Quimissorção de CO

A técnica de quimissorção de CO foi utilizada para quantificar o número de sítios ativos dos catalisadores sintetizados. De forma similar à fisissorção de N_2 , a análise de quimissorção de CO também foi realizada *in situ*, empregando-se o método de pulsos à temperatura ambiente.

Após a síntese do catalisador por meio da metodologia de TPC, o sistema foi resfriado com H_2 (80 mL min^{-1}) até a temperatura ambiente. Imediatamente trocou-se o gás H_2 por He com uma vazão de 50 mL min^{-1} . Feito isso, iniciou-se o processo de quimissorção.

Após estabilização dos sinais dos íons $m/z = 28$ (CO) e $m/z = 4$ (He) no espectrômetro de massas, pulsos de volume conhecido (2,4 mL) da mistura gasosa 20 % (v/v) CO/He (50 mL min^{-1}) foram injetados na amostra do catalisador. As injeções dos pulsos foram repetidas até que as três últimas alturas dos picos fossem similares. A Figura 3.5 apresenta uma análise típica de quimissorção de CO pelo método de pulsos.

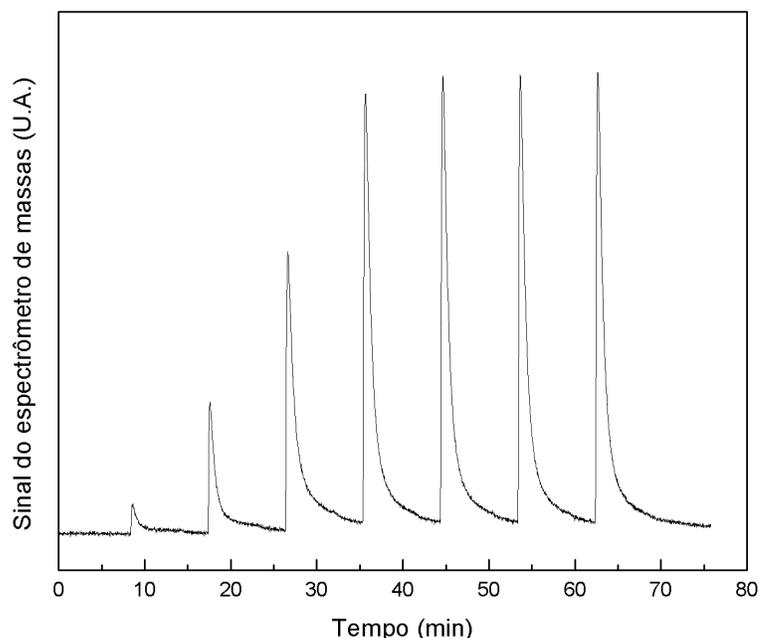


Figura 3.5 – Sinal típico do íon $m/z = 28$ (CO) obtido durante a quimissorção de CO por pulsos.

A quantidade de CO quimissorvida foi calculada correlacionando-se a área média dos três últimos picos (indicativo de saturação) e as áreas dos pulsos anteriores por meio da Equação 3.4:

$$N_{CO} = N_M \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{A_i}{A_M} \right) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

sendo que:

N_{CO} : quantidade de matéria (em μmol) de CO quimissorvido no catalisador à temperatura ambiente;

N_M : quantidade de matéria (em μmol) de CO em cada pulso ($19,6 \mu\text{mol CO}$);

- A_i : área de cada um dos pulsos;
- A_M : média das área dos pulsos dos três últimos picos em que não ocorreu quimissorção;
- n : número total de injeções.

3.2.5.5 Dessorção de CO a temperatura programada (TPD de CO)

A análise de TPD de CO foi empregada a fim de avaliar as interações e a força de adsorção entre a molécula de CO e a fase ativa do catalisador, permitindo identificar a existências de sítios de naturezas distintas.

Após procedimento de quimissorção de CO, para limpeza da linha, mudou-se o gás enviado ao sistema, de 20 % (v/v) CO/He para He (100 mL min⁻¹). O sistema permaneceu nessa configuração por 60 min para somente então iniciar o monitoramento, por meio do espectrômetro de massas, do sinal do íon correspondente ao composto monitorado durante o TPD, $m/z = 28$ (CO). Depois que todos os sinais atingiram o menor valor possível iniciou-se o aquecimento do reator desde a temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de 20 °C min⁻¹, sob corrente de He (100 mL min⁻¹), permanecendo nesta temperatura por 30 min, sendo esse tempo o suficiente para que os sinais dos íons correspondentes aos compostos formados retornassem à linha de base.

3.2.6 Avaliação catalítica

3.2.6.1 Unidade experimental para avaliação catalítica

Os testes de avaliação catalítica foram conduzidos em regime contínuo de escoamento do tipo “trickle flow” em uma unidade automatizada (Microactivity Reference – PID Eng&Tech, modelo MAPGLM3), representada esquematicamente na Figura 3.6.

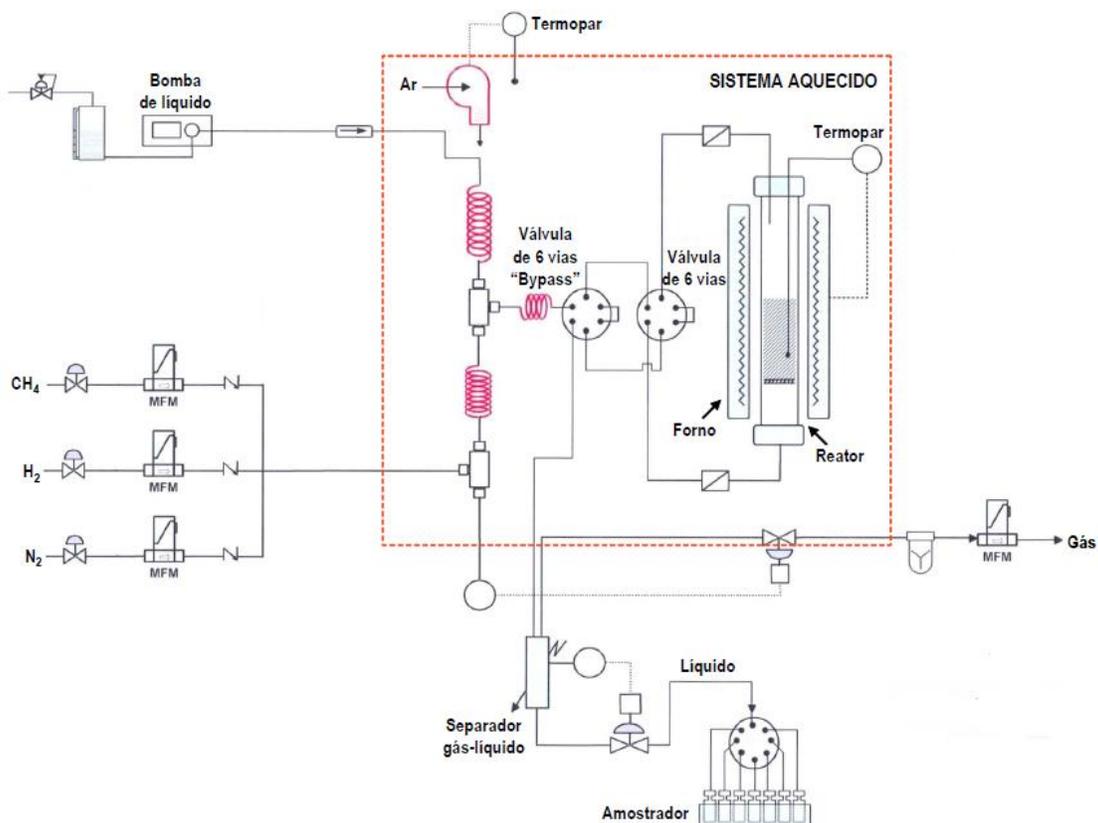


Figura 3.6 – Unidade experimental utilizada para a avaliação catalítica (adaptado do Manual Microactivity Reference – PID Eng&Tech, 2007).

A unidade experimental consiste em um reator tubular de aço inoxidável 316, com dimensões de 7 mm de diâmetro interno e 300 mm de comprimento, sendo que no seu interior há uma placa porosa de aço inoxidável 316 sinterizado de 1 mm de espessura com a finalidade de suportar o catalisador.

As reações foram realizadas com alimentação descendente por meio de uma válvula de seis vias (Valco, modelo C6W), que permite selecionar entre regime ascendente ou descendente.

Os gases reagentes foram alimentados ao reator com vazões conhecidas por meio de controladores de vazão (Bronkhorst, modelo F-211-FAC-11-V). Os líquidos envolvidos na reação foram alimentados por meio de uma bomba (Gilson, modelo 307 5SC), com

capacidade máxima de bombeamento de 5 mL min^{-1} e pressões de até 100 bar. Os líquidos foram introduzidos ao sistema por uma válvula anti-retorno (“check-valve”).

Nas linhas de entrada e saída do reator existem filtros de aço inoxidável 316 sinterizado de $2 \mu\text{m}$, com a finalidade de proteger as válvulas existentes no sistema de partículas de catalisador que eventualmente sejam arrastadas do leito catalítico.

A fim de garantir que não haja condensação nas válvulas, conexões, tubos a montante e a jusante do reator, a unidade dispõe de um sistema que permite mantê-la aquecida a $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, os reagentes líquidos e gasosos após serem pré-aquecidos, se misturaram por meio de uma válvula de seis vias (Valco, modelo C6W), o que permite enviar tal mistura ao reator, ou quando posicionada na posição “bypass”, isolar o reator.

Na saída do reator, após passar pela válvula de seis vias, os produtos da reação foram direcionados para a parte externa do sistema aquecido, sendo enviados ao separador gás-líquido. Este sistema pode trabalhar a baixa temperatura, permitindo a condensação dos produtos efluentes. Quando se trabalha com hidrocarbonetos pesados, o mesmo pode ser operado em temperaturas em que não ocorra a sua solidificação.

Os gases saíram pela parte superior do separador e foram reintroduzidos no sistema aquecido e direcionados para uma válvula micrométrica, mantida à mesma temperatura do sistema, proporcionando assim uma corrente contínua e constante na saída da unidade.

Depois que a pressão dos gases foi reduzida, a corrente de gases da reação foi direcionada para a parte externa do sistema para análise da sua composição em um cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC-2014) conectado em linha. Os produtos líquidos foram recolhidos em um amostrador e analisados por cromatografia em fase gasosa, sendo injetados posteriormente empregando um injetor automático (Varian, modelo CP-8400), acoplado a um cromatógrafo (Varian, modelo CP3800).

3.2.6.2 Reações de desoxigenação do ácido oleico

Nos testes de avaliação catalítica estudou-se a reação de desoxigenação de ácido oleico (AO), em duas atmosferas distintas (H_2 e N_2), a diferentes condições de temperatura.

Em todos os testes o reator foi preparado de forma padronizada, de acordo com o seguinte protocolo:

- ❖ Colocou-se dentro do reator a placa porosa e sobre esta foi depositada uma fina camada de lã de quartzo para facilitar a limpeza ao final dos testes e de modo a evitar que partículas do catalisador ficassem aderidas à placa;
- ❖ Em seguida, o precursor do catalisador (26 % (m/m) $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$), previamente pesado e diluído em carbeto de silício (SiC) (1:1) (da mesma granulometria mesh # 200), foi depositado sobre a lã de quartzo recebendo uma outra camada de lã para garantir que o leito se mantivesse fixo durante todo o experimento;
- ❖ O reator foi preenchido com SiC mesh # 60 a fim de manter a temperatura uniforme ao longo de todo o comprimento do reator e, também, minimizar os espaços vazios dentro do sistema;
- ❖ Por fim, foi colocada uma nova camada de lã de quartzo, para evitar que as partículas de SiC danificassem as conexões ao fechar o reator.

A Figura 3.7 apresenta uma foto das partes constituintes do reator e uma representação esquemática do reator carregado. Estando o reator preenchido e devidamente conectado à unidade de avaliação catalítica foi feito o teste para verificação de vazamentos na unidade. Para tanto, submeteu-se a unidade a um teste de pressão realizado com valor 20 % acima da pressão de trabalho. O teste é considerado eficaz quando se obtém uma diminuição de pressão de N_2 de no máximo 1,0 bar, durante 3 h, após o total fechamento do sistema.

Após certificação de que não havia vazamentos na unidade, os experimentos foram iniciados e consistiram, em uma primeira etapa, na síntese *in situ* dos catalisadores $\beta-Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$ ou $\alpha-MoC_{1-x}/\gamma-Al_2O_3$, utilizando-se as metodologias descritas anteriormente.

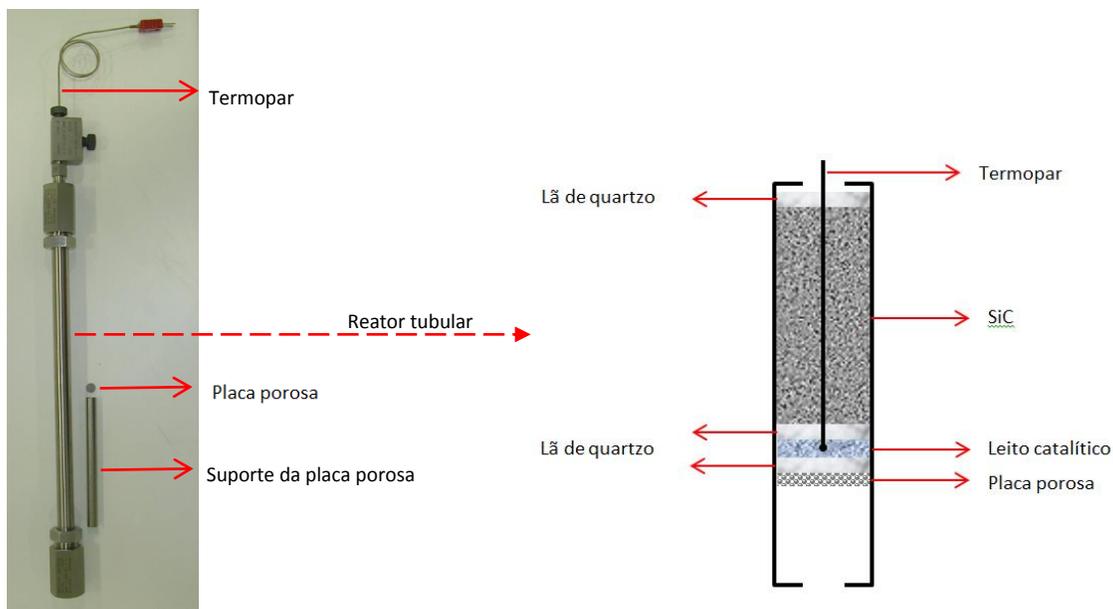


Figura 3.7 – Partes constituintes do reator (esquerda) e representação esquemática do reator carregado (direita).

Após essa etapa, o reator foi resfriado até a temperatura de 200 °C e iniciou-se a alimentação da carga reacional até que o reator estivesse completamente preenchido, o que foi verificado pela visualização de gotejamento constante de líquido à saída do separador gás-líquido. Em seguida, o sistema foi pressurizado (30 bar) e a temperatura do reator elevada até atingir as condições de reação para dar início ao teste. Alcançadas as condições reacionais, esperou-se 5 h para o sistema atingir estabilidade e foi coletada a primeira amostra. Cada teste catalítico teve uma duração de 20 h e foram coletadas 3 amostras ao longo de cada teste. As condições empregadas nos testes catalíticos são listadas a seguir:

- ❖ Massa do precursor (26 % (m/m) $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$): 317 mg (mesh # 200) diluídos em 400 mg de SiC (mesh # 200);
- ❖ WHSV: 10 h^{-1} ;
- ❖ Carga reacional: 5 % (m/m) AO/ $n\text{-C}_{16}$ (0,1 % $n\text{-C}_{14}$ como padrão interno);
- ❖ Relação (H_2 ou N_2)/carga reacional (v/v): 1600;
- ❖ Pressão: 30 bar;
- ❖ Temperatura: 240, 260, 280, 300 e 320 °C.

