

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-
QUÍMICAS DE ZEÓLITAS NO CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE SOJA

FRANCES REGIANE DOS SANTOS

Rio de Janeiro
outubro de 1995

FRANCES REGIANE DOS SANTOS

ESTUDO DAS INFLUÊNCIAS DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS
DE ZEÓLITAS NO CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE SOJA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química Orgânica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química Orgânica.

Orientadores:

Profa. Dra. Stella Regina Reis da Costa (DTQ - IT - UFRRJ)

Dr. Jorge Gusmão da Silva (FCC S.A.)

Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira (DQ - ICE - UFRRJ)

Rio de Janeiro, outubro de 1995

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS
DE ZEÓLITAS NO CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE SOJA

FRANCES REGIANE DOS SANTOS

APROVADA EM 10/11/14

BANCA EXAMINADORA:

Profa.Dra. Stella Regina Reis da Costa Stella Regina Reis da Costa
DTQ- IT - UFRRJ

Prof.Dr. Dilson Cardoso Dilson Cardoso
Depto.Engenharia Química - UFSCar

Prof.Dr. Silas Varella Fraiz Júnior Silas Varella Fraiz Júnior
Depto. Química - ICE - UFRRJ

BIOGRAFIA

FRANCES REGIANE DOS SANTOS, nascida a 09 de fevereiro de 1963, na cidade de São Paulo, graduou-se como Bacharel e Licenciada em Química pela Universidade Mackenzie (São Paulo), no ano de 1988, no período de 4 anos. Em 1992 iniciou o curso de Pós-Graduação em Química Orgânica na UFRRJ, a nível de mestrado, desenvolvendo seus trabalhos experimentais na área de Catálise.

Aos meus pais Aparecido e Izolina

Ao meu filho Pedro Henrique

Ao Carlos

À Marinez

Ao Jorge Gusmão (*in memoriam*)

“Bem aventurado o homem que acha
sabedoria e o homem que adquire
conhecimento” (Provérbios 14:18)

AGRADECIMENTOS

À Profa. Stella Regina Reis da Costa pela orientação, apoio e amizade.

Ao Prof. José Carlos Netto Ferreira pela orientação e incentivo.

Ao Prof. Hélio Fernandes Machado Júnior, pelo esforço despendido no decorrer deste trabalho e pela valiosa colaboração na elaboração desta tese.

Aos técnicos Eli Siqueira e Áurea Tatagiba pelas análises realizadas, pela paciência e amizade.

Aos técnicos do Depto. de Química-ICE e do DTQ-IT pela paciência e amizade.

Aos analistas do Selab da FCC SA., pela contribuição na realização deste trabalho.

Aos profissionais do CENPES/PETROBRÁS, pelas diversas análises realizadas neste trabalho. Em especial à Dra. Sônia C. Menezes pelo interesse e discussão do trabalho.

À Dra. Ruth L. Martins pela contribuição e pelas valiosas discussões no decorrer deste trabalho.

À Dra. Wilma de Araújo Gonzalez, do Instituto Militar de Engenharia, pelas discussões e pela colaboração concedida em vários momentos.

Aos Profs. Zélson, Carlos Henrique, Gilberto e Renato do DMC-IV pelo apoio e incentivo ao meu ingresso no curso de mestrado.

À FCC S/A. pelo apoio financeiro.

Ao técnico Antônio Carlos Menezes pelo interesse e contribuição na realização deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica do DTQ-IT que contribuíram para a realização deste trabalho, entre eles Rogério, Marcelo, André, Alan, Júlio, Flávia, pela amizade e paciência.

Aos amigos pela compreensão e amizade durante a realização deste trabalho, entre eles Rômulo, Eliana, Maurício, Ananias, Gracinha, Gilda, Silvânia, Lídia, e todos aqueles que, mesmo não mencionados merecem minha total consideração.

À Sandra, Isabel e Margareth pela amizade, paciência e solidariedade nos momentos difíceis.

À Marinez pela dedicação, carinho e amizade em todos os momentos.

Ao Carlos, meu companheiro e amigo, sem cuja dedicação esta tese não poderia ter sido completada.

À minha família que em todos os momentos acompanhou meu desenvolvimento, especialmente aos meus pais pelo amor, afeto e incentivo à realização deste trabalho.

ÍNDICE DO TEXTO

1.	INTRODUÇÃO	01
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1.	Zeólitas	04
2.1.1.	Estrutura	04
2.2.	Tipos	09
2.2.1.	Mordenita	10
2.2.2.	Zeólita Y	12
2.2.3.	ZSM-5	14
2.3.	Sílica Alumina Amorfa	16
2.4.	Acidez	18
2.5.	Modificações nas zeólitas	22
2.5.1.	Troca iônica	22
2.6.	Óleos vegetais	23
2.6.1.	Estrutura	23
2.6.2.	Estudos sobre a degradação catalítica dos óleos	26
2.6.3.	Estudos sobre o mecanismo de reação	28
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1.	Catalisadores	38
3.2.	Troca Iônica	38
3.3.	Caracterizações	39
3.3.1.	Análise Química	39
3.3.2.	Determinação da cristalinidade	40
3.3.3.	Análise Textural	41

3.3.4.	Espectroscopia no Infravermelho	42
3.3.5.	Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{27}Al	43
3.4.	Teste Catalítico	44
3.4.1.	Montagem da unidade	44
3.5.	Catalisador	47
3.6.	Considerações sobre a reação	47
3.7.	Parâmetros utilizados na corrida	48
3.8.	Análise dos produtos	49
3.8.1.	Cromatografia Gasosa	49
3.8.2.	Cromatog. Gasosa acoplada a espectrometria de massa	50
3.8.3.	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	51
3.8.4.	Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	51
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1.	Caracterização dos catalisadores	52
4.1.1.	Composição química	52
4.1.2.	Cristalinidade	53
4.1.3.	RMN no estado sólido	53
4.1.4.	Absorção no Infravermelho	62
4.1.5.	Análise Textural	66
4.2.	Análise dos produtos	68
5.	CONCLUSÕES	88
6.	SUGESTÕES	90
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
ANEXOS	101

ÍNDICE DAS TABELAS

1. Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros	08
2. Diâmetro cinético de algumas moléculas orgânicas	09
3. Composição média em ácidos graxos	25
4. Fórmula dos ácidos graxos insaturados	25
5. Resultados de FRX	52
6. Valores de Relação Sílica-Alumina	58
7. RMN de ^{27}Al	61
8. Relação entre I_B/I_L	64
9. Análise Textural	67
10. Cromatografia gasosa do efluente líquido	79
11. Análise Global da Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa	80
12. Composição dos compostos presentes na faixa $\text{C}_7\text{-C}_{12}$	81

ÍNDICE DAS FIGURAS

1. Arranjo estrutural das zeólitas	05
2. Unidades secundárias de construção	06
3. Alguns poliedros presentes em estruturas zeolíticas	07
4. Representação da estrutura porosa da Mordenita	11
5. Cella unitária da Mordenita	12
6. Estrutura da zeólita Y	13
7. Estrutura da zeólita ZSM-5	14
8. Sistema poroso da ZSM-5	14
9. Sítios da Sílica-Alumina Amorfa	17
10. Espectros de RMN ^{29}Si das amostras utilizadas	56
11. Espectros de RMN ^{27}Al das amostras utilizadas	60
12. Espectros de infravermelho das amostras utilizadas	63
13. Espectro de infravermelho da H-MOR trocada	65
14. Espectros de infravermelho dos produtos de reação	69
15. Espectros de RMN ^1H dos produtos de reação	71
16. Influência da acidez na distribuição dos produtos	82
17. Distribuição dos produtos com relação à SAR global	83
18. Influência da taxa de coque na distribuição dos produtos	85

19. Distribuição dos produtos com relação ao volume microporoso	86
20. Distribuição dos produtos com relação à área externa	86
21. Influência dos poros na distribuição dos produtos	87

Esquemas:

1. Unidade de teste catalítico	45
2. Reator utilizado no teste catalítico	46

ÍNDICE DAS EQUAÇÕES

Equações:

1. Representação dos sítios de Brønsted e Lewis nas zeólitas	19
2. Eliminação da amônia na troca iônica de zeólitas	23
3. Mecanismo unimolecular do craqueamento de alcanos	34
4. Transferência de hidrogênio no craqueamento de alcanos	35
5. Isomerização e cisão β do íon carbênio	35
6. Craqueamento de olefinas	36
7. Saturação de olefinas	37
8. Equação segundo B.E.T.	41
9. Equação para cálculo da relação Si/Al (RMN)	54
10. Equação de Harkins & Jura	66

RESUMO

Os óleos vegetais têm sido estudados como matéria-prima na obtenção de hidrocarbonetos combustíveis. As transformações catalíticas e térmicas desses óleos têm sido igualmente apresentadas como capazes de gerar hidrocarbonetos a partir dos quais poderiam ser obtidos o diesel e a gasolina vegetal.

Os catalisadores utilizados nestas investigações são geralmente zeólitas que, após a crise do petróleo no início dos anos 70, vêm sendo continuamente pesquisados e modificados, uma vez que face a um rígido controle ambiental, com restrições ao uso de chumbo tetraetila, requer-se do catalisador um bom desempenho em relação à octanagem da gasolina, obtida com a otimização dos teores de aromáticos e olefinas.

No presente trabalho estudou-se a degradação catalítica do óleo de soja, utilizando-se como catalisadores a Sílica-Alumina Amorfa e as zeólitas Y, Mordenita e ZSM-5, nas formas protônicas, determinando-se a seletividade e estabilidade catalítica, através da análise da composição dos produtos resultantes das reações e das características físico-químicas dos sólidos empregados.

As zeólitas Y e ZSM-5, ambas com uma maior acidez de Brönsted, apresentaram produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos, enquanto que a sílica-alumina amorfa gerou produtos essencialmente parafínicos.

Os resultados das análises dos produtos, associados às características físico-químicas dos sólidos testados sugerem que a reação de craqueamento do óleo de soja ocorre preferencialmente na superfície externa destes catalisadores.

ABSTRACT

Vegetable oils have been studied as raw materials to yield fuel hydrocarbons. The catalytic and thermal transformations of these oils have been presented as being able to generate hydrocarbons from which diesel oil and vegetable gasoline may be obtained.

The catalysts used in these researches are usually zeolites which, after the petroleum crisis in the seventies, have been continually researched and modified, once there are great environmental restrictions to tetraethyl lead; it is required a good performance of the catalyst relative to the gasoline octane content obtained through an optimum yield of aromatic hydrocarbons and olefins.

This work studies the catalytic degradation of the soya oil, using amorphous silica-alumina and zeolites Y, Mordenite and ZSM-5, in their protonic form, as catalysts, where it is determined the catalytic selectivity and stability, through the analysis of the composition of the reaction's resulting products and the physical chemical characteristic of the solids employed.

The zeolites Y and ZSM-5, both with greater Brönsted acidity presented products that are rich in aromatic hydrocarbons while the amorphous silica-alumina generated essentially paraffin hydrocarbons.

The results of the analysis as well as the physical chemical characteristics of the solids that were tested, suggest that the cracking reaction of the Soya oil occurs to a greater extent on the surface of the catalysts.

1. INTRODUÇÃO:

O interesse nos óleos vegetais como fonte para produção de combustível tem recebido atenção particular por vários pesquisadores⁽¹⁻⁸⁾.

Ainda que o preço do petróleo seja acessível, o interesse estratégico da diversificação das fontes de energia permanece primordial. Em particular, acredita-se que as reservas naturais de petróleo poderão esgotar-se ou apresentarão um preço de exploração muito elevado, enquanto que a biomassa é, por natureza, renovável.

Inicialmente, o uso de óleos vegetais "in natura" em motores de ciclo diesel encontrou uma série de limitações devido a algumas características destes óleos, tais como viscosidade elevada e alto resíduo de carbono, o que causa depósitos indesejáveis no interior dos cilindros dos motores. Neste sentido, iniciaram-se estudos de rotas para modificação destes óleos vegetais, visando a obtenção de produtos estáveis que não provocassem problemas nos motores.

Entre os processos utilizados a partir da biomassa, as rotas estudando as transformações catalíticas dos óleos vegetais têm apresentado uma vantagem importante: a composição química das misturas de hidrocarbonetos obtidos é próxima daquela dos derivados do petróleo^(1-3, 5-8), permitindo utilizar uma tecnologia já disponível nas indústrias de petróleo, não onerando o país com investimentos dispendiosos.

No Brasil, praticamente toda a gasolina é produzida em unidades de FCC (Fluid Catalytic Cracking) nas refinarias, onde este processo utiliza catalisadores de craqueamento contendo zeólitas. Os primeiros catalisadores eram formados de sílica-alumina amorfa. Quer sejam sintéticos ou de ocorrência natural, esses catalisadores apresentavam uma baixa atividade e pouca estabilidade comparados aos catalisadores utilizados hoje.

Em 1946, o uso de catalisadores de microesferas melhorou a fluidização, fornecendo uma circulação mais uniforme do catalisador, reduzindo o atrito e, conseqüentemente, reduzindo perdas de material. Este tipo de catalisador continha 10-14% de alumina e, posteriormente foram substituídos por catalisadores de alta alumina (25-30%). A alta atividade desses catalisadores teve influência na seletividade de craqueamento em gasolina, na baixa seletividade ao coque e melhoraram a estabilidade. Porém, estes catalisadores também produziam uma gasolina com baixa octanagem⁽⁹⁾.

Em 1962, a Mobil introduziu as zeólitas como uma nova classe de catalisadores para o processo de FCC, que rapidamente dominaram o mercado. Utilizadas como componente ativo, as zeólitas foram responsáveis pela alta atividade, estabilidade térmica e hidrotérmica, seletividade e durabilidade proporcionada a estes novos catalisadores.

Após a crise do petróleo, no início dos anos 70, os catalisadores zeolíticos vêm sendo continuamente pesquisados e modificados, uma vez que face a um rígido controle ambiental, com restrições ao uso de chumbo tetraetila, requer-se do catalisador um bom desempenho em relação à octanagem da gasolina produzida, obtida com a otimização dos teores de aromáticos e olefinas. Com a inauguração da Fábrica Carioca de Catalisadores, em 1989, o Brasil deu um grande passo em direção à auto-suficiência e ao domínio da tecnologia destes catalisadores.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é estudar a degradação catalítica do óleo de soja, como fonte alternativa na produção de combustíveis ("gasolina e diesel vegetais"), utilizando diferentes estruturas zeolíticas, relacionando-se a seletividade e estabilidade catalítica com as características físico-químicas destes catalisadores.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Zeólitas

2.1.1. Estrutura

Hoje em dia, o termo zeólita engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns. São sólidos cristalinos formados pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 , onde T representa átomos de alumínio ou silício, unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. Os átomos de Al e Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices (Figura 1). Como o Al é trivalente, existe um desbalanceamento de carga que deve ser compensado por outros cátions extra rede, que possuem uma grande mobilidade e são sujeitos à troca iônica⁽¹⁰⁾.

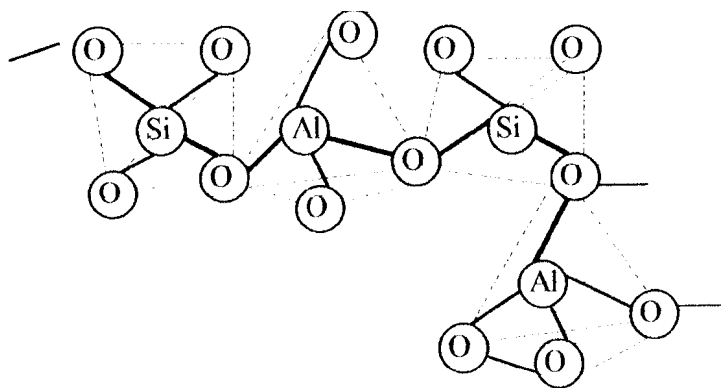


Figura 1. Arranjo estrutural das zeólita⁽¹¹⁾.

Empiricamente pode-se representar as zeólitas na forma: $M_2/nO.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$ sendo M = cátions passíveis de troca; n= valência do cátion⁽¹⁰⁾. O valor de x é maior ou igual a dois pois, segundo a Regra de Loewenstein⁽¹²⁾, o Al^{3+} não pode ocupar sítios tetraédricos adjacentes.

Estes tetraedros, chamados de unidades primárias de construção, são conectados pelo compartilhamento dos átomos de oxigênio, formando uma variedade de pequenos poliedros e polígonos, conhecidos como unidades secundárias de construção (SBU)^(10.13) (Figura 2).

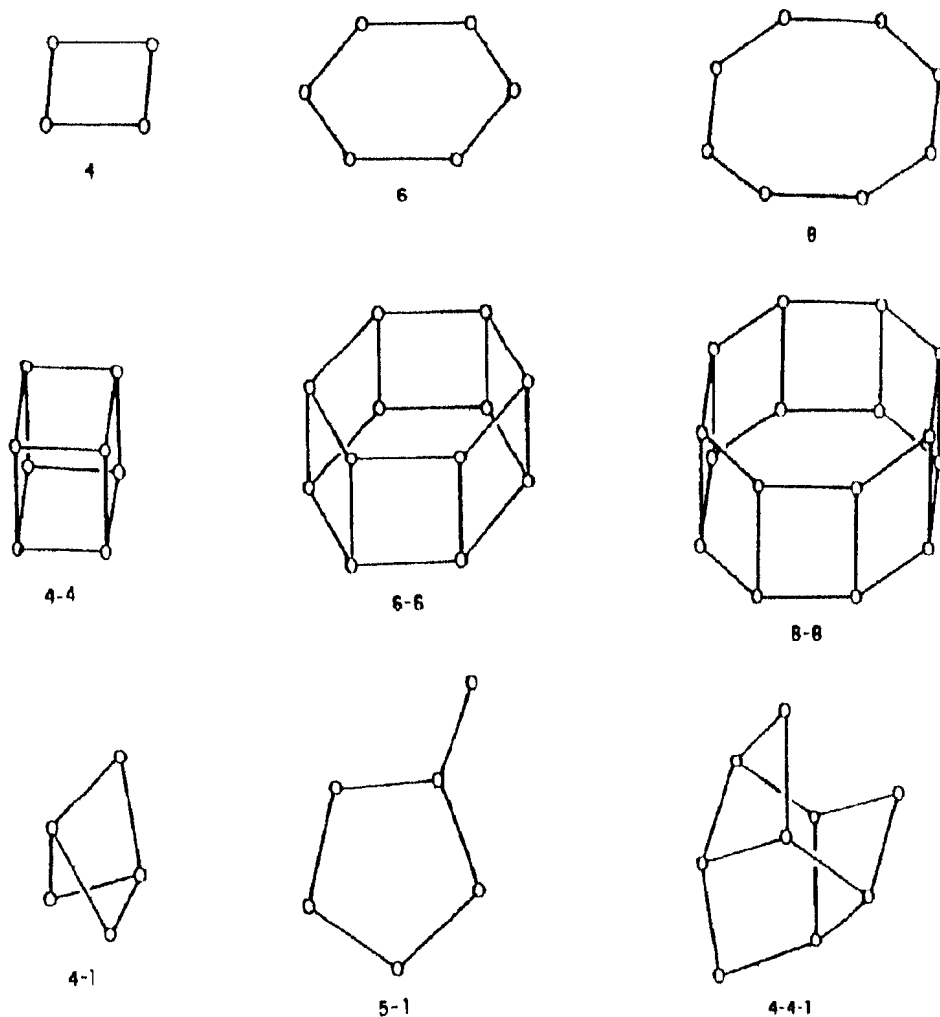


Figura 2. Unidades secundárias de construção (SBU) usadas na descrição das estruturas de zeólitas⁽¹⁰⁾.

Em alguns casos, a estrutura de uma zeólita pode ser descrita através de unidades poliédricas⁽¹⁰⁾ (Figura 3).

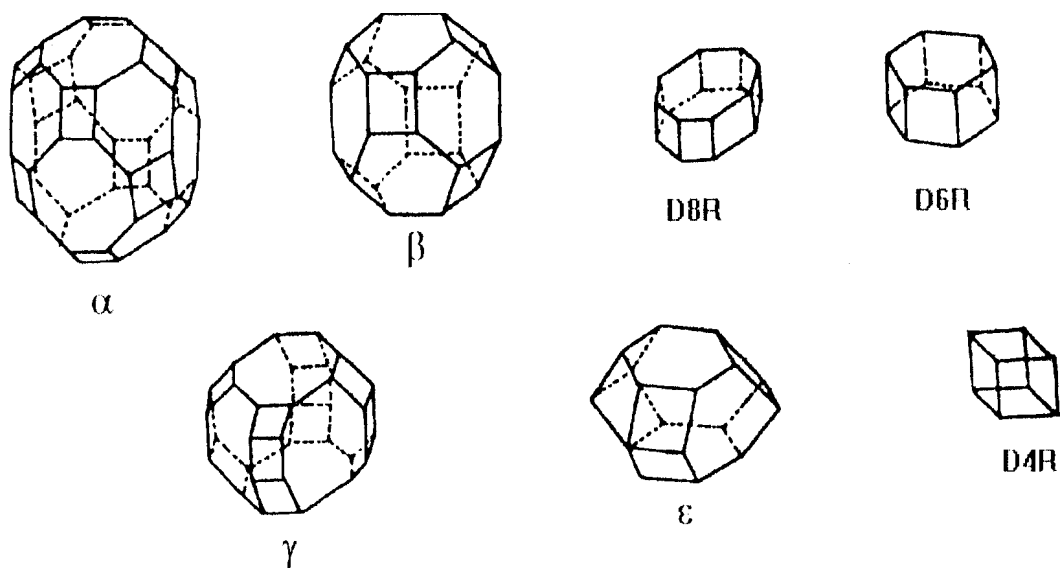


Figura 3. Alguns poliedros presentes em estruturas zeolíticas: α ou cubo octaédrico truncado; β ou octaedro truncado; D8R ou duplo anel de 8 membros; D6R ou duplo anel de 6 membros (prisma hexagonal); γ (18-edro); ϵ (11-edro); D4R ou duplo anel de 4 membros⁽¹⁰⁾.

Os diversos tipos de zeólitas existentes diferenciam-se entre si pela composição e topologia de suas estruturas tridimensionais e, devido às suas propriedades peculiares, são empregadas industrialmente em processos de troca iônica, adsorção, como catalisadores, suporte para catalisadores, na indústria de detergentes, química fina, petroquímica, entre outros^(14,15).

Estas propriedades que diversificam e ampliam o emprego das zeólitas estão também relacionadas às vantagens que as mesmas oferecem sobre catalisadores líquidos, tais como: pouco ou nenhuma corrosão, alta estabilidade, etc. Atualmente, a principal vantagem das zeólitas sobre catalisadores convencionais é devido à grande força ácida que elas podem ter e à grande adaptabilidade para praticamente todos os tipos de catálise⁽¹⁶⁾.

Uma importante vantagem que as zeólitas apresentam sob sólidos amorfos é que aquelas possuem estrutura porosa bem definida, com poros que apresentam diâmetros semelhantes aos diâmetros cinéticos de moléculas orgânicas (10.14.16) (Tabelas 1 e 2).

Tabela 1. Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.

ZEÓLITA	DIÂMETRO DOS POROS (Å)	CLASSIFICAÇÃO
A, Erionita	$3 < \theta < 5$	Poros pequenos
ZSM-5, ZSM-11	$5 < \theta < 6$	Poros médios
Y, Beta, Mordenita	$6 < \theta < 9$	Poros grandes
SAPO, MCM-9	$9 < \theta$	Poros extragrandes

Esta estrutura porosa confere às zeólitas uma alta seletividade que depende também das propriedades intrínsecas dos sítios catalíticos. Porém esta alta seletividade pode conferir às zeólitas alguns inconvenientes como, por exemplo, limitação do tamanho de moléculas a serem sintetizadas devido ao tamanho da abertura das cavidades (ou dos canais), ou, em alguns casos, impedir o acesso de moléculas muito volumosas ou dificultar sua difusão dentro do espaço cristalino (16,17).

Tabela 2. Diâmetro cinético de algumas moléculas orgânicas.

COMPOSTO	DIÂMETRO CINÉTICO (Å)
Metano	3,8
<i>n</i> -alcanos	4,3
<i>iso</i> -butano	5,0
ciclo-hexano	6,0
benzeno	5,7
<i>p</i> -xileno	5,7
<i>m</i> - e <i>o</i> -xileno	6,3

Outro problema que as zeólitas podem apresentar é a sensibilidade para desativação pelo coque: quantidades relativamente pequenas de coque podem bloquear o acesso de reagentes ao sítio ativo das zeólitas. Esse coque, que pode ser definido como uma mistura de produtos secundários pesados de uma reação ocorrida dentro e/ou sobre a zeólita⁽¹⁶⁾, pode então estar localizado tanto na região dos microporos, como na superfície externa, dependendo do tipo de zeólita e das condições de reação^(18, 19).