3.2.6.3 Análises cromatográficas

Nas análises cromatográficas dos produtos gasosos foi utilizado um cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC-2014) conectado em linha com a unidade de avaliação catalítica. Os detectores empregados foram do tipo condutividade térmica e ionização de chama. Uma coluna cromatográfica (AGILENT, CP-PoraBOND Q), com 50 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 5 μm de filme foi utilizada nas análises.

A programação de temperatura utilizada na análise é representada na Figura 3.8.

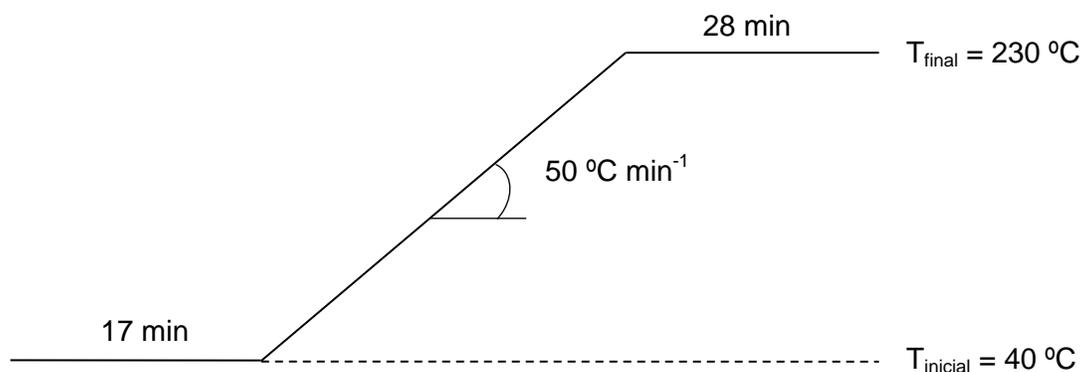


Figura 3.8 – Programação de temperatura empregada durante a análise cromatográfica dos produtos gasosos da reação do ácido oleico.

Como gás de arraste foi utilizado He com uma vazão de 1,5 mL min⁻¹. Ao longo das análises dos efluentes gasosos, os detectores de condutividade térmica e de ionização de chama foram mantidos a 250 °C. Como esse cromatógrafo ficou acoplado em linha com a unidade de avaliação catalítica a injeção de cada amostra se deu a intervalos regulares por meio de uma válvula de dez vias (Valco, modelo E36), na qual os produtos gasosos passavam por um amostrador (“loop”) durante 2 min.

Os produtos líquidos foram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás (Varian, modelo CP-3800) dotado de uma coluna cromatográfica (AGILENT, CP-Sil 5 CB), com 50 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 1,2 μm de filme.

Para a injeção das amostras líquidas foi utilizado um injetor automático (Varian, modelo CP-8400), em que foi programado para injetar uma alíquota de 0,5 µL de cada amostra. Como gás de arraste foi utilizado He com uma vazão de 4 mL min⁻¹. Durante as análises das amostras líquidas o detector do tipo ionização de chama foi mantido a 300 °C e o injetor a 270 °C.

Na análise foi utilizada a programação de temperatura representada na Figura 3.9.

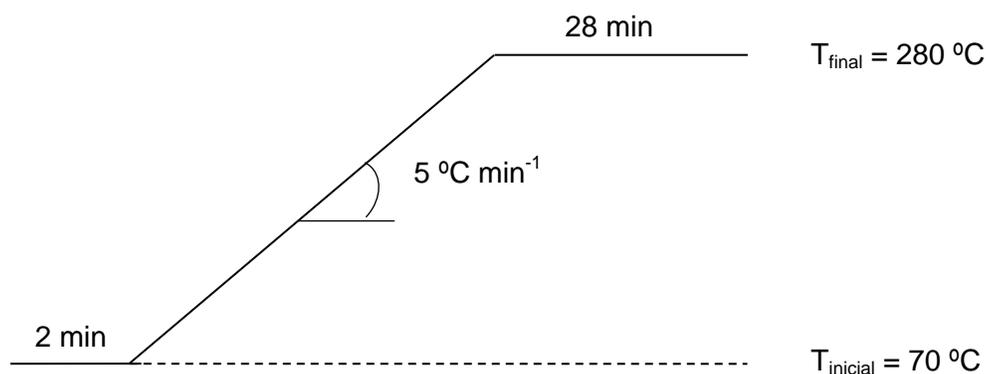


Figura 3.9 – Programação de temperatura empregada durante a análise cromatográfica dos produtos líquidos da reação do ácido oleico.

Com a finalidade de identificar os reagentes e os produtos formados durante a reação de desoxigenação do ácido oleico em atmosfera de H₂ e N₂, foi utilizado um cromatógrafo de gases acoplado com um espectrômetro de massas (GC/MS) (Agilent, modelo 7890-5975c). As condições de análise foram as mesmas utilizadas para analisar os produtos líquidos no cromatógrafo a gás (Varian, modelo CP-3800).

Cromatogramas típicos do reagente e produtos líquidos de reação com o ácido oleico são apresentados no Apêndice A (Figuras A.1; A.2 e A.3).

A conversão do ácido oleico (X_{AO}) foi calculada utilizando a Equação 3.5:

$$X_{AO}(\%) = \frac{\left(\frac{A_{AO\ inicial}}{A_{C_{14}\ inicial}} - \frac{A_{AO\ final}}{A_{C_{14}\ final}} \right)}{\frac{A_{AO\ inicial}}{A_{C_{14}\ inicial}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.5})$$

sendo que:

$A_{AO\ inicial}$: Área cromatográfica do ácido oleico na carga reacional;

$A_{AO\ final}$: Área cromatográfica do ácido oleico no efluente do reator;

$A_{C14\ inicial}$: Área cromatográfica do $n\text{-C}_{14}$ (padrão interno) na carga reacional;

$A_{C14\ final}$: Área cromatográfica do $n\text{-C}_{14}$ (padrão interno) no efluente do reator.

A distribuição (S_i) de cada produto foi determinada a partir da Equação 3.6:

$$S_i(\%) = \frac{A_i}{\sum A_j} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

sendo que:

A_i : área cromatográfica do produto i ;

$\sum A_j$: somatório das áreas cromatográficas de todos os produtos.

3.2.6.4 Energia de ativação aparente

Assumindo que a reação de desoxigenação do ácido oleico em atmosfera de H_2 ou N_2 é de pseudo-primeira ordem, pode-se determinar a energia de ativação aparente para cada um dos catalisadores empregados, segundo as Equações 3.7 e 3.8.

$$(-r_{HDO}) = F_{AO} \frac{dX_A}{dW} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

$$(-r_{HDO}) = k_{HDO} C_{AO} (1 - X_A) \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Igualando e integrando as Equações 3.7 e 3.8, que descrevem a taxa de reação, obtêm-se a Equação 3.9.

$$k_{HDO} = \frac{F_{AO}}{W.C_{AO}} \cdot -\ln(1 - X_A) \quad (\text{Eq. 3.9})$$

sendo que:

- $(-r_{HDO})$: taxa de reação;
 k_{HDO} : constante cinética;
 C_{AO} : concentração de ácido oleico inicial;
 X_A : conversão do ácido oleico;
 F_{AO} : vazão molar;
 W : massa de catalisador.

Utiliza-se a Equação de Arrhenius (Eq. 3.10).

$$k_{HDO} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Igualando as Equações 3.9 e 3.10, obtêm-se as Equações 3.11 e 3.12.

$$k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} = \frac{F_{AO}}{W.C_{AO}} \cdot -\ln(1 - X_A) \quad (\text{Eq. 3.11})$$

$$e^{\frac{-E_A}{RT}} = k^* \cdot -\ln(1 - X_A) \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Escrevendo a Equação 3.12 utilizando-se o logaritmo natural, chega-se à Equação 3.13.

$$\ln[-\ln(1 - X_A)] = \ln\left(\frac{1}{k^*}\right) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

A partir da Equação 3.13 foi possível expressar a dependência linear de $\ln[-\ln(1-X_A)]$ em função do inverso da temperatura ($1/T$).

CAPÍTULO 4

Resultados e discussão

4.1 Precursor de carbeto de molibdênio

Para obtenção dos catalisadores β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ e α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ foi necessária a preparação prévia do precursor MoO₃/ γ -Al₂O₃, com teor nominal de MoO₃ de 26 % (m/m), conforme descrito anteriormente na seção 3.2.2. Nos itens a seguir são apresentados os resultados da caracterização do sistema MoO₃/ γ -Al₂O₃.

4.1.1 Caracterização do precursor

4.1.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 4.1 apresenta o resultado da análise quantitativa por FRX do precursor de carbeto de molibdênio suportado, em que se verifica que o teor real de MoO₃ no suporte é muito próximo ao nominal. Isso indica que durante a preparação da amostra não ocorreram erros de medida nem perda de material significativas.

Tabela 4.1 – Teor de MoO₃ do precursor dos catalisadores β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ e α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ determinado por FRX.

| Precursor | Composição | % Massa |
|--|--|---------|
| 26 % (m/m) MoO ₃ / γ -Al ₂ O ₃ | MoO ₃ | 27,4 |
| | γ -Al ₂ O ₃ | 72,6 |

4.1.1.2 Fisissorção de N_2

Utilizando a metodologia descrita no Item 3.2.5.3, foi determinada a área específica (S_g) das amostras do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do material empregado como precursor do carbeto de molibdênio. Os valores de área específica encontram-se listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Área específica da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do precursor 26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

| Amostra | S_g ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) |
|--|--------------------------------------|
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 143 |
| 26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 100 |

O valor de área específica encontrado para o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostra-se consistente com o esperado para esse tipo de material devido a sua porosidade.

Para a amostra 26 % $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizada pelo método de impregnação ao ponto úmido verifica-se que nenhuma variação ocorreu no valor de área específica do suporte empregado. Com efeito, a diminuição do valor da S_g observado é consistente com o teor de 26 % de MoO_3 se este é considerado como um óxido não poroso ($S_{g\ 26\ \% \text{ MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \approx 0,74 S_{g\ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} + 0,26 S_{g\ \text{MoO}_3}$). Este resultado indica que a incorporação do MoO_3 não conduziu a entupimento ou bloqueio significativo dos poros da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.1.1.3 Difractometria de Raios X (DRX)

A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios X da amostra do precursor 26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para fins de comparação, o difratograma do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é também apresentado.

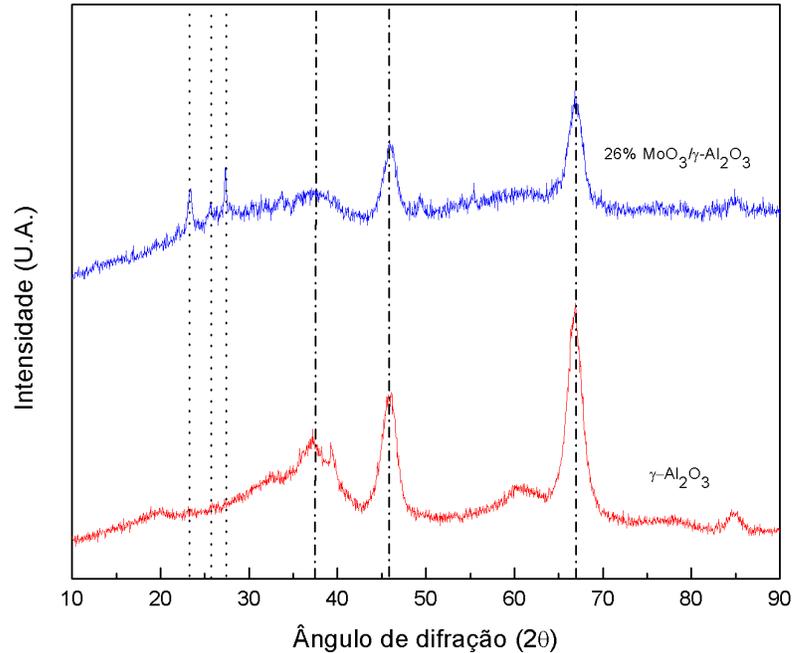


Figura 4.1 – Difratoograma de raios X das amostras alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e precursor (26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), em que as linhas tracejadas representam o padrão característico para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (·-·-·-·) e MoO_3 (·····).

Conforme se pode observar na Figura 4.1, os picos mais intensos observados em $2\theta = 37,4^\circ$; $45,8^\circ$ e $67,3^\circ$, são relativos à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, conforme consta na ficha do banco de dados JCPDS (04-0880). Ao se compararem os difratogramas das amostras 26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do suporte percebe-se, de imediato, que na amostra de 26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, além dos picos característicos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, existem linhas de difração em $2\theta = 23,3^\circ$; $25,7^\circ$ e $27,3^\circ$. Estas linhas de difração são características do MoO_3 , com célula unitária ortorrômbica, segundo consta na ficha do banco de dados JCPDS (05-0508), indicando que o teor de molibdênio empregado conduziu à formação de partículas cristalinas de MoO_3 com diâmetro médio de cristalito de 15 nm, valor calculado através da Equação de Scherrer (Equação 3.1) para o pico mais intenso localizado em $2\theta = 23,3^\circ$.

4.2 Síntese dos carbetos

4.2.1 Síntese do β -Mo₂C suportado em γ -Al₂O₃

Os perfis de formação de H₂O e CO obtidos para a amostra 26 % MoO₃/ γ -Al₂O₃, durante a carburação até 650 °C, são apresentados na Figura 4.2:

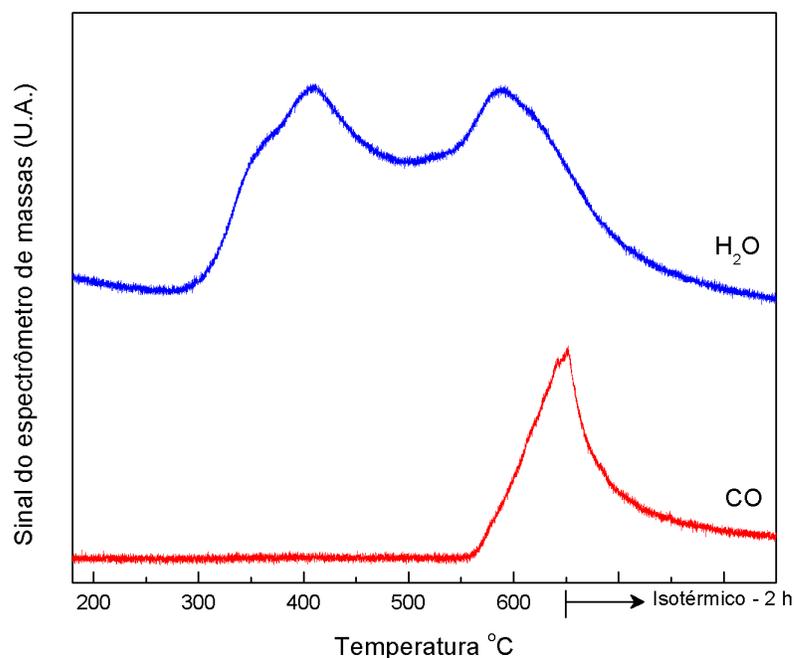


Figura 4.2 – Perfis de formação de H₂O e CO durante o TPC da amostra 26 % MoO₃/ γ -Al₂O₃.