2.2. Tipos

Foram selecionadas 3 zeólitas para a realização deste trabalho. As zeólitas Y e Mordenita, apesar de serem consideradas como zeólitas de poros

grandes que permitem o acesso de moléculas maiores e contribuiriam para promover uma melhor reação de craqueamento do óleo de soja, apresentam diferenças no arranjo de suas estruturas cristalinas o que, como se discutirá adiante, pode causar diferenças significativas na distribuição qualitativa e quantitativa dos produtos da reação escolhida.

A ZSM-5 apresenta poros com dimensões que certamente causam restrições quanto à difusão das moléculas dos triglicerídeos mas que, por outro lado, possui propriedades ácidas e de seletividade de grande interesse pois pode apresentar um bom desempenho em relação à produção de uma gasolina com alta octanagem.

A sílica-alumina amorfa será utilizada para se poder avaliar a influência da estrutura no desempenho dos catalisadores.

2.2.1. Mordenita

A mordenita é uma zeólita natural que possui poros grandes, cuja estrutura cristalina porosa é constituída por canais largos (5,9 Å por 7,1 Å), paralelos ao eixo c, formados por anéis de 12 átomos de oxigênio e ligados através de canais mais estreitos (2,7 Å por 5,7 Å), paralelos ao plano formado pelos eixos c e b, constituídos por anéis de 8 átomos de oxigênio (Figura 4), que não permitem a difusão da maioria das moléculas. Portanto, a mordenita é considerada como

tendo uma estrutura porosa unidimensional e, do ponto de vista da catálise, esta característica é desfavorável já que a formação de coque, ainda que em quantidades reduzidas, produzirá um bloqueio em seus poros, conduzindo a uma forte diminuição na atividade catalítica^(10.13.19).

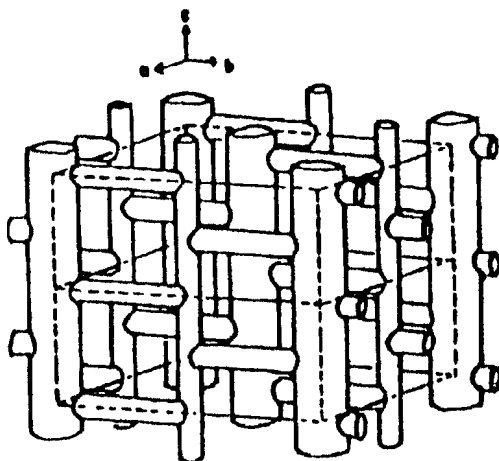


Figura 4: Representação da estrutura porosa da mordenita⁽¹⁰⁾

A mordenita apresenta uma razão $\text{Si}/\text{Al} \geq 5$, o que a faz resistente a tratamentos térmicos e químicos. Quando esta razão é igual a 5 e encontra-se na forma sódica e está completamente hidratada, tendo como fórmula química, por cela unitária: $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, sendo seus parâmetros cristalinos: $a = 18,13$; $b = 20,49$ e $c = 7,52$ ^(10.20-22).

A figura 5 representa uma cela unitária da mordenita, vista ao longo do eixo c , formada pela união das Unidades Secundárias de Construção (representadas na figura 2).

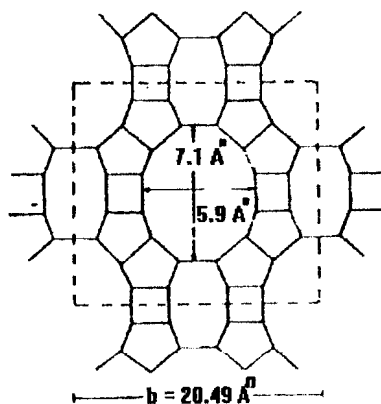


Figura 5: Cella unitária da mordenita ⁽¹⁰⁾.

Industrialmente, a mordenita é utilizada em processos de isomerização de xilenos convertendo em misturas equilibradas de xilenos dos quais o *p*-xileno (produto de maior valor) pode então ser separado, isomerização de *n*-pentano e *n*-hexano promovendo isômeros parafínicos altamente ramificados e desproporcionamento de aromáticos que inclui a conversão de tolueno em xilenos e benzeno ou a recombinação do tolueno e aromáticos C₉ para maximizar a produção de xilenos⁽¹³⁾.

2.2.2. Zeólita Y

A zeólita Y é um aluminossilicato sintético análogo a uma zeólita de ocorrência natural conhecida como Faujasita. Possui uma estrutura tridimensional caracterizada pela união entre octaedros truncados (unidade sodalítica β - Figura 3), através de prismas hexagonais (D6R - Figura 3). A figura 6 representa a

estrutura da zeólita Y, mostrando o arranjo espacial das unidades de octaedros truncados, em uma configuração tipo diamante^(10,13).

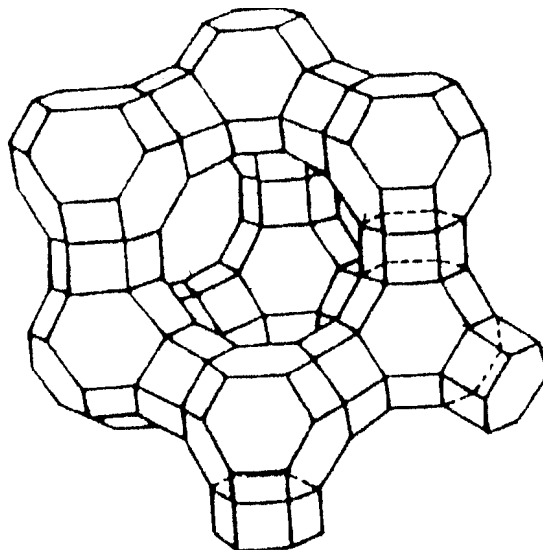


Figura 6. Estrutura da zeólita Y^(10,13).

Esta estrutura resulta numa cavidade chamada supercavidade α , que é suficientemente grande para abrigar uma esfera com cerca de 12 Å de diâmetro interno. Esta abertura consta de um anel com 12 átomos de oxigênio e possui um diâmetro da ordem de 7,4 Å, permitindo a adsorção de moléculas grandes (ex.: naftaleno). Cada supercavidade é vizinha de 4 outras, de modo que a estrutura da zeólita Y seja altamente porosa^(10,13).

A cela unitária contém 192 tetraedros TO_4 e a relação entre o número de átomos de Al e a relação Si/Al é dada por $N_{\text{Al}} = 192/(1+R)$, onde N_{Al} representa o número de átomos de Al na cela unitária e R é a relação entre $N_{\text{Si}}/N_{\text{Al}}$.

Na zeólita Y, NAl varia de 76 a 48 o que faz com que R apresente um valor maior que 1,5 até 3,0⁽¹³⁾.

Devido às suas características, a zeólita Y tem grande utilização industrial como catalisador em processos de refino⁽¹⁰⁾.

2.2.3. Zeólita ZSM-5

A ZSM-5 é um aluminossilicato cristalino pertencente ao grupo pentasil, uma família de zeólitas caracterizadas por uma alta porcentagem em silício (relação Si/Al ente 15 e infinito)^(10, 23, 24).

Sua estrutura é tridimensional (Figura 7) e seu sistema poroso é formado por canais interconectados com dimensões moleculares (canais retos: 5,4 Å por 5,6 Å e canais tortuosos: 5,1 Å por 5,5 Å), com abertura formada por 10 átomos de oxigênio^(10, 22, 243) (Figura 8).

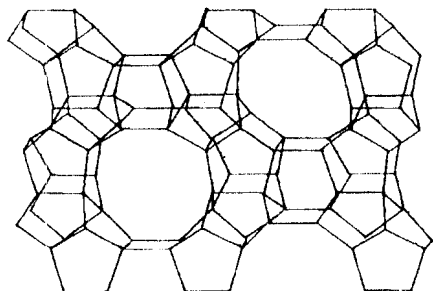


Figura 7: Estrutura da ZSM-5⁽¹⁰⁾

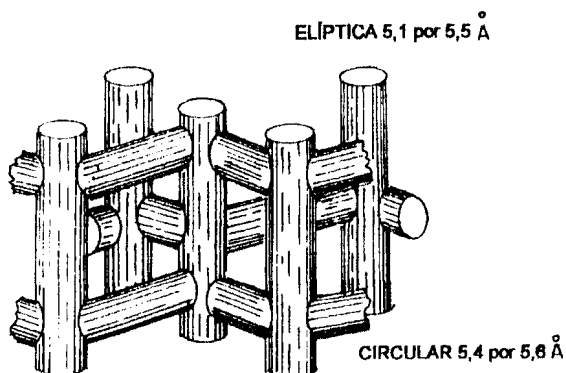


Figura 8 Sistema poroso da ZSM-5⁽¹⁰⁾.

Esta zeólita apresenta a seguinte fórmula empírica por cela unitária: $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ e, dependendo da relação Si/Al essa cela unitária terá os seguintes parâmetros cristalinos: $a = 20,10 - 20,07 \text{ \AA}$; $b = 19,90-19,86 \text{ \AA}$ e $c = 13,40 - 13,36 \text{ \AA}$.

O uso desta zeólita como catalisador tem dois atrativos: a) possui seletividade de forma que discrimina muitas moléculas de interesse (ex.: aromáticos) e b) pode ser produzida com atividades intrínsecas e propriedades de difusão através da variação sistemática do número de centros ativos e/ou tamanho dos cristais (25). A ZSM-5 adsorve moléculas tais como benzeno, que apresenta alta mobilidade por apresentar diâmetro cinético similar ao diâmetro dos canais desta zeólita ($5,8 \text{ \AA}$) e adsorve também moléculas relativamente grandes, com diâmetros de aproximadamente $6,8 \text{ \AA}$, mas que são adsorvidas vagarosamente indicando restrições difusivas⁽²⁶⁾.

Industrialmente, a ZSM-5 é utilizada em processos de isomerização de xilenos, desproporcionamento e transalquilação de aromáticos, conversão de metanol em gasolina, entre outros^(14,15).

2.3. Sílica-Alumina Amorfa

O catalisador de sílica-alumina amorfa possui uma estrutura que consiste de uma rede tridimensional formada ao acaso por tetraedros de sílica e alumina interconectados. Em tal arranjo, um dado átomo de alumínio octaédrico pode ter outro átomo de alumínio bem como um átomo de silício como vizinhos imediatos, via pontes de oxigênio. Nos casos onde um átomo de alumínio se encontra forçado pelo seu vizinho a formar uma estrutura tetraédrica via pontes de oxigênio, desenvolve-se uma carga positiva. Estas cargas são a fonte de sítios ácidos responsáveis pela atividade catalítica⁽²⁷⁾.

Segundo Peri⁽²⁷⁾ são possíveis os seguintes sítios na sílica-alumina amorfa (Figura 9).

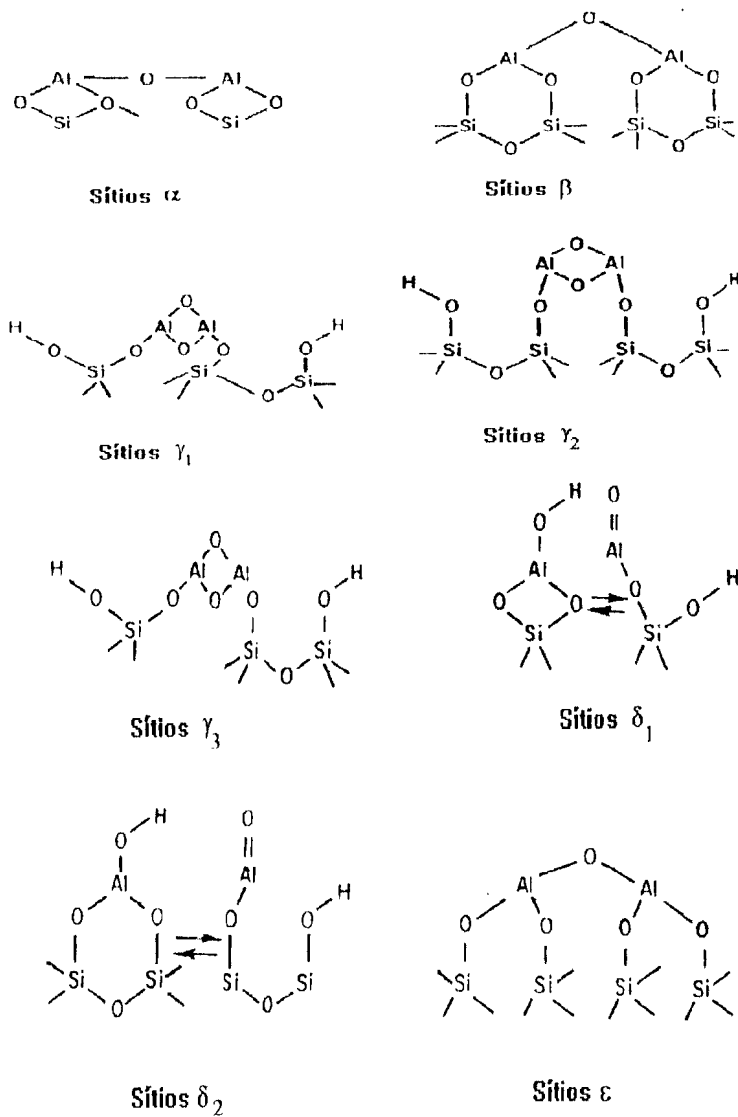


Figura 9. Sítios da sílica-alumina amorfa ⁽²⁷⁾.

Esta proposta ilustra que na superfície existe uma variedade de tipos de ligação ao redor do átomo de alumínio. Isto sugere que cada um destes tipos de sítios terá características específicas de força ácida, ambiente estérico e outras atividades que influenciariam suas atividades como um sítio ativo na catálise.

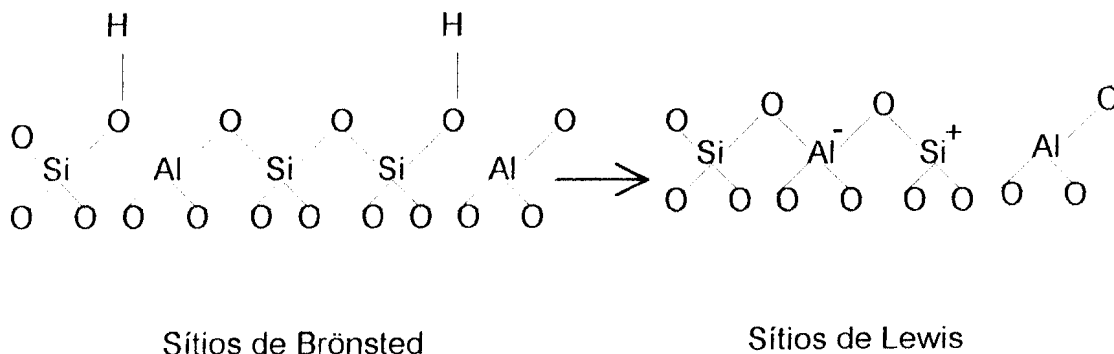
Desta maneira, pode-se esperar que a sílica-alumina amorfa exiba uma vasta distribuição de sítios ativos ácidos, bem como uma variação na composição química e no tamanho dos poros⁽²⁷⁻²⁹⁾.

Sílica-alumina amorfa tem sido usada como catalisador ácido por muitos anos para reações industriais importantes tais como: craqueamento catalítico, isomerização e alquilação de hidrocarbonetos. Embora as zeólitas tenham substituído os catalisadores amorfos em muitos processos, a sílica-alumina amorfa é ainda amplamente utilizada como matriz principal em catalisadores de craqueamento catalítico fluidizado⁽³⁰⁾.

2.4. ACIDEZ

As propriedades ácidas das zeólitas estão intimamente ligadas à quantidade, natureza e distribuição dos átomos de alumínio presos na rede tridimensional dos poros e cavidades. Estas propriedades ácidas originam-se da presença de prótons estabilizando o excesso de carga negativa associada ao alumínio nos sítios tetraédricos. Geralmente é aceito que os sítios de Brønsted, nas zeólitas, sejam provenientes do próton ligado ao átomo de oxigênio da rede zeolítica e que a desidroxilação destes sítios, a temperaturas acima de 650 °C, dá origem aos sítios de Lewis (Equação 1)⁽¹⁰⁾.

Equação 1



Segundo a regra de Loewenstein⁽¹²⁾, na estrutura das zeólitas cada átomo de alumínio está ligado a 4 átomos de silício via pontes de oxigênio e, após esses 4 átomos de silício vizinhos ao alumínio, os átomos seguintes podem ser silício e alumínio e são denominados *NNN* (Next Nearest Neighbors): Os sítios nos quais se apresentam somente silício em situação *NNN* são chamados sítios *O-NNN*, já os que apresentam um átomo de alumínio na situação *NNN* são conhecidos como sítios *1-NNN*. Esta nomenclatura pode ser conduzida até um limite superior de sítios *9-NNN* nas faujasitas. Enquanto todos os sítios de alumínio geram sítios ácidos potencialmente fortes, admite-se que os sítios isolados (*O-NNN*) são mais fortes do que os sítios *1-NNN* e assim por diante⁽³¹⁾.

Considera-se que os sítios ácidos de diferentes tipos são aleatoriamente distribuídos na estrutura zeolítica e estão diretamente relacionados com a Razão Sílica-Alumina (SAR) da rede. Então, quanto maior a SAR, menor a densidade de sítios ácidos e, conseqüentemente, maior a probabilidade de se ter um sítio mais isolado com uma força ácida maior.

Acredita-se que tal força ácida em tais sólidos é a base da atividade catalítica e o conhecimento da distribuição e natureza desses sítios é a chave para o entendimento da acidez presente nestes materiais.

Vários estudos demonstraram que a atividade catalítica aumenta em proporção direta ao número de sítios ácidos de Brønsted^(32, 36), até um valor limite de átomos de alumínio por cela unitária. Por exemplo, na zeólita Y o máximo de sítios ácidos fortes de Brønsted, relacionados aos alumínios isolados da rede, ocorre quando se tem cerca de 32 Al/cela unitária⁽³⁷⁾.

A atividade catalítica, por exemplo, no craqueamento do iso-butano (36) e do hexano (38) aumenta linearmente com o aumento do número de alumínio da rede até 32 Al/cela unitária. Similarmente, na ZSM-5, a atividade catalítica para o craqueamento do hexano aumenta linearmente com o aumento do alumínio estrutural^(32, 33).

Em reações que requerem sítios ácidos fortes, a atividade catalítica é proporcional ao número de sítios ácidos de Brønsted^(32, 39). A contribuição de sítios ácidos de Lewis parece ser pouco evidenciada em reações tais como o craqueamento de parafinas sobre HY, ZSM-5 ou catalisadores de sílica - alumina⁽⁴⁰⁾.

Para investigar a força, distribuição e estrutura dos sítios ácidos presentes nas zeólitas, vários métodos de medida de acidez têm sido utilizados⁽⁴¹⁾.

- Determinação direta da acidez
 - 1. Métodos para medir o número total de sítios ácidos
 - a. Titulação com amina
 - b. Adsorção-dessorção de bases gasosas
 - 2. Métodos para determinar a distribuição da força ácida
 - a. Adsorção-dessorção de bases gasosas
 - b. Espectroscopia no Infravermelho
 - c. Mobilidade de prótons por RMN
 - 3. Métodos para determinar a natureza dos sítios
 - a. Sítios de Brønsted
 - 1. Titulação com piridina, amônia
 - 2. Troca com cátions
 - 3. Espectroscopia no infravermelho
 - b. Sítios de Lewis
 - 1. Reação com reagentes doadores de elétron
 - 2. Titulação com piridina
 - 3. Espectroscopia no Infravermelho
- Determinação indireta do caráter ácido através de reações químicas (Reações modelo)
 - 1. Isomerização de hidrocarbonetos
 - 2. Desidratação de álcoois
 - 3. Desproporcionamento de hidrocarbonetos halogenados
 - 4. Craqueamento de n-hexano, entre outros.

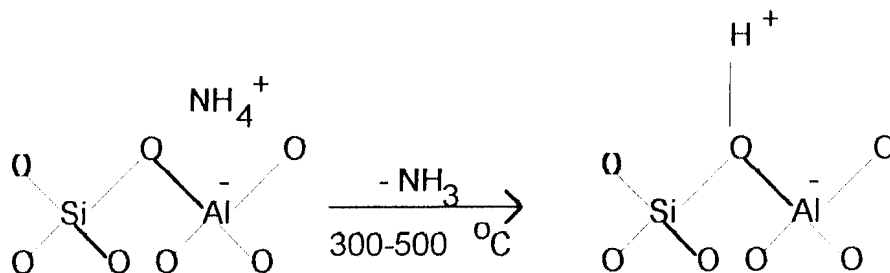
2.5. Modificações nas zeólitas

2.5.1. Troca Iônica

As formas das zeólitas contendo íons de metal alcalino, geralmente sódio ou potássio, são inativas em reações de craqueamento. Ao mesmo tempo sabe-se que não existem sítios ácidos fortes na presença de tais íons. Portanto, a preparação de um catalisador de craqueamento ativo, a partir das zeólitas, requer a formação de sítios ácidos fortes. Isto geralmente é feito através da troca dos íons sódio (ou potássio), originalmente presentes, por íons amônio ou cátions di- ou trivalentes.⁽¹⁰⁾

Um dos métodos mais comumente utilizados para gerar acidez na superfície das zeólitas é a substituição dos cátions de compensação por prótons. Normalmente, efetua-se uma primeira troca do sódio com amônia, uma vez que a troca direta com um ácido pode destruir a estrutura cristalina da zeólita⁽¹⁰⁾. Uma vez que o sódio tenha sido removido, o catalisador é calcinado a altas temperaturas, decompondo os íons amônio através da transformação e posterior eliminação de amônia, ficando os prótons no lugar dos cátions de compensação originais (Equação 2). Usando este procedimento podem ser criados sítios fortes o bastante para formar íons H_3O^+ e H_5O_2^+ ⁽⁴²⁾.

Equação 2

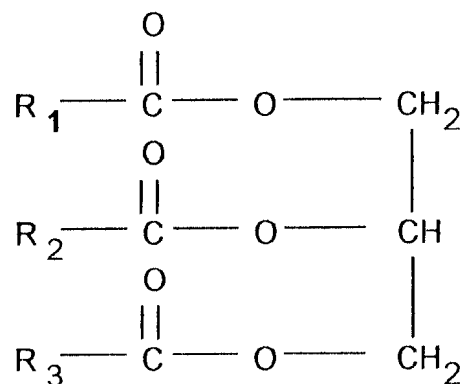


As propriedades do catalisador final são fortemente dependentes do tempo de ativação final, o tempo de decomposição, a temperatura e atmosfera que cerca o catalisador no momento em que os íons amônio são decompostos, podendo-se citar que a calcinação de zeólitas na presença de NH_3 ou vapor de água resulta na produção de zeólitas ultraestáveis⁽⁴¹⁾.

2.6. Óleos Vegetais

2.6.1. Estrutura

Os óleos vegetais são constituídos principalmente por triglicerídeos formados por um ou mais ácidos gaxos que podem estar na forma saturada e/ou insaturada, fato este que explica a existência de vários tipos de óleos. O esquema abaixo representa uma molécula de um óleo vegetal, onde os grupamentos R_1 , R_2 e R_3 são alifáticos de cadeia longa.



Os principais óleos vegetais produzidos em nosso País são: óleo de soja, óleo de amendoim, óleo de algodão e óleo de babaçu⁽⁴³⁾. A tabela 3 apresenta a composição média em ácidos graxos de alguns óleos e as estruturas dos ácidos graxos insaturados estão representadas na tabela 4.

Tabela 3. Composição média em ácidos graxos (%)

ÁCIDOS GRAXOS	BABAÇU	PALMA	ALGODÃO	AMENDOIM	SOJA
C ₁₀ e menores	9,3	-	-	-	-
Láurico (C ₁₂)	45,8	-	-	-	-
Mirístico (C ₁₄)	19,9	1,0	1,4	-	0,4
Palmitico (C ₁₆)	6,9	42,0	23,4	8,3	10,6
C ₁₈ e mais alto	-	4,0	2,4	13,4	2,5
TOTAL SATURADOS	81,9	47,0	27,2	21,7	13,4
Oléico (C ₁₈) {1/C ₉ } ^(a)	18,1	43,0	33,0	53,4	23,0
Linoléico (C ₁₈) {2/C ₉ e C ₁₂ }	-	9,5	43,5	24,9	51,2
Linolênico (C ₁₈) {3/C ₉ , C ₁₂ e C ₁₅ }	-	-	-	-	8,5
TOTAL INSATURADOS	18,1	52,5	76,5	78,3	82,7

(a) { } = indica o número de duplas ligações e a posição na cadeia.