A transformação de 26 % MoO₃/ γ -Al₂O₃ a β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ ocorre em duas etapas segundo reportado por OYAMA (1992) e LEE *et al.* (1987). A Figura 4.2 mostra que o perfil de formação de H₂O é caracterizado pela existência de dois picos bem definidos. Observa-se que o valor do máximo de cada pico encontra-se em 410 °C e 590 °C, sendo que o primeiro está associado à redução MoO₃ → MoO₂ e o segundo, que é acompanhado pela formação de CO, está associado a etapas simultâneas de redução e carburação, MoO₂ → β -Mo₂C.

4.2.2 Síntese do $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os perfis de formação de H_2O e CO obtidos para a amostra 26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ carburada até 710°C são apresentados na Figura 4.3:

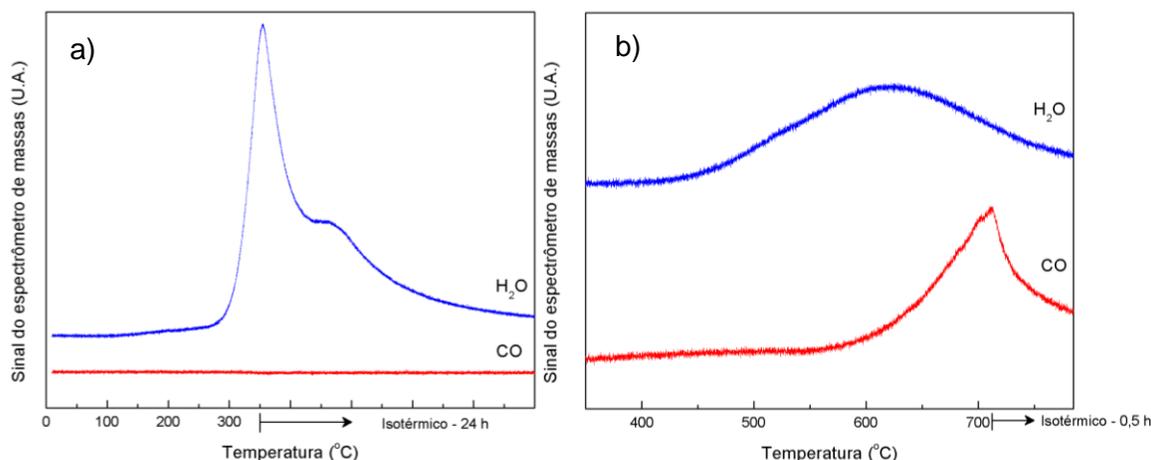


Figura 4.3 – Perfil de formação de H_2O e CO durante **a)** pré-redução com H_2 a $350^\circ\text{C}/24\text{ h}$ e **b)** TPC com 10 % (v/v) CH_4/H_2 .

De acordo com a literatura (MASTUDA *et al.*, 2001; RESSLER *et al.*, 2001; BOUCHY *et al.*, 2000), a redução com H_2 de MoO_3 , em temperaturas em torno de 350°C , e em tempos longos, conduz à formação de uma mistura constituída por bronze de molibdênio, $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, e MoO_2 . É importante ressaltar que na transformação $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($z < 3$) a estrutura cristalina passa de ortorrômbica para cúbica de face centrada. Como o $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ obtido por carburação do bronze $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ também apresenta uma estrutura cúbica de face centrada pode-se classificar essa transformação como topotática (BOUCHY *et al.*, 2000).

A Figura 4.4 mostra o difratograma obtido para a mistura $(\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z + \text{MoO}_2)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e, para fins de comparação, apresenta também o difratograma do suporte e do precursor. Pode-se observar que após a redução com H_2 por 24 h da amostra 26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as linhas de difração características das fases $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ e/ou MoO_2 não foram observadas, apresentando somente as difrações características em $2\theta = 37,4^\circ$;

45,8° e 67,3° do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ segundo consta na ficha do banco de dados JCPDS (04-0880).

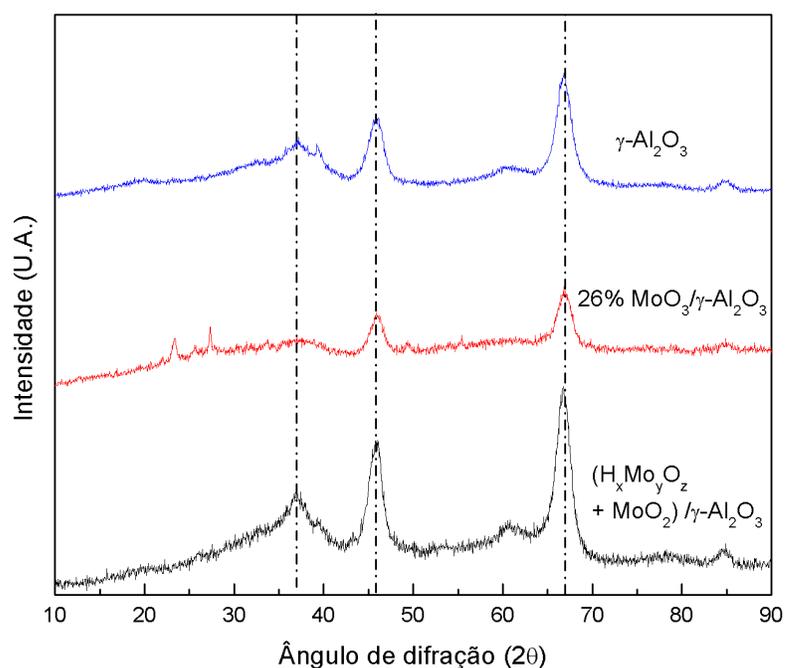


Figura 4.4 – Difratoograma de raios X das amostras: suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), precursor (26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e mistura ($\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z + \text{MoO}_2$)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, as linhas tracejadas representam o padrão característico para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (·-·-·-·-·).

As difrações características do $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ e/ou MoO_2 não foram observadas, provavelmente, ou porque as partículas formadas apresentaram tamanho inferior ao mínimo de detecção do equipamento de DRX indicando uma elevada dispersão ou porque as partículas formadas apresentaram natureza amorfa.

A confirmação de que a mistura $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ e MoO_2 foi formada pode ser obtida na análise da Figuras 4.3a já que o pico de formação de H_2O é indicativo da formação do $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ e MoO_2 . A Figura 4.3b apresenta os perfis de formação de H_2O e CO e observa-se, de forma análoga à síntese de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, que o pico de formação de H_2O (620 °C) está associado ao pico de formação de CO , indicando a ocorrência de reações simultâneas de redução e carburação, levando à transformação da mistura de $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ e MoO_2 a $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$.

Segundo o estudo reportado por BOUCHY *et al.* (2000), o TPC de um MoO₃ pré-reduzido conduz à formação de α -MoC_{1-x}, enquanto que a carburação de MoO₃ puro leva à formação de β -Mo₂C.

4.2.3 Caracterização dos carbetos

4.2.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os catalisadores na sua forma passivada foram analisados por difratometria de raios X, com o intuito de verificar e confirmar a formação da fase carbídica.

A Figura 4.5 mostra os difratogramas obtidos para cada catalisador sintetizado e, para fins de comparação, apresenta também o difratograma do suporte. Pode-se notar que após a carburação da amostra de 26 % MoO₃/ γ -Al₂O₃ as linhas de difração características da fase β -Mo₂C e α -MoC_{1-x} não foram observadas, apresentando somente as difrações características em $2\theta = 37,4^\circ$; $45,8^\circ$ e $67,3^\circ$ do suporte γ -Al₂O₃, segundo consta na ficha do banco de dados JCPDS (04-0880). As difrações características do β -Mo₂C e do α -MoC_{1-x} não foram observadas, provavelmente, porque as partículas de carbeto formadas apresentaram tamanho inferior ao mínimo de detecção do equipamento de DRX, indicando uma elevada dispersão, ou então porque as partículas formadas apresentaram natureza amorfa. Resultados de microscopia eletrônica de transmissão do grupo do NUCAT mostram que o tamanho médio de partícula do Mo₂C suportado em alumina é de 1,1 nm, o que confirma a hipótese de que a metodologia de preparação adotada conduz a uma elevada dispersão.

A confirmação de que β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ e α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ foram efetivamente formados pode ser obtida na análise das Figuras 4.2 e 4.3, já que o pico de formação de CO é indicativo de que a reação de carburação ocorreu.

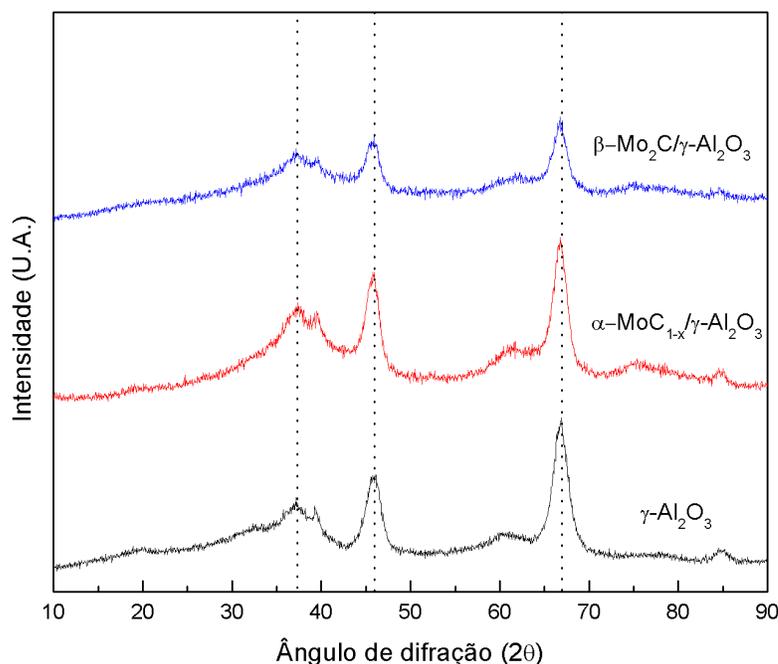


Figura 4.5 – Difratomogramas do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, em que as linhas tracejadas representam o padrão característico da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.2.3.2 Fisissorção de N_2

Por ser um material de natureza pirofórica, anteriormente à retirada do reator, o carbetos necessita ser passivado e, para isso, empregam-se misturas contendo baixos teores de oxigênio (0,5 % (v/v) O_2/N_2) e por longos períodos (~ 12 h) à temperatura ambiente. A baixa concentração de oxigênio é indispensável para garantir apenas uma oxidação superficial do material permitindo que o mesmo possa ser removido do reator e manuseado no ambiente e armazenado para caracterizações posteriores. No entanto, SOUSA (2009) verificou que o processo de passivação conduz a uma redução significativa do valor de área específica dos carbetos. Diante disso, as medidas de área específica para os catalisadores sintetizados foram realizadas *in situ* como descrito na seção 3.2.5.3.

Na Tabela 4.3, encontram-se os valores de área específica obtidos para os carbetos medidos *in situ*, imediatamente após sua síntese.

Tabela 4.3 – Valores de área específica determinados *in situ* para os catalisadores sintetizados.

| Amostra | S_g ($m^2 g^{-1}$) |
|---|------------------------|
| β -Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃ | 105 |
| α -MoC _{1-x} / γ -Al ₂ O ₃ | 106 |

Pode ser verificado na Tabela 4.3, que os valores de área específica encontrados para os catalisadores sintetizados β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ e α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃, não apresentam variação entre si e são semelhantes àquele encontrado para o óxido precursor ($100 m^2 g^{-1}$). Este resultado indica que durante a etapa de síntese dos carbetos não houve entupimento ou bloqueio significativo dos poros da γ -Al₂O₃.

4.2.3.3 Quimissorção de CO

A quantificação do número de sítios ativos de cada catalisador foi realizada *in situ*, imediatamente após a etapa de síntese, já que se a etapa de passivação fosse efetuada haveria a oxidação superficial e, conseqüentemente, a destruição dos sítios ativos. Para os carbetos, assume-se que o CO sofre adsorção do tipo linear (NAGAI *et al.*, 2000).

A Tabela 4.4 apresenta os valores de quimissorção de CO para os catalisadores sintetizados.

Tabela 4.4 – Valores de quimissorção de CO determinados *in situ* para os catalisadores sintetizados β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ e α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃.

| Amostra | $\mu mol CO_{adsorvido} / g_{catalisador}$ |
|---|--|
| β -Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃ | 150 |
| α -MoC _{1-x} / γ -Al ₂ O ₃ | 160 |

Pode ser verificado na Tabela 4.4, que os valores de quantidade de CO quimissorvido nos catalisadores sintetizados são praticamente iguais (considerando-se um erro experimental de $\pm 10\%$).

Para confirmar que o suporte do catalisador ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) não contribuía para os valores de quimissorção de CO observados, foi feito o teste com essa amostra tendo-se encontrado um valor praticamente nulo ($4\ \mu\text{mol g}^{-1}$). Assim, pode-se concluir que apesar dos resultados de DRX não revelarem a presença das fases α e β do carbeto de molibdênio, as mesmas foram formadas.

Estes valores de quimissorção de CO encontrados nos dois carbetos sintetizados $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, são comparáveis com o valor reportado por MAI (2013), que para um teor de carbeto de 20% (m/m) suportado em alumina, similar ao teor de carbeto utilizado no presente trabalho, foi encontrado um valor de $142\ \mu\text{mol/g}_{\text{catalisador}}$.