Tabela 4: Fórmula dos ácidos graxos insaturados

Ácido Carboxílico	Fórmula
Oléico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH} \\ (10) \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ (9) \end{array} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Linoléico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH} \\ (13) \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ (12) \end{array} \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH} \\ (10) \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ (9) \end{array} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Linolênico	$\text{CH}_3\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH} \\ (16) \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ (15) \end{array} \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH} \\ (13) \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ (12) \end{array} \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH} \\ (10) \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ (9) \end{array} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$

2.6.2. Estudos sobre a degradação catalítica dos óleos

Os óleos vegetais podem ser transformados em misturas de hidrocarbonetos utilizando-se catalisadores. Na etapa de craqueamento deste processo, os átomos de oxigênio das moléculas dos óleos são removidos, originando produtos de degradação das moléculas⁽¹⁾.

Vários estudos preliminares tentaram explorar óleos vegetais como matéria-prima para combustíveis. O craqueamento térmico ou catalítico destes óleos decompõe inicialmente os ácidos graxos em hidrocarbonetos e o subsequente craqueamento destes hidrocarbonetos é, até certo grau, similar ao craqueamento do petróleo^(1,2).

Geralmente têm-se utilizado 2 processos para se efetuar o craqueamento catalítico: a catálise por metais e a catálise ácida. Dentro da catálise por metais, pesquisadores têm realizado estudos com óleos vegetais como uma fonte alternativa para obtenção de combustível tipo Diesel^(3,4). Estes experimentos utilizaram catalisadores do tipo Ni/SiO₂ e/ou Ni-Mo/Al₂O₃ sob altas pressões de hidrogênio, estabelecendo que a pressão de hidrogênio é um parâmetro importante na transformação dos ácidos carboxílicos (espécie mais abundante na degradação dos triglicerídeos) em hidrocarbonetos, com conversões próximas a 100% na fração Diesel.

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de se obter gasolina a partir de óleos vegetais por catálise ácida. Weisz e col.⁽⁵⁾ realizaram estudos de transformações de óleos vegetais tais como óleo de milho, amendoim, rícino e jojoba, em misturas de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos com pontos de ebulição menor que 170°C, isto é, frações similares à gasolina, sobre a H-ZSM-5. Nestes casos foi alcançado alto grau de conversão em aromáticos BTX (benzeno, tolueno e xilenos). A mistura produzida era similar à produzida na conversão seletiva do metanol em unidades de hidrocarbonetos e constitui uma gasolina de alta qualidade com elevada octanagem.

Num outro trabalho, Prasad e col.⁽⁶⁾ investigaram a conversão catalítica do óleo de canola usando H-ZSM-5, que forneceu um produto líquido em hidrocarbonetos contendo 70-80% em peso de aromáticos com o produto gasoso sendo essencialmente parafínico. Posteriormente adicionaram vapor de água ao craqueamento do óleo e observaram que possivelmente a presença de vapor isolava os sítios ácidos do catalisador e um craqueamento severo ocorria, conduzindo a um produto gasoso olefínico e um produto de hidrocarbonetos aromáticos 6-9% em peso menor do que na ausência de vapor.

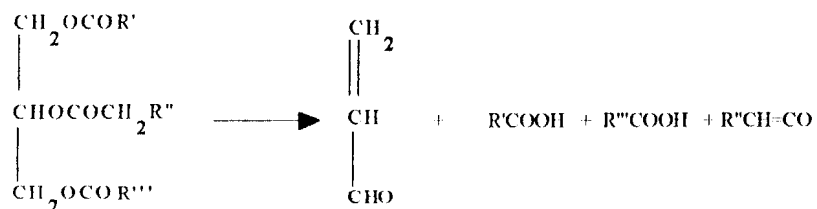
Dos Anjos e col.⁽⁷⁾ realizaram estudos utilizando óxido de magnésio e alumina como catalisadores no craqueamento do óleo de soja cru e pré-hidrogenado. Esses autores observaram que o óleo pré-hidrogenado, frente ao craqueamento catalítico, permite a obtenção de quantidades razoáveis de hidrocarbonetos isentos

de compostos carbonílicos, com composição próxima à gasolina e óleo diesel minerais, embora com rendimentos menores do que os do óleo de soja cru.

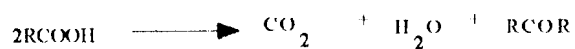
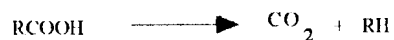
2.6.3. Estudos sobre o mecanismo de reação

A fim de se compreender melhor o comportamento e a função dos catalisadores na degradação térmica e catalítica ocorrida com o óleo vegetal, Chang e Wan⁽²⁾ propuseram a seguinte seqüência de reações que podem ocorrer neste processo, posteriormente confirmada por Gusmão⁽⁸⁾:

1. Decomposição do triglicerídeo:



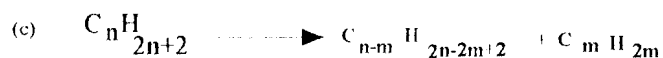
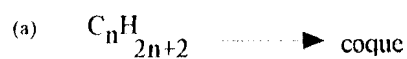
2. Decomposição dos ácidos graxos:



3. Decomposição de cetenos e acroleína:



4. Decomposição de parafinas



5. Alquilação de parafinas: o reverso de (c)

6. Isomerização de parafinas:



7. Ciclização aromática de parafinas:



8. Polimerização de olefinas:

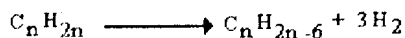


9. Despolimerização de olefinas (o reverso de 8).

10. Decomposição de olefinas em di-olefinas

11. Decomposição de olefinas em hidrocarbonetos acetilênicos

12. Aromatização ou ciclização de parafinas



13. Hidrogenação de olefinas:



14. Isomerização de olefinas:



Chang e Wan⁽²⁾, estudaram o craqueamento térmico do óleo de tung, obtido do fruto de tung (*Aleurites fordii*) nativo da China, em autoclave a 450°C e o craqueamento do óleo de tung e soja a 350°C, a pressão atmosférica e em presença de AlCl₃. Na análise dos produtos gasosos verificaram que cerca de 40% do total é obtido no início do processo, mostrando que grande parte dos ácidos graxos, acroleína e cetenos formados, de acordo com a equação 1, são rapidamente decompostos como indicam as equações 2 e 3. Acroleína e cetenos são mais aptos a polimerizar, o que explica a predominância de dióxido de carbono até a reação 2 estar completa. Então, a reação 3 torna-se predominante e aumenta o valor relativo de monóxido de carbono. As reações 6 a 12 são provavelmente as principais responsáveis pela formação de combustível líquido constituído de hidrocarbonetos, particularmente na fração gasolina.

Em seu trabalho, Gusmão⁽⁸⁾, estudando o hidrocraqueamento dos óleos de soja e babaçu sobre Ni/SiO₂ e Ni-Mo/g-Al₂O₃, também demonstrou que os produtos primários da degradação são rapidamente transformados em ácidos

carboxílicos, éster *n*-propílico e hidrocarbonetos C₂, C₃, R-CH₃ e R-C₂H₅. Após a degradação dos triglicérides, nas condições de operação escolhidas, os ácidos carboxílicos são as espécies mais abundantes na mistura reacional, sendo mais estáveis que cetenos e acroleínas. Portanto, a capacidade dos óleos vegetais em serem convertidos a hidrocarbonetos depende grandemente da reatividade dos ácidos carboxílicos.

Em um estudo da degradação de ácidos carboxílicos, no intuito de relacionar com as transformações sofridas pelo óleo vegetal, Otake e Onada⁽⁴⁴⁾ reagiram ácidos carboxílicos com sólidos ácidos tais como: SiO₂-Al₂O₃, SiO₂, entre outros, obtendo como produtos o monóxido de carbono e olefinas, com um átomo de carbono a menos do que o reagente de partida. Os autores propuseram um mecanismo que envolve a formação de carbocátion, uma vez que os ácidos primários se mostraram mais estáveis, enquanto que os terciários foram mais reativos. Este mecanismo sugere que há a protonação do ácido por sítios ácidos fortes do tipo Brönsted, presentes nos catalisadores.

Devido à complexidade da reação no que se refere ao craqueamento de óleos vegetais, poucos trabalhos mencionam ou discutem o mecanismo da reação. Neste sentido, sendo o craqueamento catalítico um dos processos mais importantes na indústria de refino, principalmente quando se trata do processo de obtenção de uma gasolina de melhor qualidade e maior octanagem (através da otimização dos teores de aromáticos e olefinas), outros estudos serão discutidos.

O estudo da conversão de compostos alifáticos a aromáticos é de considerável importância teórica e industrial. Os aromáticos mais importantes, benzeno, tolueno e xilenos (BTX) são sintetizados através da ciclização e desidrogenação de parafinas e cicloparafinas de número de carbonos correspondentes. O catalisador neste processo de reforma, platina suportado em alumina na presença de organoclorados, age predominantemente como catalisador desidrogenante. A fraca acidez dos catalisadores serve, principalmente para isomerizar ciclopentanos a ciclo-hexanos e parafinas em *iso*-parafinas⁽⁴⁵⁾.

A aromatização catalisada de hidrocarbonetos alifáticos por ácidos, na ausência de metais, foi descrita por pesquisadores da Mobil Corporation⁽⁴⁶⁾. Neste processo, denominado de "M2-Forming", tanto naftas como cicloparafinas podem ser utilizadas. Os intermediários-chave nesta reação são olefinas. Estas podem ser usadas como alimentadores do processo ou produzidas *in situ* através do craqueamento, não somente de parafinas, mas de uma grande variedade de outros compostos tais como terpenos, óleo de milho ou álcoois (heptanol). Metanol é a carga no processo comercial de conversão de metanol em gasolina (MTG) no qual as olefinas são também os intermediários-chave.

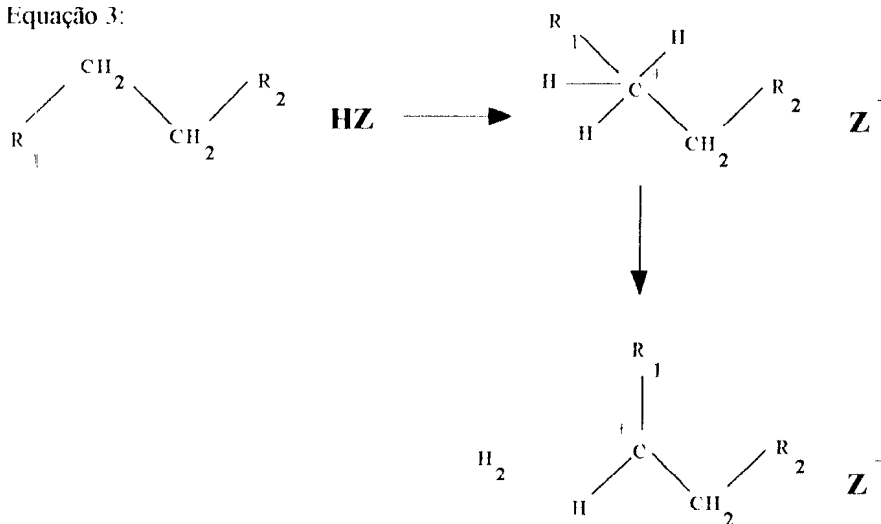
Para essa aromatização catalisada, uma zeólita de poros médios como a H-ZSM-5 é mais efetiva, enquanto que as de poros largos ou sílica-alumina amorfa dão um baixo rendimento de aromáticos devido à rápida formação de coque.

Neste sentido o entendimento do craqueamento catalítico de alcanos e olefinas torna-se fundamental. O mecanismo mais aceito para explicar o craqueamento de parafinas é a formação de carbocátions sobre os sítios ácidos dos catalisadores. A formação de carbocátions a partir das moléculas que compõem uma determinada carga ocorre de acordo com diferentes mecanismos, dependendo da natureza da carga e das propriedades ácidas do catalisador⁽⁴⁷⁾.