4.2.3.4 Dessorção de CO a temperatura programada (TPD de CO)

A análise de TPD de CO foi realizada a fim de se obter um melhor entendimento das propriedades químicas dos carbetos sintetizados. Esta é uma metodologia que permite não só avaliar a existência de sítios ativos de diferentes naturezas ou forças, mas também elucidar a presença de oxigênio residual na rede cristalina do catalisador. As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam os perfis de dessorção de CO obtidos durante o TPD das amostras de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e de $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

Ao se compararem os perfis de dessorção de CO de ambos os catalisadores, verifica-se que os máximos dos picos ocorrem a temperaturas bem próximas, apresentando perfis muito parecidos, o que poderia sugerir que a natureza das fases é igual. Pode ser observado que ambos os perfis de dessorção de CO apresentam um pico na região de temperatura de $50 - 200\ ^\circ\text{C}$, com o máximo em $111\ ^\circ\text{C}$ para $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $115\ ^\circ\text{C}$ para $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e um segundo pico na região de $850 - 1000\ ^\circ\text{C}$, com o máximo em $945\ ^\circ\text{C}$ para $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $954\ ^\circ\text{C}$ para $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

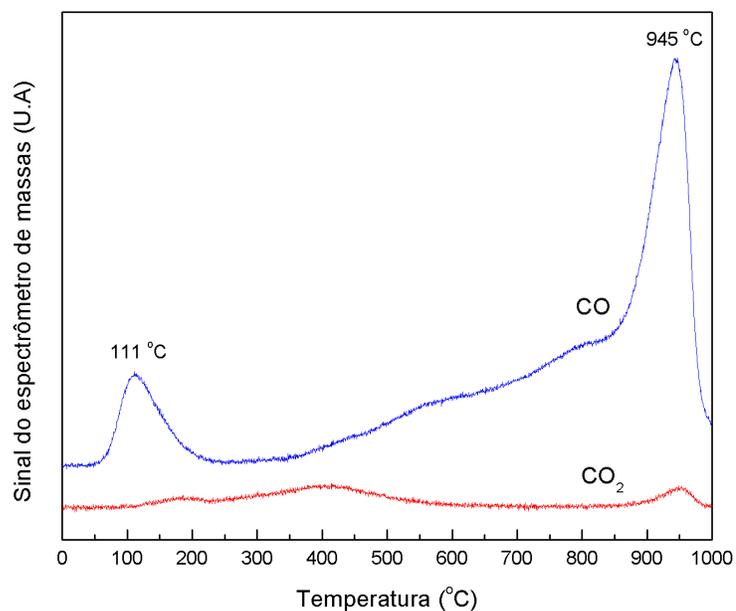


Figura 4.6 – Perfil de dessorção de CO e de formação de CO₂ durante o TPD do catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

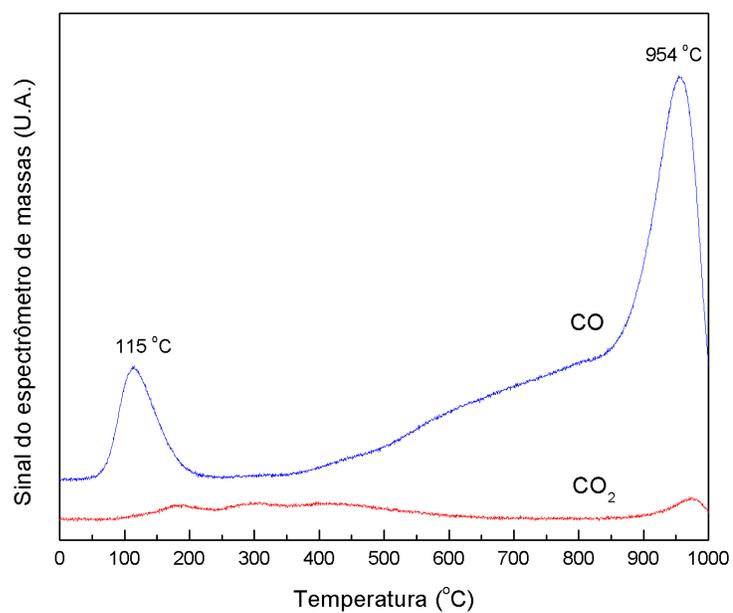


Figura 4.7 – Perfil de dessorção de CO e de formação de CO₂ durante o TPD do catalisador $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O pico localizado entre 50 – 200 °C está associado ao CO quimissorvido no catalisador sintetizado, tanto no β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ quanto no α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃. Já para temperaturas elevadas (> 300 °C) ocorre a elevação gradual do sinal referente ao CO, porém, neste caso esse aumento de sinal não representa dessorção de CO mas sim a formação efetiva de CO devido à reação de carbono carbídico com o oxigênio residual da rede. Para verificar esta hipótese, SOUSA (2013) realizou um teste em branco com β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃, no qual adotou-se o procedimento descrito na seção 3.2.5.5, porém, sem promover a etapa de quimissorção de CO. Os resultados mostraram que o aquecimento do catalisador até 1000 °C sob corrente de He, imediatamente após sua síntese, conduziu à formação de CO, somente, na faixa de temperatura entre 300 e 900 °C. Esta observação confirma a hipótese anteriormente levantada de que a formação de CO observada em temperaturas superiores a 300 °C está relacionada à formação efetiva de CO.

De fato, segundo explicado por SOUSA (2013), se uma quantidade residual de átomos de oxigênio, originalmente presentes no MoO₃, permanecer na rede da fase carbídica ou nela dissolvida, então, durante o aquecimento a temperaturas superiores a 300 °C este oxigênio poderia reagir com o carbono carbídico levando à formação de CO, segundo a reação: $\text{MoO}_x\text{C}_y \xrightarrow{\Delta > 300\text{ }^\circ\text{C}} \text{Mo} + \text{CO}$

Simultaneamente à dessorção do CO houve uma pequena formação de CO₂ cujo perfil foi incluído junto com o de dessorção de CO nas Figuras 4.6 e 4.7. A formação de CO₂ observada em ambos os catalisadores é muito similar e pode ser atribuída à reação de desproporcionamento do CO (2 CO → CO₂ + C), a reação de Boudouart.

4.3 Testes catalíticos com ácido oleico (AO)

4.3.1 Avaliação dos catalisadores em atmosfera de H₂

Além da avaliação dos catalisadores sintetizados, foi realizado um teste em branco com o carbeto de silício (SiC), material usado na diluição do leito catalítico e no preenchimento do reator. O teste em branco foi efetuado para verificar a extensão do efeito térmico sobre a transformação das moléculas do ácido graxo. Para fins de

comparação também foram realizados testes de avaliação catalítica empregando o precursor de carbeto (26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e a amostra ($\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z + \text{MoO}_2$)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtida por redução com H_2 a 350 °C/24 h da amostra 26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A Figura 4.8 apresenta os resultados de conversão obtidos para cada uma das amostras mencionadas durante as 20 h de reação para cada teste.

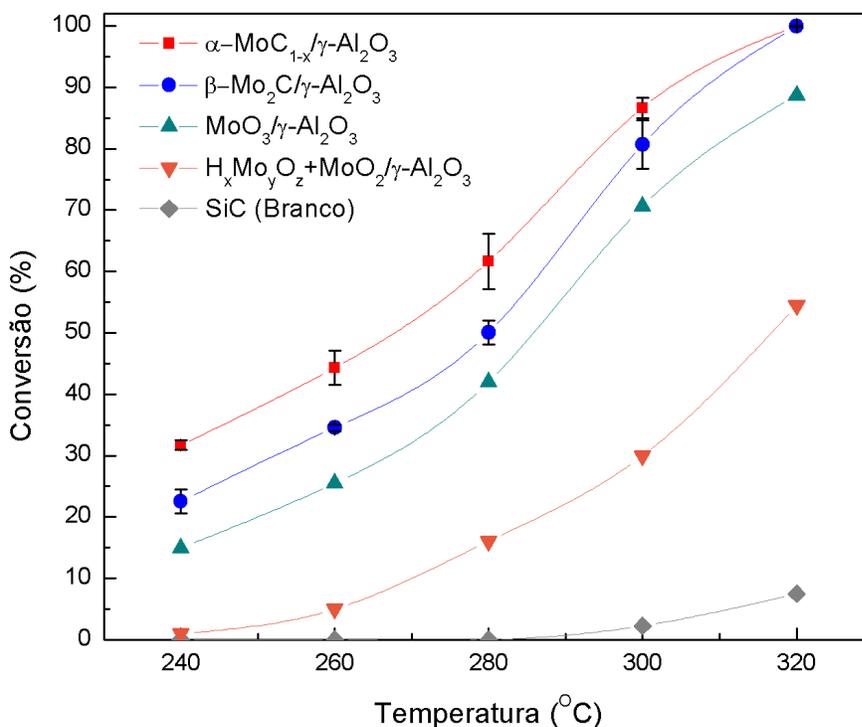


Figura 4.8 – Conversão do ácido oleico em função da temperatura para $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ($\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z + \text{MoO}_2$)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiC.

Para o teste em branco com SiC os valores de conversão ficaram próximos de zero até a temperatura de 280 °C, alcançando aproximadamente 7 % para a temperatura de reação de 320 °C. Isso indica que a baixas temperaturas (240, 260 e 280 °C) não ocorreu o craqueamento térmico das moléculas do ácido oleico. Já para as condições empregando temperaturas mais elevadas (300 e 320 °C) o craqueamento térmico das moléculas do ácido oleico ocorreu em pequena extensão.

Ao se compararem os catalisadores α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ e β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃, pode se observar na Figura 4.8, que o primeiro apresentou maiores valores de conversão na faixa de temperatura 240 – 300 °C. Ao se utilizar temperaturas menores do que 300 °C, o efeito da variação da temperatura sobre os valores de conversão entre os dois catalisadores foi mais acentuado, ao passo que aumentando a temperatura de reação essa variação diminuiu à medida que os valores de conversão se aproximaram de 100 %. Para verificar se o perfil de conversão obtido para o α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ era correto e se afirmar que esse catalisador é, de fato, mais ativo do que o β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ e também descartar erros experimentais, os testes catalíticos foram realizados em triplicata, o que permitiu calcular o erro da medida. Como mostrado na Figura 4.8, o perfil de conversão do α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ incluindo o erro da medida, é diferente daquele obtido para o β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃.

Além disso, observa-se na Figura 4.8, que tanto para o precursor de carbetos (26 % MoO₃/ γ -Al₂O₃) quanto para a mistura H_xMo_yO_z e MoO₂, foram obtidos menores valores de conversão quando comparados com os valores das amostras carburadas. À temperatura de reação de 320 °C, na qual ambos os catalisadores atingiram a conversão total do ácido oleico, o precursor de carbetos e a mistura H_xMo_yO_z e MoO₂ apresentaram valores de conversão de 87 % e 55 %, respectivamente.

Diante destes resultados pode-se afirmar que o α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ apresentou uma maior atividade do que o β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃, o que pode estar associado a uma das seguintes hipóteses:

- i) número de sítios ativos;
- ii) acessibilidade dos sítios ativos;
- iii) natureza dos sítios ativos;
- iv) morfologia das fases α e β do carbetos.

As três primeiras hipóteses podem ser descartadas, pois a comparação dos resultados das propriedades texturais (Tabela 4.3) e químicas (Tabela 4.4 e Figuras 4.6 e 4.7) obtidas para os catalisadores α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ e β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ não mostraram diferenças significativas.

Deste modo, os valores de atividade observados, sugere-se que podem estar relacionados à diferença da morfologia das fases α e β do carbetos de molibdênio, já que a

fase α apresenta uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (*fcc*) enquanto que a fase β apresenta uma estrutura cristalina do tipo hexagonal empacotada (*hcp*).

Como pode ser observado na Figura 4.9, o desempenho de ambos os catalisadores foi relativamente constante durante as 20 horas de teste, para cada condição. Isto mostra que para os tempos e condições de reação empregados não ocorreu desativação significativa.

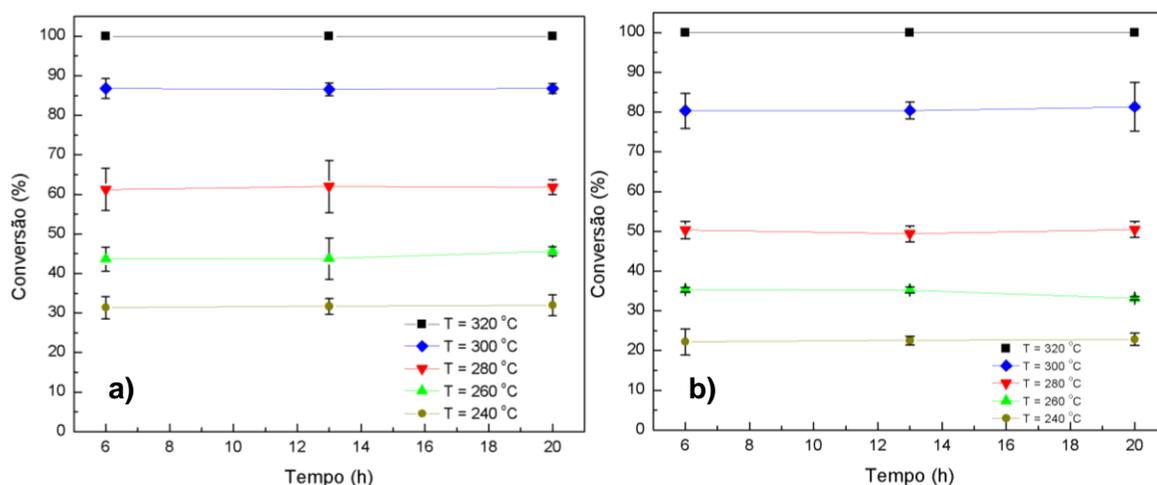


Figura 4.9 – Conversão do ácido oleico na reação de HDO em função do tempo para: **a)** $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e **b)** $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Assumindo que a reação de HDO do ácido oleico é de pseudo-primeira ordem, foi possível determinar a energia de ativação aparente para cada um dos catalisadores empregados utilizando os resultados de conversão apresentados (Figura 4.8).

A partir da Equação 3.13 foi possível expressar a dependência linear de $\ln [-\ln(1-X_A)]$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) e a Figura 4.10 apresenta a linearidade obtida para cada catalisador empregado.

Como descrito anteriormente, os testes catalíticos de HDO de ácido oleico para os catalisadores $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram realizados em triplicata para verificar que o $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é, de fato, mais ativo do que o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e, também, calcular o erro da medida nas conversões. Sendo assim, a dependência linear de $\ln [-\ln(1-X_A)]$ em função de $1/T$ foi obtida para o limite superior do erro da medida nas

conversões para o $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; e para o limite inferior do erro da medida nas conversões para o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Portanto, a diferença nos resultados obtidos presumiria ser a máxima possível.

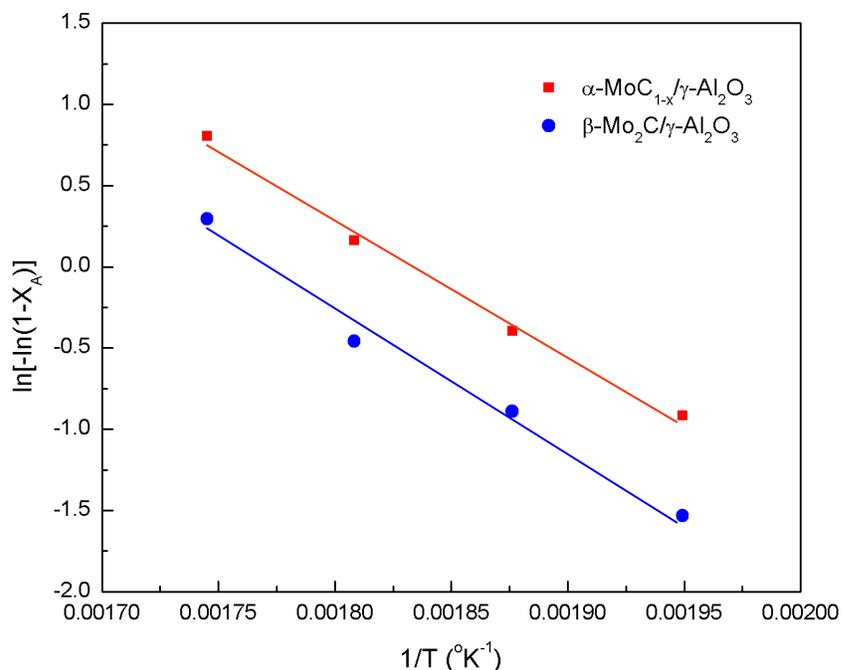


Figura 4.10 – Dependência linear de $\ln[-\ln(1-X_A)]$ em função de $1/T$ para a reação de HDO de pseudo-primeira ordem do ácido oleico para os catalisadores $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Condições: $T = 240, 260, 280$ e 300 °C; $P = 30$ bar; $\text{WHSV} = 10$ h⁻¹; carga 5 % (m/m) AO/*n*-C₁₆.

Como resultado, as energias de ativação aparentes (E_A), quando se empregou $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram determinadas pelo coeficiente angular de cada reta, a partir do termo $-E_A/R$ (Eq. 3.13) obtido por regressão linear, sendo os resultados encontrados apresentados na Tabela 4.5.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.5, observa-se que os valores de energia de ativação para os dois catalisadores são similares, indicando que o mecanismo de HDO é o mesmo nos dois casos.

Tabela 4.5 – Energias de ativação aparentes e coeficientes de determinação (r^2) obtidos para α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ e β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ por regressão linear.

| Catalisador | E _A (kJ mol ⁻¹) | r ² |
|---|--|----------------|
| α -MoC _{1-x} / γ -Al ₂ O ₃ | 70 | 0,9902 |
| β -Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃ | 72 | 0,9798 |

4.3.2 Distribuição dos produtos da reação de desoxigenação de AO em atmosfera de H₂

A distribuição dos produtos de reação identificados nos testes catalíticos, em que se avaliou a influência da temperatura na reação de hidrodessoxigenação do ácido oleico, é apresentada na Figura 4.11.

Como pode ser verificado na Figura 4.11, o produto principal formado foi o hidrocarboneto *n*-octadecano (*n*-C₁₈) na temperatura de 320 °C, para ambos os catalisadores sintetizados e para o precursor de carbeto. Para a mistura H_xMo_yO_z e MoO₂ suportado em alumina o principal produto formado foi o 9-octadecenal. Além disso, observa-se que, com exceção do bronze de molibdênio suportado em alumina, os dois catalisadores sintetizados e o precursor de carbeto apresentaram um padrão similar na distribuição dos produtos líquidos para a HDO do ácido oleico. Verificou-se que à medida que se aumentou a temperatura de reação, foi favorecida a obtenção do hidrocarboneto *n*-C₁₈, para todos os casos.

Como foi discutido na seção 4.3.1, tanto para o α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ quanto para o β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃, a conversão total do ácido oleico foi atingida na temperatura de 320 °C. Sendo assim, puderam ser comparadas as distribuições dos produtos líquidos para ambos os catalisadores sintetizados, como apresentado na Figura 4.12.

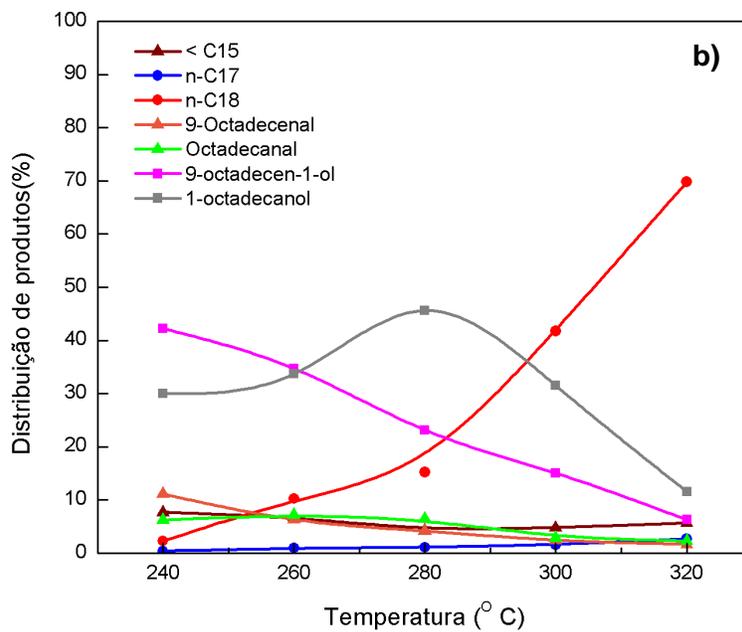
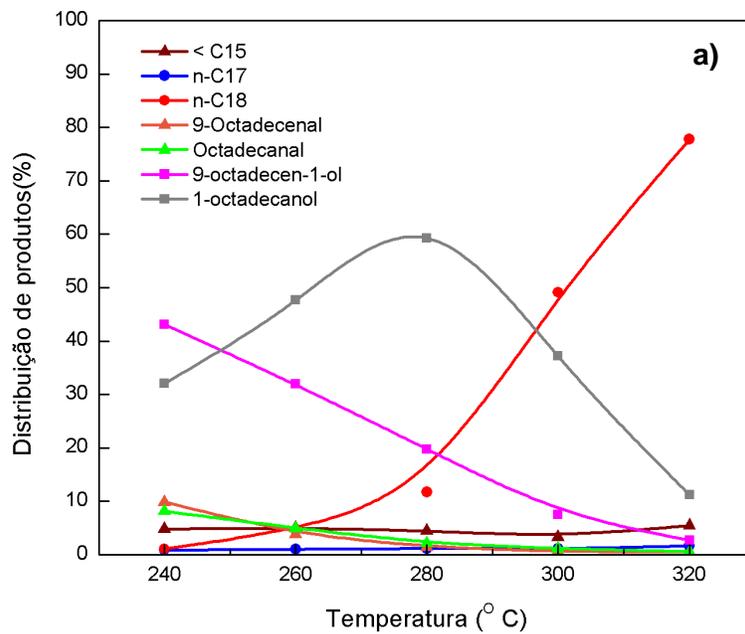


Figura 4.11 – Distribuição dos produtos líquidos em função da variação de temperatura na hidrodesoxigenação de ácido oleico utilizando: **a)** $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **c)** $(\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z + \text{MoO}_2)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e **d)** 26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

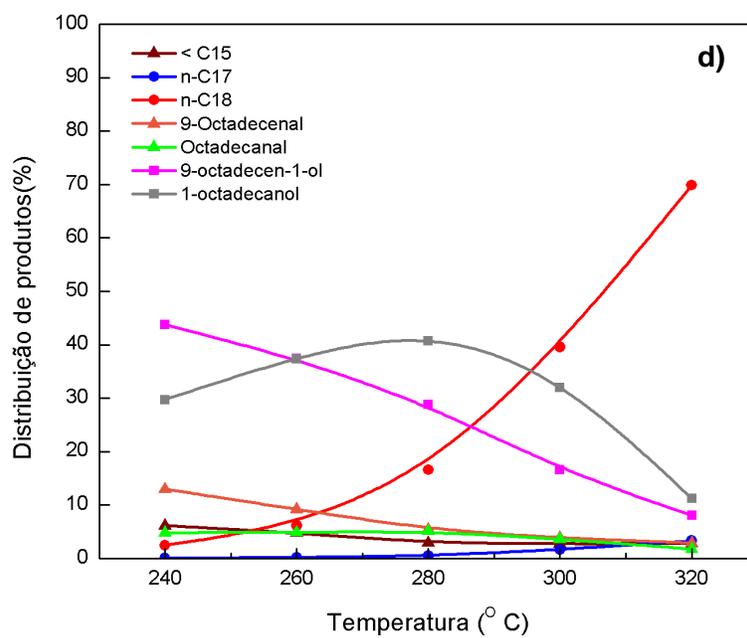
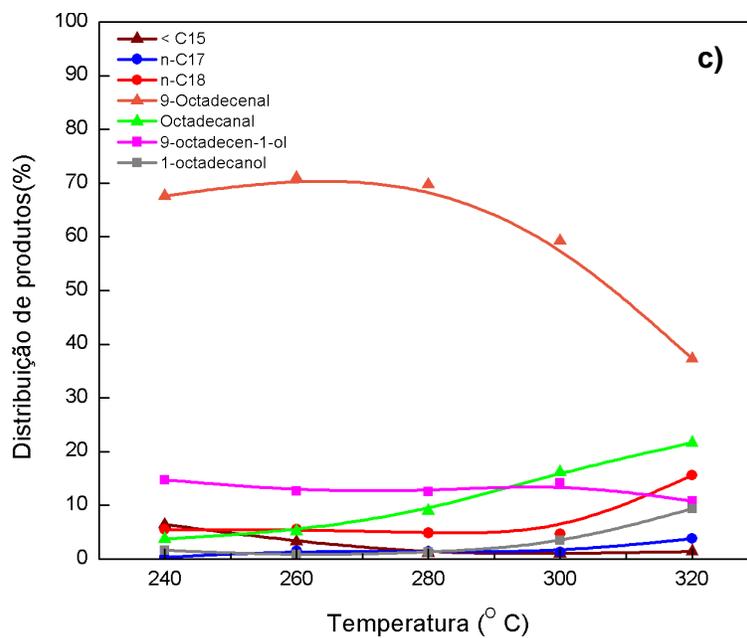


Figura 4.11 – Distribuição dos produtos líquidos em função da variação de temperatura na hidrodesoxigenação de ácido oleico utilizando: **a)** $\alpha-MoC_{1-x}/\gamma-Al_2O_3$; **b)** $\beta-Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$; **c)** $(H_xMo_yO_z + MoO_2)/\gamma-Al_2O_3$ e **d)** 26 % $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$.

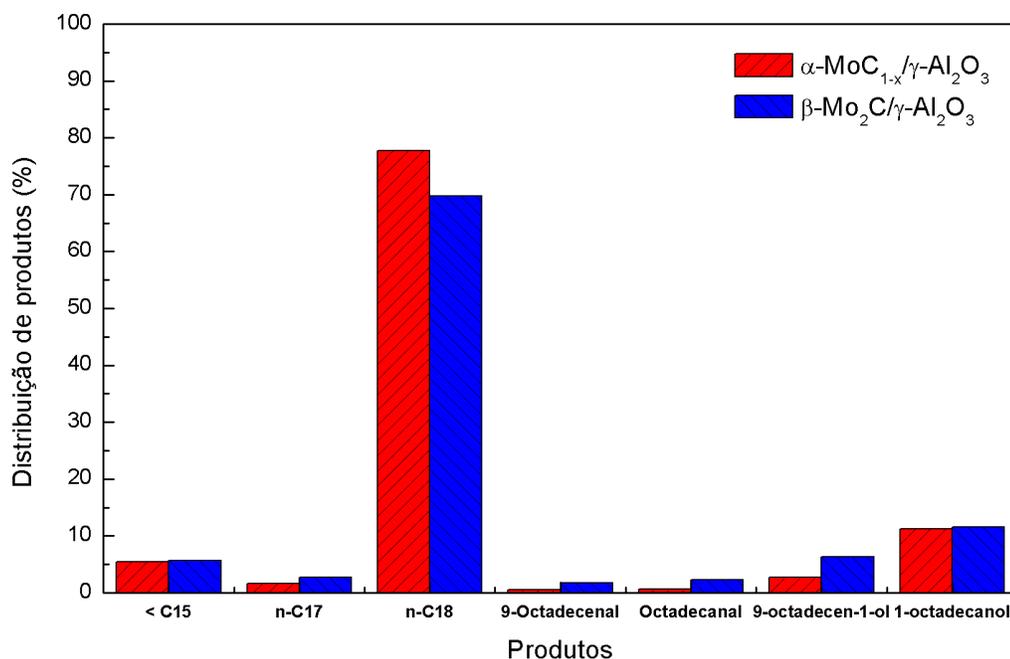


Figura 4.12 – Distribuição dos produtos líquidos na hidrodessoxigenação de ácido oleico na temperatura de 320 °C para: $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Como é mostrado na Figura 4.12, para o $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o $n\text{-C}_{18}$ representou aproximadamente 78 % da composição total na temperatura de reação de 320 °C. Já para o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o $n\text{-C}_{18}$ atingiu aproximadamente 70 % da composição dos produtos na mesma temperatura. Constata-se, assim, que o desempenho do $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é superior ao do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a obtenção do $n\text{-C}_{18}$, nessas condições de reação. A distribuição de produtos obtida ao empregar-se $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na HDO do ácido oleico é semelhante à obtida por SOUSA (2013), em condições reacionais similares.

Em todos os casos pode ser observado na Figura 4.11 que houve a formação do hidrocarboneto n -heptadecano ($n\text{-C}_{17}$), numa pequena proporção, em temperaturas superiores de 280 °C. De acordo com a literatura (KUBIČKA *et al.*, 2010; SULIMMA 2008; HUBER *et al.*, 2007, SNÅRE *et al.*, 2006), no processo de hidrotratamento de ácidos graxos e óleos vegetais, CO e CO₂ são formados por reações de DCN e DCX, respectivamente. Embora CO e CO₂ não tenham sido detectados durante a análise da fase gasosa, não significa necessariamente que esses compostos não tenham sido

formados, pois há que se considerar as reações passíveis de ocorrer com tais produtos. O CO e o CO₂ podem reagir com H₂ levando à formação de CH₄ e H₂O por meio da reação de metanação, como mostra a Figura 2.12. Assim, a formação do composto *n*-C₁₇ poderia ser justificada, admitindo-se a ocorrência das reações de DCN e/ou DCX em pequena extensão.

Como representado nas Figuras 4.11a e 4.11b, além do *n*-C₁₈ e *n*-C₁₇ os principais produtos intermediários formados a partir do ácido oleico foram aldeídos (9-octadecenal e octadecanal) e álcoois (9-octadecen-1-ol e 1-octadecanol). Observou-se a formação dos aldeídos e dos álcoois anteriormente à formação do *n*-C₁₈. Além disso, foram obtidas pequenas proporções de hidrocarbonetos lineares na faixa de C₆ – C₁₅, que possivelmente foram formados por craqueamento térmico das cadeias superiores de *n*-alcanos, como sugerido por HUBER *et al.* (2007).

A representação da distribuição dos produtos em função da temperatura (240, 260, 280, 300 e 320 °C), em uma pressão fixa (30 bar), como mostra a Figura 4.11a e 4.11b, permite não só identificar os intermediários da reação como, também, inferir quais são os produtos primários, secundários e terciários por meio da análise dos resultados ao longo das temperaturas empregadas. É possível admitir que o 9-octadecenal foi o produto primário, já o 9-octadecen-1-ol e octadecanal foram os produtos secundários e o composto 1-octadecanol foi o produto terciário, de acordo com o proposto por SOUSA (2013).

KUBIČKA e KALUŽA (2010) ao estudarem a HDO de óleo de colza a 260 – 280 °C, 35 bar e 0,25 – 4 h⁻¹, em um reator de leito fixo, empregando catalisadores de Ni, Mo e NiMo sulfetados e suportados em alumina, identificaram alguns intermediários da reação e sugeriram uma rota de desoxigenação dos triacilglicerídeos em hidrocarbonetos. Os triacilglicerídeos, os principais componentes de óleos vegetais, formaram ácidos graxos a partir do craqueamento térmico e estes ácidos graxos ou (i) sofreram novas etapas de hidrogenação para formar álcoois graxos e, finalmente, os *n*-alcanos com um mesmo número de átomos de carbono do ácido de origem (HDO), ou (ii) sofreram DCX formando diretamente hidrocarbonetos, ou seja, hidrocarbonetos com um átomo de carbono a menos na cadeia do que o ácido de origem. Contrariamente ao observado no presente trabalho (Figura 4.11), vale ressaltar que os autores não verificaram a presença de aldeídos ou porque estes não foram formados nas condições utilizadas ou porque, se formados, o método de análise não permitiu identificá-los.

Nos estudos realizados por KUBIČKA *et al.* (2010) e HUBER *et al.* (2007), a formação de hidrocarbonetos com um átomo de carbono a menos na cadeia do que do ácido graxo de origem foi observada em grande proporção. No trabalho de HUBER *et al.* (2007), por exemplo, no hidrotratamento de óleo de girassol, em um reator de leito fixo, com o catalisador sulfetado NiMo/Al₂O₃, a 350 °C, 50 bar e 5,2 h⁻¹, foi verificada a formação de 28 % de *n*-C₁₇ contra 40 % de *n*-C₁₈. É importante ressaltar que nesses estudos foram empregados catalisadores sulfetados, que favorecem as rotas de DCX e/ou DCN, ao contrário dos carbeto que parecem favorecer a rota de HDO.