Segundo Haag e Dessau⁽⁴⁸⁾ este mecanismo pode se dar por 2 caminhos distintos, a saber: um mecanismo unimolecular, que tem como intermediário um íon carbônio (carbocátion pentacoordenado) e outro bimolecular onde o intermediário é um íon carbênio (carbocátion tricoordenado).

O craqueamento segundo o mecanismo unimolecular ocorre pela adição direta de um próton ao alcano, levando à formação de um íon carbênio como intermediário⁽⁴⁸⁾. Esta reação é monomolecular porque envolve a interação de uma molécula de alcano com o sítio ativo da zeólita (HZ) processando-se de acordo com o equação 3:

Equação 3:



O íon carbênio formado, sendo instável, sofre outras transformações produzindo um alcano, um alceno e uma molécula de hidrogênio

O mecanismo bimolecular envolve a formação de um íon carbênio, cujo processo de formação inicial não está inteiramente esclarecido até o momento ⁽⁴¹⁾. Várias hipóteses para o passo inicial têm sido reportadas: o íon carbênio é formado via abstração de um íon hidreto por um sítio de Lewis do catalisador; o íon carbênio forma-se via abstração de um íon hidreto por um sítio forte de Brønsted; ou forma-se via protonação de uma olefina gerada pelo craqueamento térmico ou presente como uma impureza na carga. A propagação desta reação ocorre através de duas etapas:

(1) transferência de hidrogênio de uma parafina para um íon carbênio adsorvido sobre o catalisador, com a formação de outro íon carbênio e outra parafina:

Equação 4



(2) O íon carbênio, após isomerização gerando um íon mais estável, sofre a quebra da ligação C-C em posição β em relação ao átomo de carbono que contém a carga positiva (cisão β), originando um íon carbênio menor e uma olefina:

Equação 5

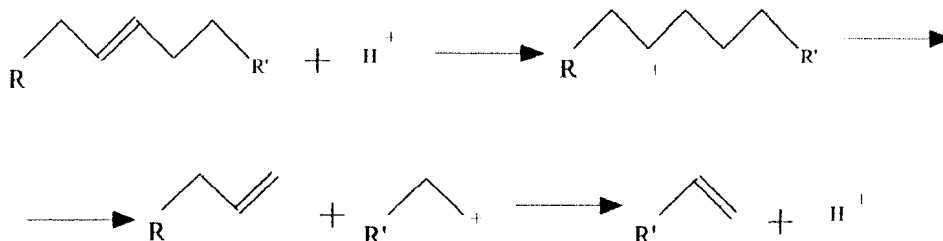


As reações de isomerização do íon carbênio são muito mais rápidas do que o craqueamento⁽⁴¹⁾, portanto várias reações de isomerização ocorrerão, havendo a tendência de se formar íons carbênicos mais estáveis (terciários) e, conseqüentemente, hidrocarbonetos de cadeia C₄ ramificados serão os produtos típicos do craqueamento via cisão β ⁽⁴⁹⁾.

No craqueamento de olefinas geralmente é aceito que o primeiro passo é a formação de um íon carbênio através da adição de um próton, proveniente de um sítio de Brønsted, na dupla ligação da olefina. Uma vez formado, o íon carbênio craqueia segundo uma cisão β ^(41,50). Este processo

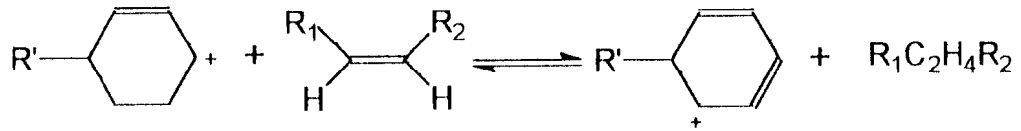
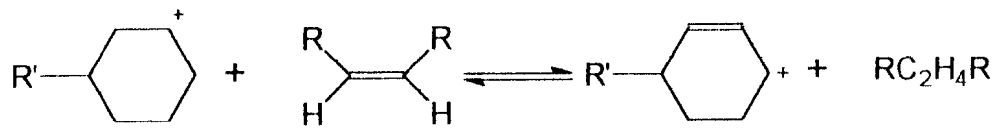
produz uma olefina menor e um íon carbênio primário adsorvido, que pode tanto desorver-se ou sofrer rearranjo dando origem a um íon carbênio secundário⁽³³⁾.

Equação 6



Neste processo, a transferência de hidrogênio também desempenha um papel chave na aromatização das olefinas⁽⁵¹⁾. Corma e col.⁽⁵²⁾ estudando a reação de transferência de hidrogênio sobre a zeólita Y ultraestabilizada (USY) durante o craqueamento do gasóleo, mostraram que além das quebras nas ligações C-C, outras reações acontecem, as quais em alguns casos podem determinar a qualidade da gasolina, sendo a transferência de hidrogênio uma dessas importantes reações. Esta reação é responsável pela saturação de olefinas, provavelmente através de reações do tipo: olefinas + cicloalcanos \rightarrow parafinas + aromáticos (Equação 7)

Equação 7:



3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Catalisadores:

Para as reações de craqueamento foram utilizados os seguintes catalisadores:

- Mordenita
- Y
- ZSM-5
- Sílica Alumina Amorta

3.2. Troca iônica:

As zeólitas Mordenita e ZSM-5 foram amostras comerciais já em suas formas protônicas, aqui chamadas respectivamente de H-MOR, fornecida pela PQ Corporation (EUA) e H-ZSM-5 fornecida pela COPENE. Portanto, essas amostras não sofreram nenhuma modificação.

A amostra da zeólita Y (USY) utilizada neste trabalho foi cedida por Eledir V.Sobrinho - UFSCar. Essa amostra foi obtida através de troca iônica de uma zeólita NaY comercial. O processo foi efetuado através da adição contínua de uma solução de NH_4Cl (pH 4,0) sobre uma torta de NaY e posteriormente submetida a um tratamento hidrotérmico (650°C), num calcinador cilíndrico rotativo, com injeção de vapor d'água superaquecido (200°C) e a pressão atmosférica⁽⁵³⁾.

A Sílica-alumina amorfa, fornecida pela Fábrica Carioca de Catalisadores SA, também se apresentava na forma sódica e sofreu troca iônica através da adição de uma solução, a quente, de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sobre a torta de Na-sílica-alumina amorfa. Após esse processo a amostra foi seca em estufa e posteriormente calcinada a 500°C para obtenção da forma protônica, chamada de H-SAA.

3.3. Caracterização

3.3.1. Análise Química

Para se efetuar a análise da composição química global das amostras dos catalisadores, utilizou-se a técnica de Fluorescência de Raio X (FRX).

As amostras submetidas a esta análise foram calcinadas a 800°C por 1 hora e então adicionadas a uma mistura fundente composta de tetraborato e metaborato de lítio, na proporção de uma parte de amostra para 4 partes de fundente. A mistura moída e homogeneizada foi transferida para um cadinho de platina juntamente com 0,5 mL de solução de KI a 2% (demoldante) e fundida em mufla a 1200°C por 20 minutos, formando as pastilhas que foram analisadas num espectrômetro de raio X PHILLIPS - PW 1407, com tubo gerador de Cr e detector proporcional de fluxo, controlado por um microcomputador através de um "software" PHILLIPS - PW1492, o qual forneceu a porcentagem em peso dos óxidos de sódio, alumínio e silício, bem como a razão sílica-alumina (SAR).

3.3.2. Determinação da cristalinidade

Para determinação da cristalinidade, as amostras, previamente secas, foram moídas e calcinadas a 120°C por 1 hora. Essas amostras foram analisadas em Difratorômetro PHILLIPS, gerador PW 1729 e controlador PW 1710, com detector proporcional com monocromador de grafite, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) gerada a 40 KV e 40 mA, fenda divergente e anti-espalhamento de 1° e fenda receptora de 0,2 mm. O difratograma foi obtido entre 9° e 36° (2θ) com tempo de amostragem de 0,5 segundos.

3.3.3. Análise Textural

A análise textural dos catalisadores sólidos permite avaliar a área específica, o volume poroso e a distribuição dos diâmetros dos poros.

Nesta análise as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 300°C sob vácuo por 3 horas. Foi utilizado o aparelho ASAP (Accelerated Surface Area and Pososimetry), modelo 2400 da Micrometrics, que através de medidas de adsorção e dessorção de Nitrogênio a -196°C, forneceu a área superficial, calculada pela equação segundo o método de B.E.T.(Brunauer, Emmet e Teller) (equação 8), a área e o volume de microporos pelo método t-plot combinados com a equação de Harkins & Jura⁽⁵⁴⁾. O método de B.E.T geralmente não é aplicado a sólidos microporosos, pois infere-se um certo erro quanto às bases da teoria B.E.T, pois o número de camadas adsorvidas nos microporos não é infinita devido à própria restrição espacial imposta pelo adsorvente. Apesar dos microporos zeolíticos não permitirem infinitas camadas, este método tem sido utilizado em diversos trabalhos, quando se trata da comparação entre sólidos semelhantes.

Equação 8

$$\frac{(p / p_0)}{V_a (1 - p / p_0)} = \frac{1}{V_m \times c} + \frac{c - 1}{V_m \times c} \times (p / p_0)$$

Onde: (p/p₀) = Pressão relativa;

V_a = Volume adsorvido (cm³/g);

V_m = Volume adsorvido necessário para preencher uma monocamada (cm^3/g)

e

$$c = \exp (\Delta H_i - \Delta H_L)/RT; c > 0.$$

3.3.4. Espectroscopia no Infravermelho

Foi realizada a caracterização das amostras por espectroscopia de absorção no infravermelho, com o objetivo de se determinar a natureza dos sítios ácidos presentes nas zeólitas.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de infravermelho FTIR NICOLET 60 SXR. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de 30 mg auto-suportadas e tratadas a 500°C em vácuo e a uma pressão de 10^{-5} Torr por 3 horas. A absorção no infravermelho foi observada na região entre 1200 e 1800 cm^{-1} , após tratamento com $4,0$ Torr de piridina a 0°C por uma hora, onde se observam as bandas características dos sítios ácidos de Brönsted e/ou de Lewis.

3.3.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{27}Al no estado sólido (RMN de ^{29}Si e ^{27}Al)

A análise por RMN de ^{29}Si e ^{27}Al nos permite quantificar a SAR da rede, reconhecer a presença de grupos silanóis (associados a imperfeições na rede cristalina) e as espécies de alumínio presentes nos catalisadores.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro VARIAN VXR-300 com rotor de óxido zircônio de 7 mm, operando sob um campo magnético de 7,05 T.

Os espectros de ^{29}Si foram obtidos girando a amostra em torno do ângulo mágico (MAS - Magic Angle Spinning, $\theta = 54^{\circ}44'$) e com polarização cruzada (CP/MAS). As condições empregadas para a análise com MAS foram: frequência de 59,6 MHz, pulsos de 7,5 μs (90°) com intervalos de 20,0 s, número total de pulsos igual a 500 e velocidade de rotação 3000 Hz. As condições para a análise com CP/MAS foram iguais às anteriores, exceto os pulsos que foram de 8,6 μs e o tempo de contato de 2000 μs . As amostras não sofreram nenhum pré-tratamento e os deslocamentos químicos de ^{29}Si foram referenciados ao tetrametilsilano (TMS), usando caulim como referência secundária externa.

Foram adquiridos espectros de ^{27}Al antes e depois da impregnação com acetilacetona (ACAC). Esses espectros foram obtidos nas seguintes condições: frequência de 78,4 MHz, pulsos de 0,7 μs com intervalo de 0,2 s,

número total de pulsos igual a 3000 e velocidade de rotação de 7000 Hz. A impregnação com ACAC foi realizada suspendendo-se 1,0 g de amostra em 2,0 mL de solução etanólica de ACAC a 38% (v/v), por 3 horas. O excesso de solução foi evaporado com jato brando de nitrogênio e a amostra foi seca em estufa a vácuo por 1 hora a 40°C. Os deslocamentos químicos de ^{27}Al foram referenciados ao alumínio octaédrico das amostras.