Com base nos resultados das distribuições dos produtos apresentados nas Figuras 4.11a e 4.11b, e diante das rotas sugeridas na literatura foi possível verificar que a rota proposta por SOUSA (2013) para a reação de HDO do ácido oleico (Figura 2.15) empregando β-Mo₂C/γ-Al₂O₃ está correta. Além disso, a mesma rota é aplicável à reação catalisada pelo α-MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃.

4.3.3 Avaliação dos catalisadores em atmosfera inerte

Além da avaliação dos catalisadores α-MoC_{1-x}/γ-Al₂O₃ e β-Mo₂C/γ-Al₂O₃ foi realizado um teste em branco empregando o SiC, a fim de verificar a extensão do efeito térmico sobre a transformação das moléculas do ácido graxo. Para fins de comparação também foram realizados testes com o precursor do carbeto e com o mistura de H_xMo_yO_z e MoO₂, obtida após a redução do precursor de carbeto a 350 °C/24 h com H₂. A Figura 4.13 mostra os resultados de conversão obtidos para cada uma das amostras mencionadas.

Na temperatura de reação de 240 °C não se observou conversão significativa do ácido oleico para nenhum dos catalisadores utilizados. Para o teste em branco, os valores de conversão encontrados para o SiC ficaram próximos de zero até a temperatura de 280 °C, atingindo aproximadamente 5 % de conversão para a temperatura de 320 °C. Isso indica que a baixas temperaturas (240, 260 e 280 °C) não ocorreu o craqueamento térmico das moléculas do ácido oleico. Já para as condições empregando temperaturas mais elevadas (300 e 320 °C) o craqueamento térmico das moléculas do ácido oleico ocorreu em pequena extensão.

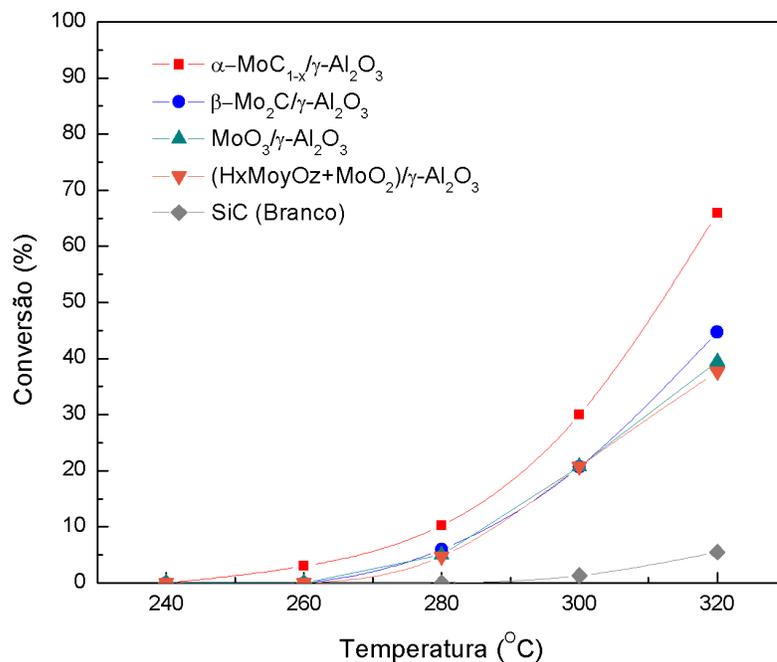


Figura 4.13 – Conversão do ácido oleico em função da temperatura para a reação em atmosfera inerte catalisada por: $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $(\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z + \text{MoO}_2)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiC.

Ao se compararem os catalisadores $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pode se observar, na Figura 4.13, que o primeiro apresentou maiores valores de conversão nas temperaturas analisadas. Ao se utilizar temperaturas maiores do que 260 °C, o efeito da variação da temperatura sobre os valores de conversão entre os dois catalisadores foi mais acentuado. Na temperatura mais alta empregada (320 °C) o $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrou um melhor desempenho na conversão do ácido oleico com um valor de 66 %, superior ao valor de 45 % alcançado pelo $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Além disso, observa-se na Figura 4.13, que para o precursor de carbeto (26 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e para a mistura $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ e MoO_2 foram obtidos menores valores de conversão em comparação com o $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tanto o precursor do carbeto quanto a mistura $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ e MoO_2 apresentaram um perfil similar na conversão do ácido oleico. Na temperatura de reação de 320 °C, o precursor e a mistura $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ e MoO_2 atingiram a conversão de 39 % e 38 %, respectivamente.

Diante destes resultados pode se afirmar que o α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ apresentou os maiores valores de conversão em todas as temperaturas de reação analisadas para a DO de ácido oleico em atmosfera de N₂, o que sugere que esses valores, como descrito na HDO, podem estar relacionados à diferença da morfologia das fases α e β do carbeto de molibdênio, já que a fase α apresenta uma estrutura cristalina do tipo *cfc* enquanto que a fase β apresenta uma estrutura cristalina do tipo *hcp*.

O valor de conversão de ácido oleico obtido para o α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ pode ser considerado excelente, já que valores comparáveis de conversão de ácido oleico na DO em atmosfera inerte encontrados na literatura são muito inferiores. HOLLAK *et al.* (2014) ao utilizar um reator semi-batelada para a DO de ácido oleico, empregando um catalisador 5 % (m/m) Pd/SiO₂, a 250 °C e 7 bar de N₂, por 20 h, alcançaram uma conversão inferior a 10 %. IMMER *et al.* (2010) utilizaram um reator semi-batelada e um catalisador 5 % (m/m) Pd/C a 300 °C e 15 bar de He e observaram somente 11 % de conversão de ácido oleico após 3 h de reação. Já SNÅRE *et al.* (2008) ao utilizarem em um reator semi-batelada um catalisador Pd/C, sob pressão de 15 bar e temperatura de 300 °C, obtiveram uma conversão de 78 %, mas a atmosfera de reação foi 5 % (v/v) H₂/Ar, ou seja, houve presença de H₂, que contribuiu para uma melhor conversão do ácido graxo insaturado. Para conseguir conversões de ácido oleico superiores a 80 %, NA *et al.* (2010) usaram temperaturas superiores a 350 °C, utilizando como catalisador hidrotalcitas com elevados teores de MgO.

É importante mencionar, que os diferentes autores concordam que quando a reação é conduzida em atmosfera inerte a pressão do gás não exerce nenhuma influência sobre a reação de desoxigenação (GOSSELINK *et al.* 2013; SANTILLAN e CROCKER, 2012; BERNAS *et al.*, 2010), ao contrario do que acontece na HDO, em que a pressão de H₂ afeta significativamente a transformação do ácido.

A energia de ativação aparente para a reação de DO do ácido oleico em atmosfera inerte para cada um dos catalisadores empregados foi calculada empregando a Equação 3.13, sendo a sua representação gráfica mostrada na Figura 4.14.

Quando empregado o β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ a conversão do ácido oleico foi praticamente nula a 260 °C (Figura 4.13) e, dessa forma, o valor não pode ser utilizado no cálculo da energia de ativação, restando os valores de conversão referentes às temperaturas de 280, 300 e 320 °C.

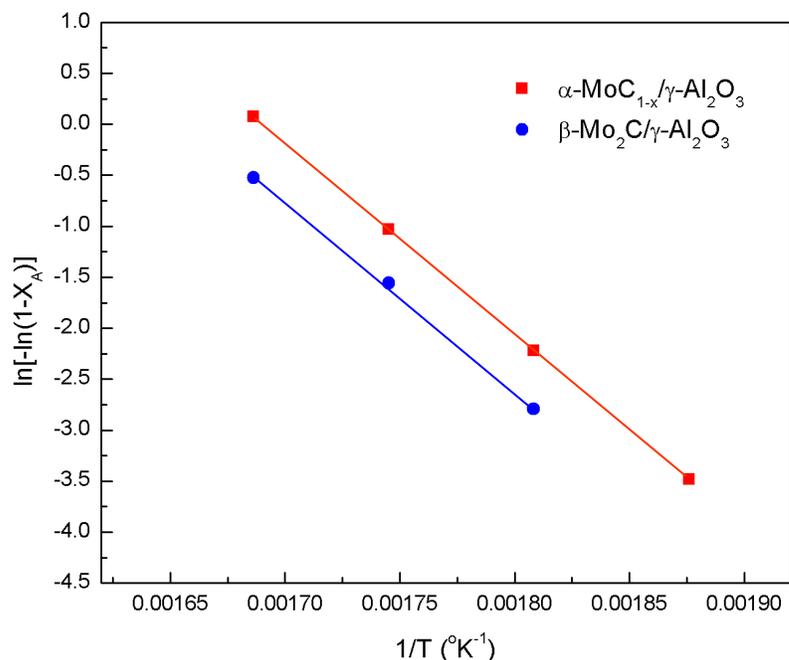


Figura 4.14 – Dependência linear de $\ln[-\ln(1-X_A)]$ em função de $1/T$ para a reação de pseudo-primeira ordem da DO de ácido oleico em atmosfera inerte, para os catalisadores $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Condições: $T = 260, 280, 300$ e 320 °C; $P = 30$ bar; $\text{WHSV} = 10 \text{ h}^{-1}$; carga 5 % (m/m) AO/ $n\text{-C}_{16}$.

A Tabela 4.6 apresenta os valores de energias de ativação aparentes para cada catalisador e, também, os coeficientes de determinação (r^2) obtidos por regressão linear.

Tabela 4.6 – Energias de ativação aparentes e coeficientes de determinação (r^2) obtidos por regressão linear para $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

| Catalisador | $E_{A \text{ ap}} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ | r^2 |
|--|---|--------|
| $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 156 | 0,9999 |
| $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 155 | 0,9981 |

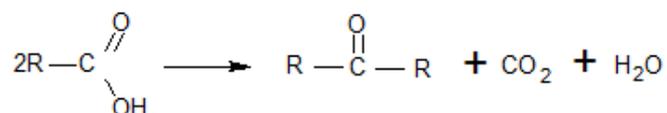
Analisando a Tabela 4.6, pode ser observado que os valores das energias de ativação para os dois catalisadores na DO de ácido oleico em atmosfera inerte são

parecidos entre si e diferem completamente dos valores apresentados na Tabela 4.5, da HDO do ácido oleico, indicando que o mecanismo de reação é distinto para cada atmosfera envolvida.

4.3.4 Distribuição dos produtos da reação de desoxigenação de AO em atmosfera inerte

A distribuição dos produtos de reação identificados em fase líquida nos testes catalíticos, em que se avaliou a influência da temperatura na reação de DO do ácido oleico em atmosfera de N₂, é apresentada na Figura 4.15.

Os produtos identificados na fase líquida da DO do ácido oleico em atmosfera de N₂, provavelmente, foram 1,8-heptadecadieno, 8-heptadeceno, *n*-heptadecano e pesados. Enquanto que os três primeiros produtos são resultantes de reações de DCN e/ou DCX, os chamados “pesados” podem ser resultantes de dimerização, conforme proposto por SNÅRE *et al.* (2008) ou por reações de cetonização:



A distribuição dos produtos de reação identificados em fase gasosa nos testes catalíticos, em que se avaliou a influência da temperatura na reação de desoxigenação do ácido oleico em atmosfera de N₂, é apresentada na Figura 4.16.

Como representado na Figura 4.16, os produtos identificados na fase gasosa a partir da desoxigenação do ácido oleico em atmosfera de N₂ foram CO e CO₂.

A análise dos resultados de distribuição de produtos em fase líquida da Figura 4.15 permite concluir que o 1,8-heptadecadieno é o produto primário, já que o seu perfil apresenta um máximo definido. Desde que o 1,8-heptadecadieno pode ser formado por descarbonilação do ácido oleico, segundo o esquema da Figura 4.17, então, na fase gasosa teria de haver a presença de CO.

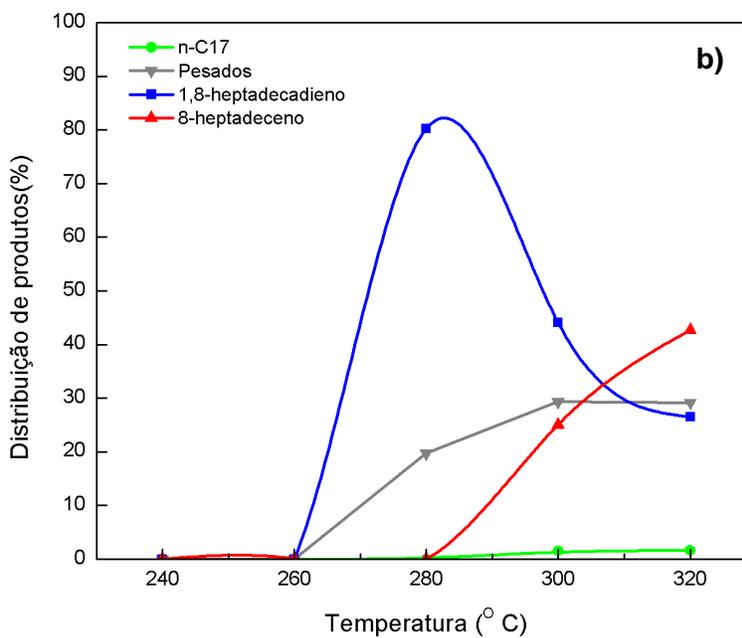
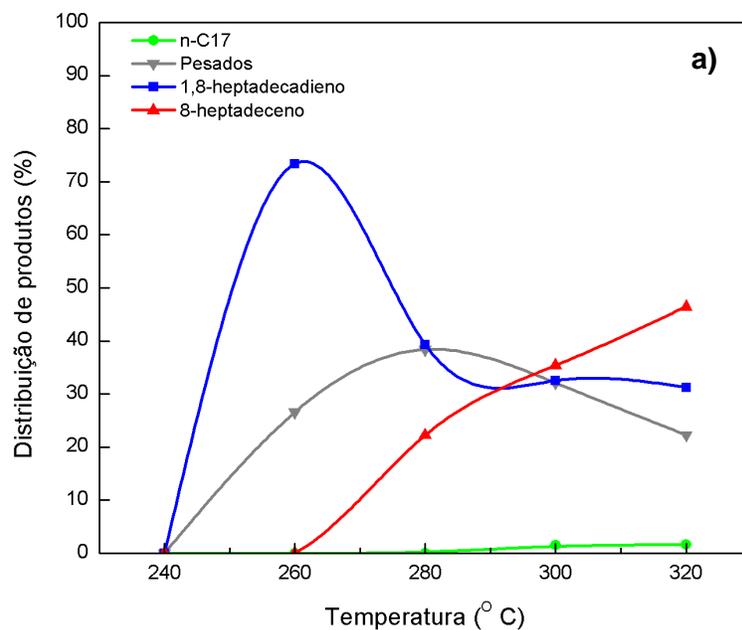


Figura 4.15 – Distribuição dos produtos líquidos em função da variação de temperatura na desoxigenação de ácido oleico em atmosfera de N_2 utilizando: **a)** $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e **b)** $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

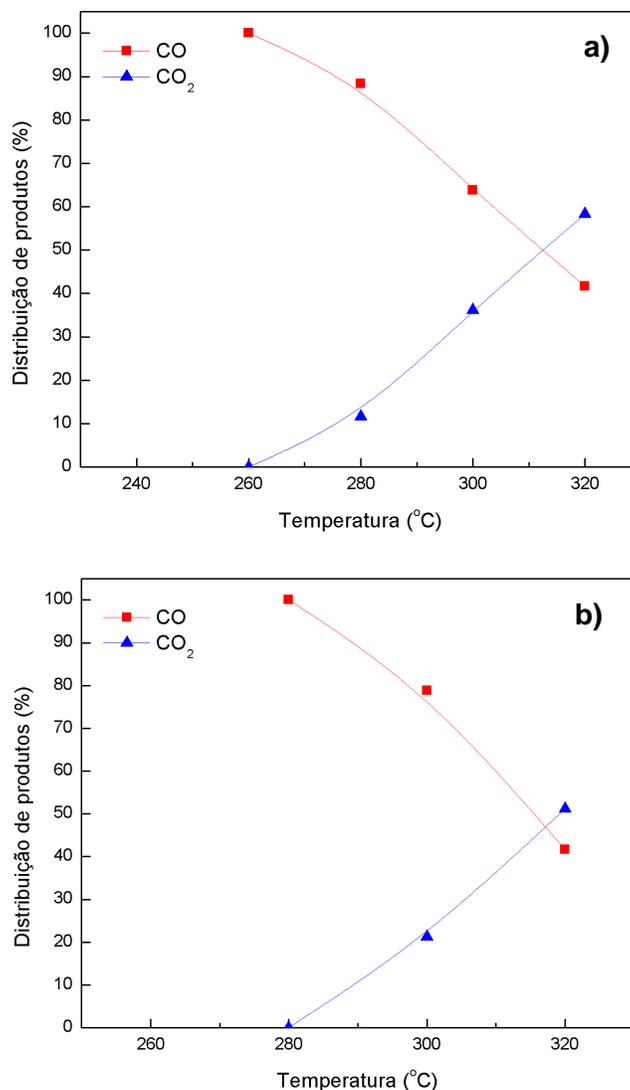


Figura 4.16 – Distribuição dos produtos na fase gasosa em função da variação de temperatura na desoxigenação de ácido oleico em atmosfera de N₂ utilizando: **a)** α -MoC_{1-x}/ γ -Al₂O₃ e **b)** β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃.

Com efeito, a Figura 4.16 mostra que o CO é o produto gasoso mais abundante para temperaturas de reação de até 300 °C. Considerando que a primeira etapa levou à formação do 1,8-heptadecadieno, então, a segunda etapa necessariamente tem de ser a hidrogenação deste composto formando o 8-heptadeceno. A fonte de H₂ para a hidrogenação, provavelmente, pode proceder a partir da reação de deslocamento gás – água ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ou por transferência de H₂ do solvente (IMMER *et al.*, 2010; SNÅRE *et al.*, 2008).

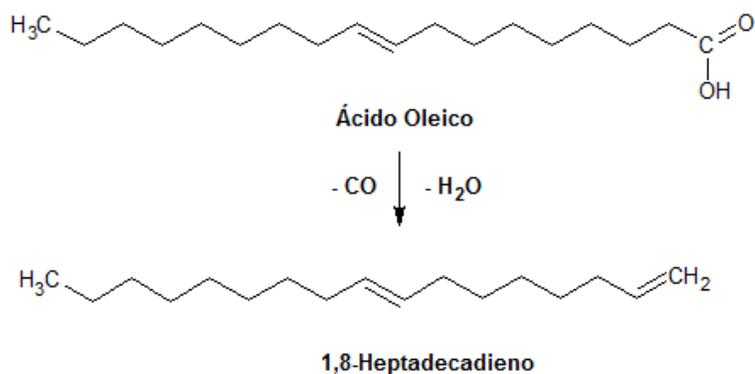


Figura 4.17 – Etapa primária na transformação de ácido oleico em atmosfera inerte empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina

Além disso, a reação de deslocamento gás – água poderia explicar a presença de CO_2 observada na Figura 4.16, já que esta reação estaria sendo deslocada para a formação de CO_2 , pelo fato de o H_2 ser consumido na hidrogenação do 1,8-heptadecadieno. Foram descartadas reações de metanação já que não foi detectado CH_4 na mistura gasosa dos produtos. Sendo assim, foi possível propor uma rota para a reação de desoxigenação do ácido oleico em atmosfera inerte empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina, como esquematizada na Figura 4.18.

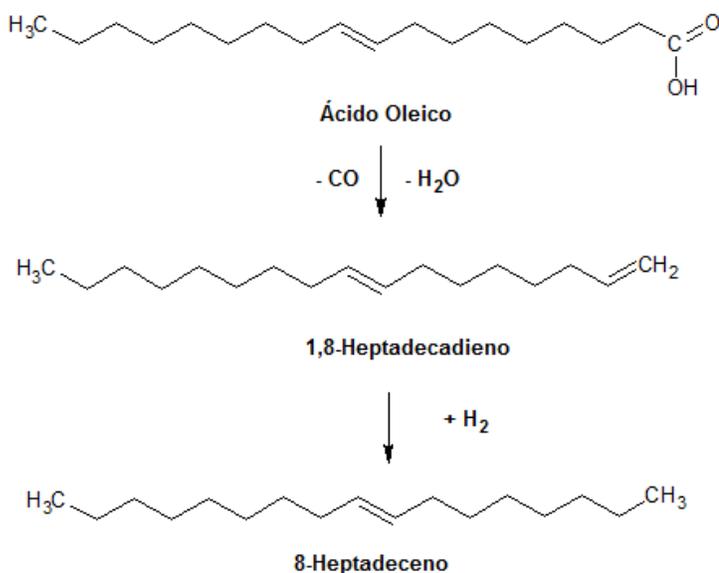


Figura 4.18 – Rota de reação proposta para a transformação do ácido oleico em atmosfera inerte empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina.

Além disso, pode ser observado na Figura 4.15, que houve a formação do hidrocarboneto $n\text{-C}_{17}$ em pequenas proporções, menores do que 2 % da composição total dos produtos líquidos, a temperaturas superiores de 300 °C. A explicação para a formação de n -parafina pode ser atribuída à transferência de H_2 do solvente, conforme reportado por GOSELINK *et al.* (2013), IMMER *et al.* (2010), SNÅRE *et al.* (2008) e MÄKI-ARVELA *et al.* (2007).

Não foram encontrados hidrocarbonetos menores de C_{17} , o que indica que reações de craqueamento não ocorreram, de forma contrária ao observado por BERNAS *et al.* (2010) e MÄKI-ARVELA *et al.* (2008)

A Figura 4.15 indica que houve formação de produtos mais pesados do que o ácido oleico, atingindo um valor de 22 % da composição total dos produtos líquidos. Essas moléculas mais pesadas não puderam ser devidamente identificadas por GC/MS. BERNAS *et al.* (2010) e SNÅRE *et al.* (2008) também obtiveram em seus estudos formação de produtos pesados que não puderam ser identificados. BERNAS *et al.* (2010) observaram que a presença de compostos pesados pode ainda ter um efeito significativo sobre a desativação do catalisador.

A desativação catalítica parece ser mais severa durante as reações de desoxigenação em atmosfera inerte e foi, também, relacionada à presença de compostos insaturados, devido à sua forte adsorção pela ligação dupla $\text{C}=\text{C}$, como proposto por IMMER *et al.* (2010). No trabalho desenvolvido por HOLLAK *et al.* (2014) os autores mostraram que a inibição catalítica é causada pela forte, mas reversível, adsorção das moléculas insaturadas, pela ligação dupla $\text{C}=\text{C}$, aos sítios ativos de paládio. A inibição ocorreu na presença de cargas ou produtos insaturados, bem como com a presença de CO. Os agentes de inibição apresentam efeitos dramáticos sobre a atividade de DO, mesmo quando estavam em quantidades muito pequenas. Esses efeitos de inibição não foram observados quando $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram empregados como catalisadores. O fato de $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não terem sofrido desativação significativa nos tempos de reação estudados (Figura 4.19) transforma-os em catalisadores com potencial para a DO catalítica de ácidos graxos em atmosfera inerte.

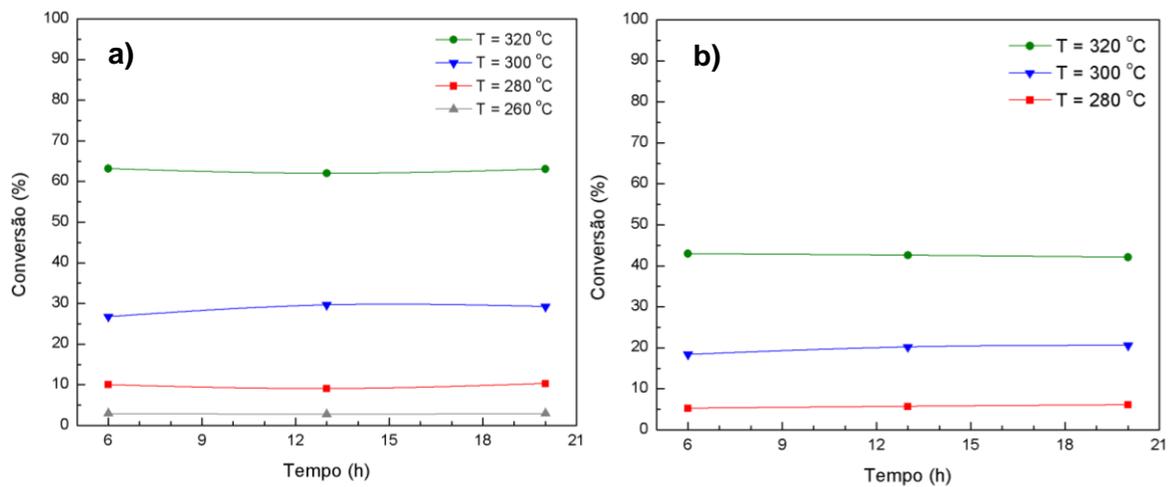


Figura 4.19 – Conversão do ácido oleico na reação de desoxigenação em atmosfera inerte em função do tempo para: **a)** $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e **b)** $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

CAPÍTULO 5

Conclusões

Com base nos resultados obtidos e que foram discutidos no Capítulo 4 é possível concluir que:

- ❖ O desempenho do catalisador $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi superior ao $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na conversão de ácido oleico por desoxigenação tanto em atmosfera de H_2 quanto em atmosfera inerte, quando os catalisadores foram comparados nas mesmas condições reacionais;
- ❖ A comparação dos resultados da distribuição dos produtos da hidrodessoxigenação de ácido oleico, quando se utilizaram os catalisadores $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, permitiu concluir que a temperaturas mais elevadas o hidrocarboneto $n\text{-C}_{18}$ foi o produto principal, sendo formado a partir de aldeídos e álcoois;
- ❖ A comparação dos resultados da distribuição dos produtos da desoxigenação de ácido oleico em atmosfera inerte, quando se utilizaram os catalisadores $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, permitiu concluir que a temperaturas mais elevadas o hidrocarboneto 8-heptadeceno foi o produto principal, sendo formado a partir de descarboxilação;
- ❖ O catalisador $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta propriedades catalíticas promissoras para a desoxigenação em atmosfera inerte de ácidos graxos insaturados com alta seletividade para olefinas, que são de particular interesse para a produção de produtos químicos a partir de óleos vegetais e gorduras.

Para trabalhos futuros sugere-se:

- ❖ Um estudo cinético da hidredesoxigenação de ácido oleico utilizando $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador, de modo a propor um mecanismo plausível;
- ❖ Realizar os testes catalíticos de desoxigenação de ácido oleico em atmosfera inerte a temperaturas superiores de 320 °C, com o objetivo de conferir se é possível atingir conversão total do ácido graxo, nessas condições, e analisar a distribuição de produtos obtidos;
- ❖ Avaliar o efeito da utilização de uma atmosfera de reação mista, composta por gás inerte e hidrogênio, na desoxigenação catalítica de ácidos graxos;
- ❖ Empregar outros carbetos de metais de transição suportados, como por exemplo, carbeto de vanádio, tungstênio e bimetálicos.

CAPÍTULO 6

Referências

- BERENBLYUM, A. S., PODOPLELOVA, T. A., SHAMSIEV, R. S., *et al.*, 2012, “Catalytic Chemistry of Preparation of Hydrocarbon Fuels from Vegetable Oils and Fats”, *Catalysis in Industry*, v. 4, n. 3, pp. 209 – 214.
- BERNAS, H., ERANEN, K., SIMAKOVA, I., *et al.*, 2010, “Deoxygenation of dodecanoic acid under inert atmosphere”, *Fuel*, 89, pp. 2033 – 2039.
- BOUCHY, C., DEROUANE, S. B., DEROUANE, E. G., 2000, “A new route to the metastable FCC molybdenum carbide $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ ”, *Chem. Commun.*, pp. 125 – 126.
- CORMA, A., IBORRA, S., VELTY, A., 2007, “Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals”, *Chemical Reviews*, 107, pp. 2411 – 2502.
- CHOI, J. S., BUGLI, G., DJEGA-MARIADASSOU, G., 2000, “Influence of the Degree of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides”, *Journal of Catalysis*, 193, pp. 238 – 247.
- CULLITY, B. D., 1978, “Elements of X-Ray Diffraction”, 2 ed., Reading, MA, USA, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- FURIMSKY, E., 2013, “Hydroprocessing challenges in biofuels production”, *Catalysis Today*, 217, pp. 13 – 56.
- GOSSELINK, R. W., HOLLAK, S. A., CHANG, S. W., *et al.*, 2013, “Reaction Pathways for the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds”,

Chemsuschems Reviews, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha.

GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J. L., DIJKSTRA, A. J., 2007, "The lipid handbook", 3 ed., Boca Raton, Florida, USA, CRC Press, pp. 1-70.

HANIF, A., XIAO, T., YORK, A., *et al.*, 2002, "Study on the Structure and Formation Mechanism of Molybdenum Carbides", *Chem. Mater.*, v. 14, n. 3, pp. 1009 – 1015.

HOLLAK, S. A., GOSSELINK, R. W., VAN ES, D. S., *et al.*, 2013, "Comparison of Tungsten and Molybdenum Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Oleic Acid", *ACS Catalysis*, 3, pp. 2837 – 2844.

HOLLAK, S. A., JONG, K. P., VAN ES, D. S., 2014, "Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids: Elucidation of the Inhibition Process", *Chemcatchem*, 6, pp. 2648 – 2655.

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

HUBER, G. W., O'CONNOR, P., CORMA, A., 2007, "Processing Biomass in Conventional Oil Refineries: Production of High Quality Diesel by Hydrotreating Vegetable Oils in Heavy Vacuum Oil Mixtures", *Applied Catalysis A*, v. 329, pp. 120-129.

IMMER, J. G., KELLY, M. J., LAMB, H. H., 2010, "Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids", *Applied Catalysis A: General*, 375, pp. 134 – 139.

KO, C. H., PARK, S. H., JEON, J. K., *et al.*, 2012, "Upgrading of biofuel by the catalytic deoxygenation of biomass", *Korean J. Chem. Eng.*, v. 29, n. 12, pp. 1657 – 1665.

KUBIČKA, D., BEJBLOVÁ M., VLK, J., 2010, "Conversion of Vegetable Oils into Hydrocarbons over CoMo/MCM-41 Catalysts", *Topics Catalysis*, v. 53 (3), pp. 168 – 178.

KUBIČKA, D., KALUŽA, L., 2010, "Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 372, pp. 199 – 208.

KUBIČKA, D., HORÁČEK, J., 2011, "Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils", *Applied Catalysis A: General*, 394, pp. 9 – 17.