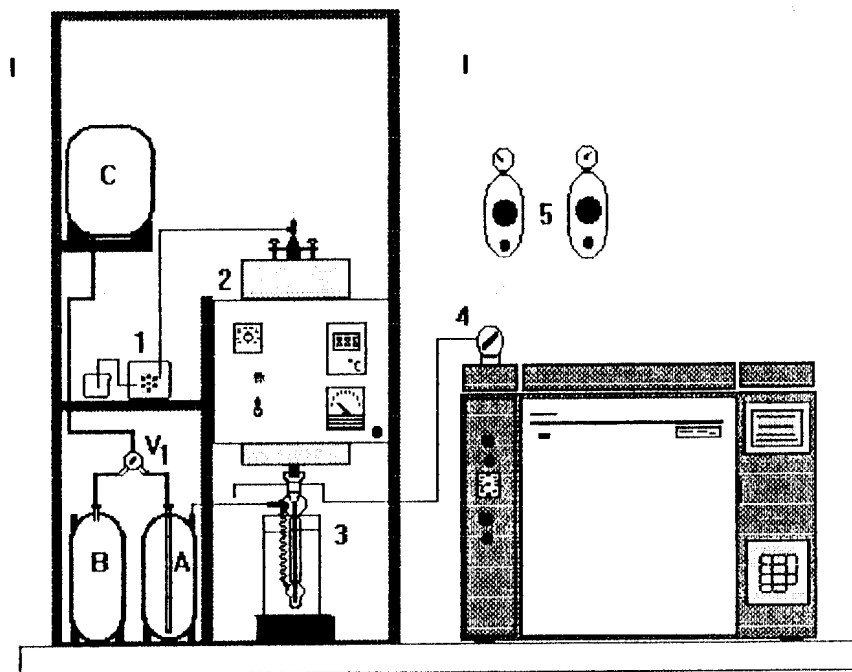
3.4. Teste Catalítico

Para o estudo da atividade catalítica dos sólidos utilizados frente ao craqueamento do óleo de soja, foi montada a unidade descrita a seguir.

3.4.1. Montagem da unidade

Procurou-se construir uma unidade que pudesse reproduzir o mais próximo possível as condições de uma unidade FCC de refinaria, onde se utiliza uma relação em peso catalisador/óleo em torno de 5 a 6, a temperatura de aproximadamente 470 a 540°C, sendo o tempo de residência no reator de 1 a 3 segundos. Durante esse curto período de reação o catalisador é completamente desativado devido à formação de coque e a sua deposição na sua superfície⁽⁵⁵⁾. Unidades-teste desta natureza existem na Fábrica Carioca de Catalisadores SA e CENPES, as quais foram usadas como modelo para a montagem de nossa unidade.

O esquema 1. mostra a unidade montada para este trabalho.

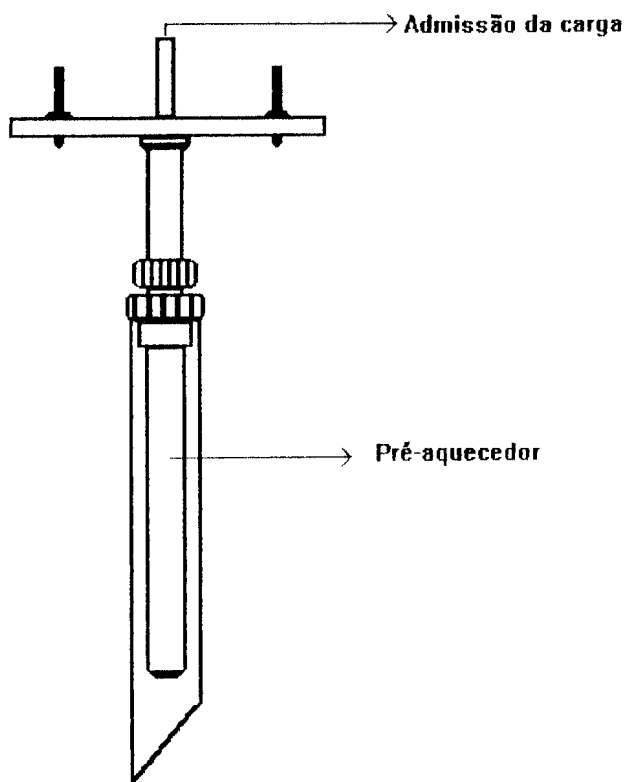


Esquema 1. Unidade de teste catalítico

O forno, construído com material refratário com capacidade de até 1000°C, está conectado a um controlador de temperatura PD, a um demonstrador de temperatura, a um amperímetro e a uma chave contatora (conjunto 2). O controle da temperatura é feito na região do leito catalítico através de um termopar de FeCo, que é acoplado ao reator no momento da reação.

A alimentação da carga é feita por uma bomba peristáltica (Marca Ismatec - Suíça) (conjunto 1), diretamente no reator através de uma conexão em T, por onde também é introduzido o gás de arraste (nitrogênio) com vazão controlada através de um fluxômetro (conjunto 5).

Os reatores utilizados foram fabricados pela firma Transcontrol S.A., em material de aço inox com pré-aquecedor para vaporização e distribuição da carga (esquema 2)



Esquema 2. Reator utilizado no teste

Na extremidade inferior do reator foi conectado um condensador de vidro colocado em banho de resfriamento (conjunto 3), através de uma junta rosqueada, para recolhimento do efluente líquido, com saída lateral conectada a um sistema de armazenamento dos gases gerados na reação.

Este sistema de recolhimento de gases consta de um recipiente (A) com água, conectado através de uma válvula de vidro de 2 vias (V_1) a um coletor (B) e a um recipiente para reabastecimento de água (C). O nitrogênio e os gases gerados deslocam a água de A para o coletor B. No final da purga, os gases recolhidos em A são enviados para a válvula de 6 vias, acoplada ao cromatógrafo (conjunto 4), através da expulsão provocada pela água enviada pelo armazenador C.

3.5. Catalisador

As amostras utilizadas foram previamente secas a 200°C por cerca de 1 hora, pesadas e submetidas a um processo de ativação *in situ* a 400°C sob fluxo de nitrogênio, com eliminação da umidade persistente.

3.6. Considerações sobre a reação

O teste ocorreu com uma amostra de óleo de soja comercial (LISA - Cargil Agrícola SA.), introduzida no reator de leito fixo, passando pelo catalisador numa temperatura de 400 e 500°C.

Sendo essa reação de craqueamento do óleo muito complexa devido à alta faixa de temperatura de trabalho, pode haver uma competição entre o

craqueamento térmico e o catalítico. Neste sentido, foram realizadas reações com a silicalita, um sólido com 99,5% de SiO₂, e sem a presença de qualquer catalisador, observando-se assim a relação existente entre a distribuição dos produtos obtidos através do craqueamento catalítico, controlado pela atividade e seletividade dos catalisadores e do craqueamento térmico controlado pelas condições de reações.

3.7. Parâmetros utilizados nas corridas

Com o objetivo de se reproduzir as condições similares às de refinaria, foram escolhidas as seguintes condições de trabalho:

- Temperatura de reação: 400 e 500°
- Pressão de operação: atmosférica
- Tempo de injeção: um minuto
- Massa de catalisador = 1,5g
- Vazão de alimentação da carga: 1,0 g/min
- Vazão do gás de arraste : 30 mL/min
- Tempo de purga: 900 s

3.8. Análise dos produtos

3.8.1. Cromatografia Gasosa

A análise dos produtos foi realizada em um cromatógrafo a gás (marca CHROMPACK 9000), com detector de condutividade térmica, acoplado a um microcomputador 386-SX.

Condições de análise:

Efluente gasoso:

- Coluna (iS-Alumina (0,54 mm X 30 m)

- Temperatura:

 - Coluna: Isoterma a 40°C (2 min) seguida de programação de temperatura (velocidade de aquecimento de 35°C/min) e temperatura final de 90°C.

 - Detector: 250°C

 - Injetor: 150°C

 - Volume de injeção: 1,0µL

Efluente líquido:

- Coluna CP-Sil-5CB (0,53mmX25m)

- Temperatura:

 - Coluna: Isoterma a 30°C (5 min) seguida de programação de temperatura (velocidade de aquecimento de 20°C/min) e temperatura final de 200°C.

- Detector: 250°C
- Injetor: 250°C
- Volume de injeção 0,21µL

3.8.2. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-EM)

O produto líquido obtido na reação a 500°C dos catalisadores testados foi submetido a CG-EM com o objetivo de se quantificar e identificar os componentes presentes na faixa entre C₅-C₁₂ (faixa gasolina)

Utilizou-se um cromatógrafo HP 5890 - Series II acoplado a um espectrômetro de massa HP-5989-A, sob as seguintes condições:

- Coluna: HP- 1 (0,25mmX12m)
- Temperatura:
 - Coluna: Isoterma a 30°C (1min) seguida de programação de temperatura (velocidade de aquecimento de 10°C/min) e temperatura final de 260°C.
- Injetor: 250°C
- Detector: 250°C
- Volume de injeção: 0,5 µL

3.8.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os produtos líquidos foram submetidos à análise de absorção no infravermelho, utilizando-se um espectrômetro Perkin Elmer 1600 - FTIR, no sentido de se observar as bandas de vibração dos grupos funcionais presentes nos produtos de reação, com atenção à região de $1800-1700\text{cm}^{-1}$, onde se encontram as bandas correspondentes a compostos carbonilados, e na região próxima a 1600cm^{-1} característica de aromáticos. As amostras foram submetidas a esta análise em forma de filme líquido, utilizando-se cristais de NaCl.

3.8.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Além das análises anteriores, os produtos foram analisados por RMN ^1H , utilizando-se um espectrômetro AC 200 (Bruker), onde cerca de 12mg da amostra foram diluídas em CDCl_3 e submetidos à análise dos prótons, observando-se principalmente a região de aromáticos (6,0-8,5 ppm).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1. Composição química

A tabela 5. apresenta os resultados de Fluorescência de Raio X (FRX) para todas as amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela 5. Resultados de FRX

Amostra	Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SAR
H-SAA	1,26	79,10	19,90	6,76
II-MOR	1,18	84,80	10,80	13,35
H-ZSM-5	0,05	95,60	4,20	38,54
USY	0,08	76,60	22,90	5,60

4.1.2. Cristalinidade

Para as zeólitas H-MOR e H-ZSM-5 foi efetuada a análise de DRX obtendo-se os difratogramas das mesmas que foram identificadas através da comparação com difratogramas padrões, sendo feita uma estimativa visual (Anexo A). Foi seguido este procedimento uma vez que não se dispunha do material de partida de cada zeólita para o cálculo da cristalinidade. Pode-se observar que ambas as amostras continham material amorfo, uma vez que seus difratogramas se apresentaram com picos mais largos quando comparados com os padrões.

Para o cálculo de valores da cristalinidade da USY utilizou-se como padrão a zeólita NaY comercial de partida (cristalinidade 100%). Observou-se que após o processo de troca iônica a USY apresentou uma cristalinidade de 100%, indicando que não houve danos na estrutura desta zeólita após o tratamento.

4.1.3. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido

A análise por RMN de ^{29}Si e ^{27}Al no estado sólido permite obter a distribuição dos núcleos em diferentes ambientes químicos. Desta forma fornece a composição química da rede cristalina (SAR da rede), a presença de grupo silanóis associados a imperfeições na rede e as espécies de alumínio.

Em geral, o espectro de RMN observando ^{29}Si sob rotação no ângulo mágico (MAS) das zeólitas, mostra um máximo de 5 picos correspondentes às 5 distribuições possíveis dos átomos de Si e Al em torno de um núcleo de Si tetraédrico (SiO_4), representados por $\text{Si}(n\text{Al})$ com $n=0,1,2,3$ e 4 ⁽⁵⁶⁾. A partir das intensidades dos picos pode-se calcular a relação Si/Al da rede de acordo com a fórmula abaixo, assumindo a regra de Loewenstein que postula que a ligação Al-O-Al não ocorre nestes sistemas:

Equação 9

$$\text{Si/Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})} i}{\sum_{n=0}^4 0,25n [I_{\text{Si}(n\text{Al})}]}$$

onde: $n = n^\circ$ de Al na 2ª esfera de coordenação do núcleo de silício[do tipo Al(4Si)]

I = intensidade relativa do pico correspondente.

Este método complementa a análise química global, uma vez que determina a razão Si/Al da rede cristalina que compreende a detecção dos átomos de Al indiretamente, já que eles afetam os átomos de Si que estão na rede, enquanto que a calculada por FRX inclui todos os Al presentes, quer na rede cristalina, quer nas cavidades das zeólitas ou ainda presentes como impurezas no sistema⁽⁵⁵⁾.