- KUBIČKOVÁ, I., KUBIČKA, D., 2010, "Utilization of Triglycerides and Related Feedstocks for Production of Clean Hydrocarbon Fuels and Petrochemicals: A Review", *Waste Biomass Valor*, 1, pp. 293 – 308.
- KUBIČKOVÁ, I., SNÅRE, M., ERANEN, K., *et al.*, 2005, "Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils", *Catalysis Today*, 106, pp. 197 – 200.
- LEE, J. S., OYAMA, S. T., BOUDART, M., 1987, "Molybdenum Carbide Catalysts", *Journal of Catalysis*, 106, pp. 125 – 133.
- LESTARI, S., MÄKI-ARVELA, P., BERNAS, H., *et al.*, 2009, "Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid in a Continuous Reactor over a Mesoporous Carbon-Supported Pd Catalyst", *Energy & Fuels*, 23, pp. 3842 – 3845.
- LESTARI, S., SIMAKOVA, I., TOKAREV, A., *et al.*, 2008, "Synthesis of Biodiesel via Deoxygenation of Stearic Acid over Supported Pd/C Catalyst", *Catal Lett*, 122, pp. 247 – 251.
- MAI, E. F., 2013, *Hidrogenação do Ácido Levulínico a Gama Valerolactona Empregando Carbetto de Molibdênio Suportado em Alumina*. Exame de Qualificação de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- MÄKI-ARVELA, P., KUBIČKOVÁ, I., SNÅRE, M., *et al.*, 2007, "Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives", *Energy & Fuels*, 21, pp. 30 – 41.
- MÄKI-ARVELA, P., SNÅRE, M., ERANEN, K., *et al.*, 2008, "Continuous decarboxylation of lauric acid over Pd/C catalyst", *Fuel*, 87, pp. 3543 – 3549.
- MATSUDA, T., HIRATA, Y., ITOH, H., *et al.*, 2001, "Effect of reduction temperature on the transformation of MoO₃ to MoO_x with a large surface area", *Microporous and Mesoporous Materials*, 42, pp. 337 – 3544.
- MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N., *et al.*, 2006, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, pp. 248 – 268.
- MELLER, E., GREEN, U., AIZENSHTAT, Z., *et al.*, 2014, "Catalytic deoxygenation of castor oil over Pd/C for the production of cost effective biofuel", *Fuel*, 33, pp. 89 – 95.

- MORGAN, T., SANTILLAN, E., HARMAN, A., *et al.*, 2012, "Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over supported nickel catalysts", *Chemical Engineering Journal*, 189, pp. 346 – 355.
- MURZIN, D. Y., MÄKI-ARVELA, P., 2010, "Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and their Derivatives for the Production of Renewable Diesel". In: Crocker M., *The Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, 1^a ed, capítulo 19, London, UK, Royal Society of Chemistry.
- NA, J. G., YI, B. E., KIM, J. N., 2010, "Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen", *Catalysis Today*, 156, pp. 44 – 48.
- NAGAI, M., TOMINAGA, H., OMI, S., 2000, "CO Adsorption on Molybdenum Carbides and Molecular Simulation", *Langmuir*, v. 16, n. 26, pp. 10215 – 10220.
- NAIK, S. N., GOUD, V. V., ROUT, P. K., *et al.*, 2010, "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, pp. 578 – 597.
- NELSON, D. L., COX, M. M., 2002, "Lehninger Princípios de Bioquímica", 3 ed., São Paulo, SP, Brasil, Sarvier, pp. 280-284.
- NUNES, P. P., BRODZKI, D., BUGLI, G., *et al.*, 1986, "Soybean Oil Hydrocracking under Pressure: Process and General Aspect of the Transformation", *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, v. 41 (3), pp. 421-431.
- OYAMA, S. T., 1992, "Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides", *Catalysis Today*, 15, pp. 179 – 200.
- OYAMA, S. T., 1996, "Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides". In: OYAMA, S. T. (ed), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 1 ed, Chapter 1, Glasgow, UK, Blackie Academic & Professional.
- RESSLER, T., WIENOLD, J., JENTOFT, R., E., 2001, "Formation of bronzes during temperature-programmed reduction of MoO₃ with hydrogen – an in situ XRD and XAFS study", *Solid State Ionics*, 141 – 142, pp. 243 – 251.

- SANTILLAN, E., CROCKER, M., 2012, "Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation", *J Chem Technol Biotechnol*, 87, pp. 1041 – 1050.
- ŠIMÁČEK, P., KUBIČKA, D., SEBOR, G., *et al.*, 2010, "Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil", *Fuel*, 89, pp. 611 – 615.
- SIMAKOVA, I., SIMAKOVA, O., MÄKI-ARVELA, P., *et al.*, 2010, "Decarboxylation of fatty acids over Pd supported on mesoporous carbon", *Catalysis Today*, 150, pp. 28–31.
- SMITH, B., GREENWELL, H. C., WHITING, A., 2009, "Catalytic upgrading of tri-glycerides and fatty acids to transport biofuels", *Energy & Environmental Science*, 2, pp. 262 – 271.
- SNÅRE, M., KUBIČKOVÁ, I., MÄKI-ARVELA, P., *et al.*, 2006, "Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, pp. 5708 – 5715.
- SNÅRE, M., KUBIČKOVÁ, I., MÄKI-ARVELA, P., *et al.*, 2007, "Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation", *Chemical Engineering Journal*, 134, pp. 29 – 34.
- SNÅRE, M., KUBIČKOVÁ, I., MÄKI-ARVELA, P., *et al.*, 2008, "Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons", *Fuel*, 87, pp. 933 – 945.
- SNÅRE, M., MÄKI-ARVELA, P., SIMAKOVA, I. L., *et al.*, 2009, "Overview of Catalytic Methods for Production of Next Generation Biodiesel from Natural Oils and Fats", *Russian Journal of Physical Chemistry B*, v. 3, n. 7, pp. 1035 – 1043.
- SOUSA, L. A., 2009, *Hidrotratamento do Óleo de Girassol Utilizando Carbetto de Molibdênio Suportado*. Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SOUSA, L. A., ZOTIN, J. L., TEXIERA DA SILVA, V., 2012, "Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide" *Applied Catalysis A; General*, 449, pp. 105 – 111.

- SOUSA, L. A., 2013, *Hidrotratamento de Óleo de Girassol e Ácidos Graxos Empregando Carbeto de Molibdênio Suportado em Alumina*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SRIVASTAVA A, PRASAD R., 2000, "Triglycerides-based diesel fuels", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, pp. 33 – 111.
- SULIMMA, H., 2008, *Production of a Diesel Fuel Cetane Enhancer from Canola Oil Using Supported Metallic Carbide and Nitride Catalysts*. Dissertação de M. Sc., University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, Canadá.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., SOUSA, L. A., 2013, "Catalytic Upgrading of Fats and Vegetable Oils for the Production of Fuels". In: Triantafyllidis, K. S., Lappas, A. A., Stoker M., *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, 1ª ed, capítulo 3, Oxford, UK, Elsevier B.V.
- TOBA, M., ABE, Y., KURAMOCHI, H. *et al.*, 2011, "Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts", *Catalysis Today*, v. 164, pp. 533-537.
- VELDSINK, J. W, BOUMA, M. J., SCHOON, N. H., *et al.*, 1997, "Heterogeneous Hydrogenation of Vegetable Oils: A Literature Review", *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 39:3, pp. 253 – 318.
- VOLPE, L., BOUDART, M., 1985, "Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area", *Journal of Solid State Chemistry*, 59, pp. 332 – 356.
- WILLIAMS, A. R., 1983, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 19, pp. 17.
- ZHAO, C., BRUCKB, T., LERCHER, J. A., 2013, "Catalytic deoxygenation of microalgae oil to green hydrocarbons", *Green Chemistry*, v. 15, n. 7, pp. 1720 – 1739.

APÊNDICE A

Análises Cromatográficas

Os cromatogramas típicos do reagente 5 % (m/m) AO/*n*-C₁₆ (0,1 % de *n*-C₁₄ usado como padrão interno) e produtos das reações de desoxigenação do ácido oleico são apresentados nas Figuras A.1; A.2 e A.3.

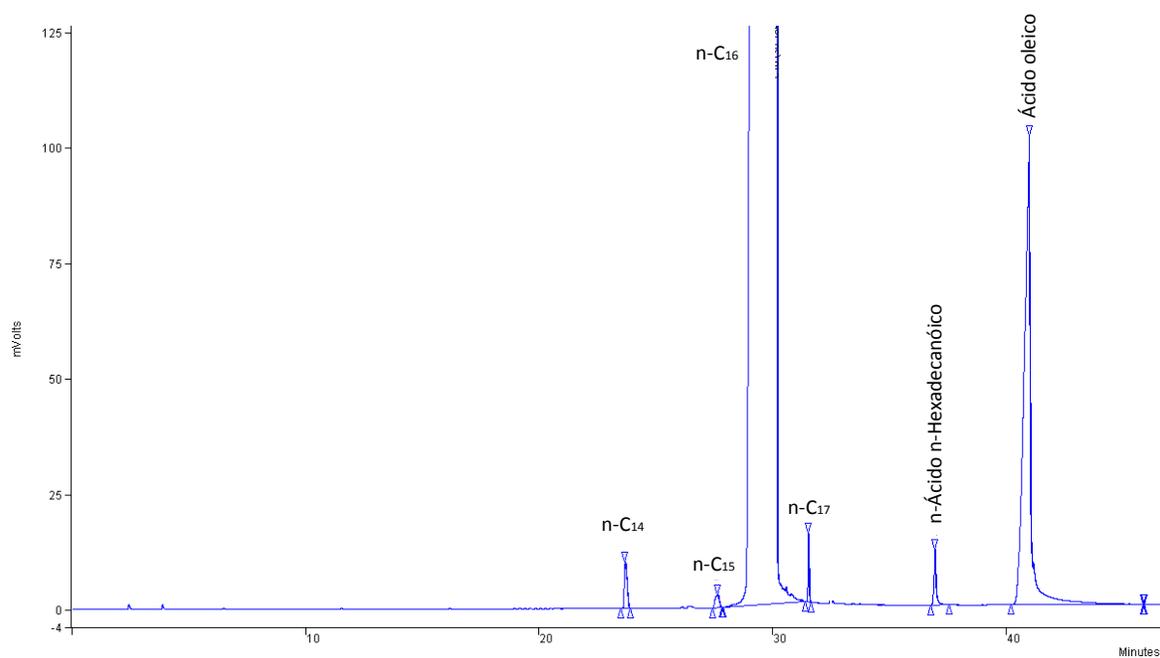


Figura A.1 – Cromatograma típico do reagente 5 % (m/m) AO/*n*-C₁₆
(0,1 % de *n*-C₁₄ usado como padrão interno)

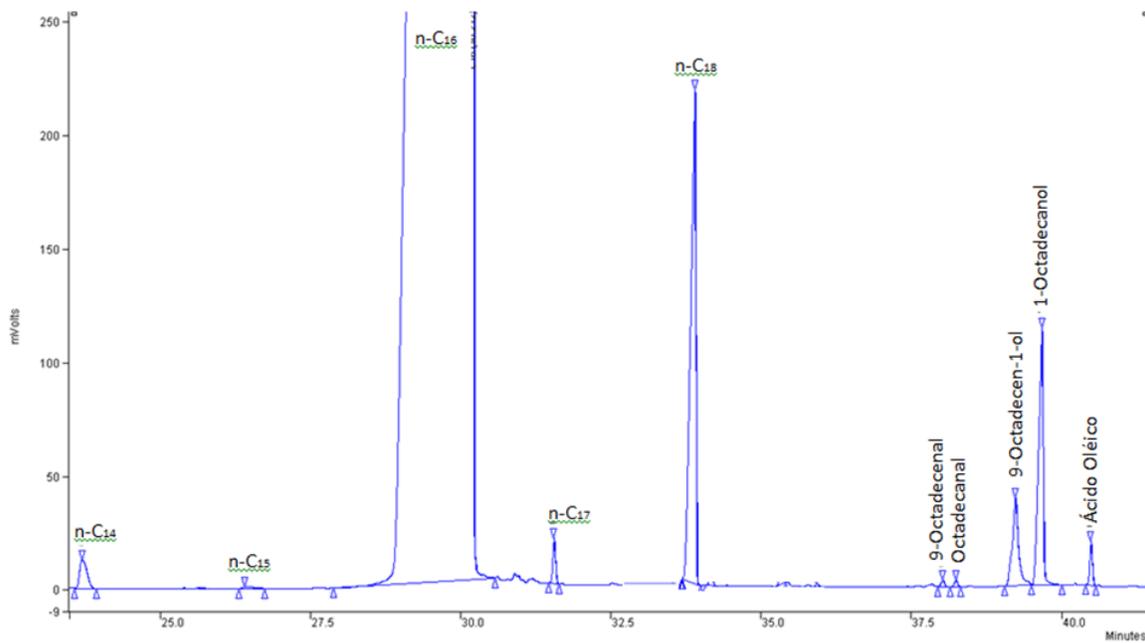


Figura A.2 – Cromatograma típico dos principais produtos em fase líquida da reação de desoxigenação do ácido oleico em atmosfera de H₂, utilizando $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na temperatura de reação de 300 °C.

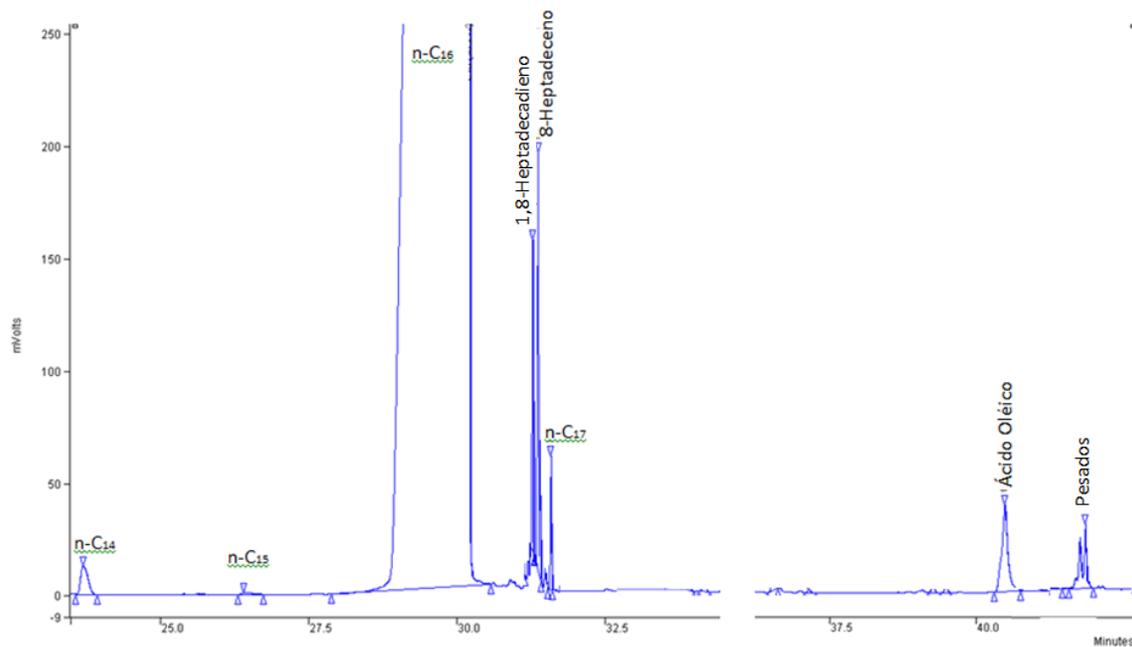


Figura A.3 – Cromatograma típico dos principais produtos em fase líquida da reação de desoxigenação do ácido oleico em atmosfera de N₂, utilizando $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na temperatura de reação de 320 °C.