Os espectros de ^{29}Si usando a técnica de polarização cruzada (CP/MAS) permite detectar grupos silanóis (SiOH) que ocorrem quando existem

defeitos na rede cristalina e estão relacionados com a atividade catalítica da zeólita. O uso da técnica de CP-MAS realça os átomos de Si próximos a grupos OH (hidroxilas estruturais) intensificando as intensidades dos picos correspondentes ao Si(1Al) e Si(2Al).

Os espectros de RMN ^{29}Si para amostras utilizadas estão apresentados na Figura 10.

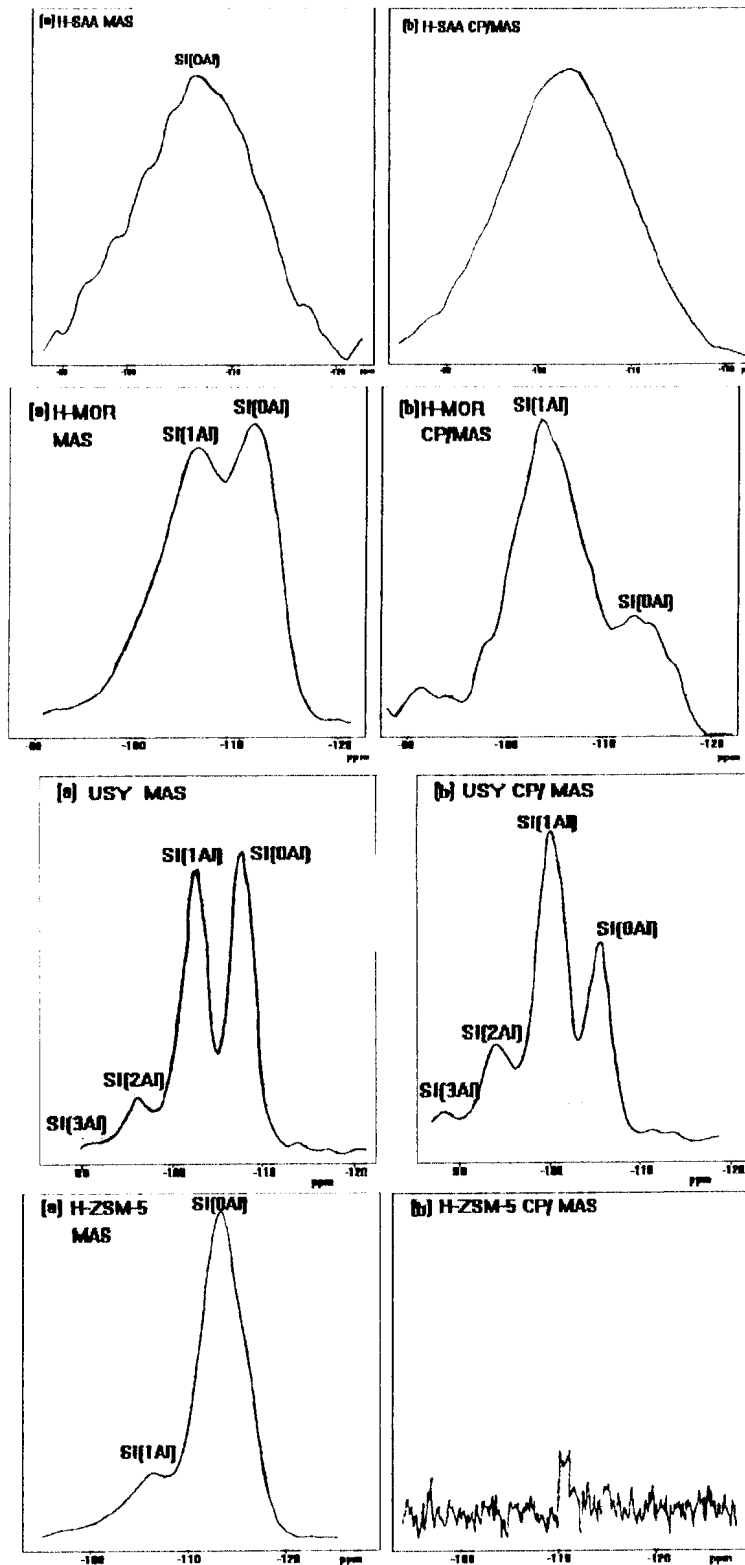


Figura 10: RMN ^{29}Si das amostras testadas

A zeólita USY apresenta em seu espectro os 4 picos característicos às 5 possíveis distribuições, sendo que pelas intensidades relativas pode-se perceber que 80% dos átomos de Si possuem 1 ou 2 átomos de Al na 2ª esfera de coordenação.

Para as zeólitas H-MOR e H-ZSM-5 comerciais observaram-se apenas dois picos correspondentes a átomos de Si ligados a 1 Al e a 4 Si, sendo que para a H-MOR estes picos estão igualmente distribuídos, enquanto que para a H-ZSM-5 cerca de 90% dos átomos de Si não possuem Al ao seu redor. Para a H-SAA o espectro se mostrou largo apresentando um único pico na região típica de Si(OAl) e sílica amorfa.

Os espectros de ^{29}Si CP/MAS para as amostras USY e H-MOR mostraram relação invertida (em comparação ao espectro MAS) das áreas dos picos Si(1Al) e Si(OAl), indicando a presença de grupos silanóis (SiOH) nas redes, provavelmente provenientes de defeitos nas mesmas. No espectro de CP/MAS da H-ZSM-5, a ausência de sinais significa que não há ^1H (sob forma de grupamentos OH) próximos ao Si para haver a polarização, indicando que não há defeitos na rede cristalina desta zeólita.

A tabela 6, a seguir, mostra os valores da SAR de rede via RMN e a SAR química, obtida através de FRX.

Tabela 6. Valores de Relação Sílica-Alumina

Amostra	RMN ^{29}Si	FRX
H-SAA	-	6,76
H-MOR	14,4	13,35
H-ZSM-5	51,0	38,54
USY	10,80	5,60

Pode-se observar que a análise de RMN ^{29}Si indicou que, para a H-MOR a maioria dos átomos de Al presente nesta amostra afeta os átomos de Si que estão na rede cristalina uma vez que a SAR da rede tem valor muito próximo da SAR global, enquanto que para as amostras de USY e H-ZSM-5 fica clara a contribuição de outros átomos de alumínio que não só os da rede no cálculo da SAR global, apresentando assim valores maiores que a SAR da rede.

Os espectro de RMN de ^{27}Al (CP-MAS) de zeólitas mostram, em geral, um único pico de ressonância porque todos os átomos de Al se encontram em um único ambiente químico Al(4Si) uma vez que a regra de Loewenstein proíbe ligações Al-O-Al^(10,55), portanto esse método informa os estados de coordenação deste núcleo na amostra, a saber: 1) Al em coordenação tetraédrica, que geralmente está associado ao alumínio estrutural, gerando um pico na faixa de 50-65 ppm e 2) Al em coordenação octaédrica, associado ao alumínio extra-

estrutural ou fora da rede (NFA = Non-Framework Aluminium), com pico de ressonância próximo a 0 ppm.

Este alumínio extra-estrutural, que geralmente se apresenta em ambiente de baixa simetria ou assimétrico, sofre grande influência do efeito de quadrupolo ($I = 5/2$) gerando um alargamento dos picos a ponto de não ser detectado no espectro de RMN, sendo chamado de Al "invisível" ao RMN.

Uma forma de se evitar a interferência destas espécies é a impregnação com acetilacetona (ACAC) de modo que estes Al extra-rede se complexem, convertendo-se em espécies do tipo $\text{Al}(\text{ACAC})_3$ que são facilmente observados devido ao seu ambiente octaédrico altamente simétrico⁽⁵⁵⁾.

A figura 11 mostra os espectros de RMN ^{27}Al (MAS) das amostras antes e após a impregnação com ACAC. Pode-se observar que para a H-MOR e H-ZSM-5, mesmo após a impregnação, não houve variação do teor de Al octaédricos presentes, indicando que estes estão presentes em formas móveis e, portanto, "visíveis" ao RMN. Para a USY a adição de ACAC intensificou o pico do alumínio octaédrico, indicando que uma proporção deste alumínio está sob formas "invisíveis" ao RMN e, neste caso, houve uma variação no teor dos alumínio presentes.

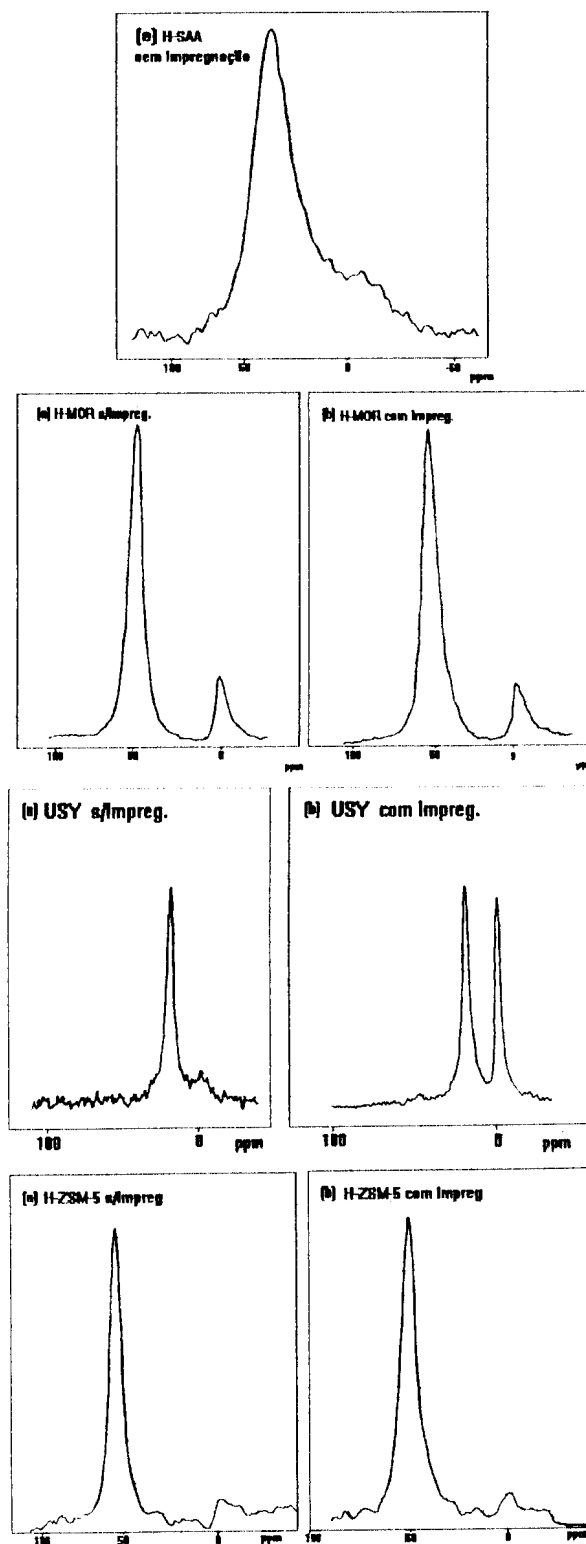


Figura 11. RMN ^{27}Al dos catalisadores testados

A tabela 7 apresenta os resultados obtidos através de RMN de ^{27}Al .

Tabela 7. RMN de ^{27}Al

Amostra	Al tetraédrico (%)	Al octaédrico (%)
H-SAA	84,6	15,4
H-MOR	83,7	16,3
H-ZSM-5	91,8	8,2
USY	80,6	19,4
USY(c/impregn)	59,7	49,3

Observa-se pela tabela que todos os catalisadores apresentam Al em coordenação octaédrica (NFA) e que, dependendo do tipo, possui natureza e uma força ácida diferente, variando seu papel num catalisador.

O NFA tende a aumentar a taxa de formação de coque e, devido ao bloqueio parcial dos poros, torna a zeólita mais sensível à desativação. Esse aumento na taxa é explicado pela participação de sítios de Lewis do NFA nas etapas de formação de coque⁽⁵⁷⁾.

4.1.4. Absorção no Infravermelho

Para a caracterização dos sítios ácidos presentes nas amostras utilizadas foram realizadas medidas de espectroscopia no Infravermelho, utilizando-se a piridina como molécula sonda.

Piridina adsorve em sítios de Brønsted, apresentando uma banda característica em torno de 1550 cm^{-1} enquanto que em sítios de Lewis fornece um banda próximo de 1450 cm^{-1} (58).

A figura 12 apresenta os espectros no IV, após o tratamento com piridina, na região entre 1200 e 1800 cm^{-1} , com as bandas características dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

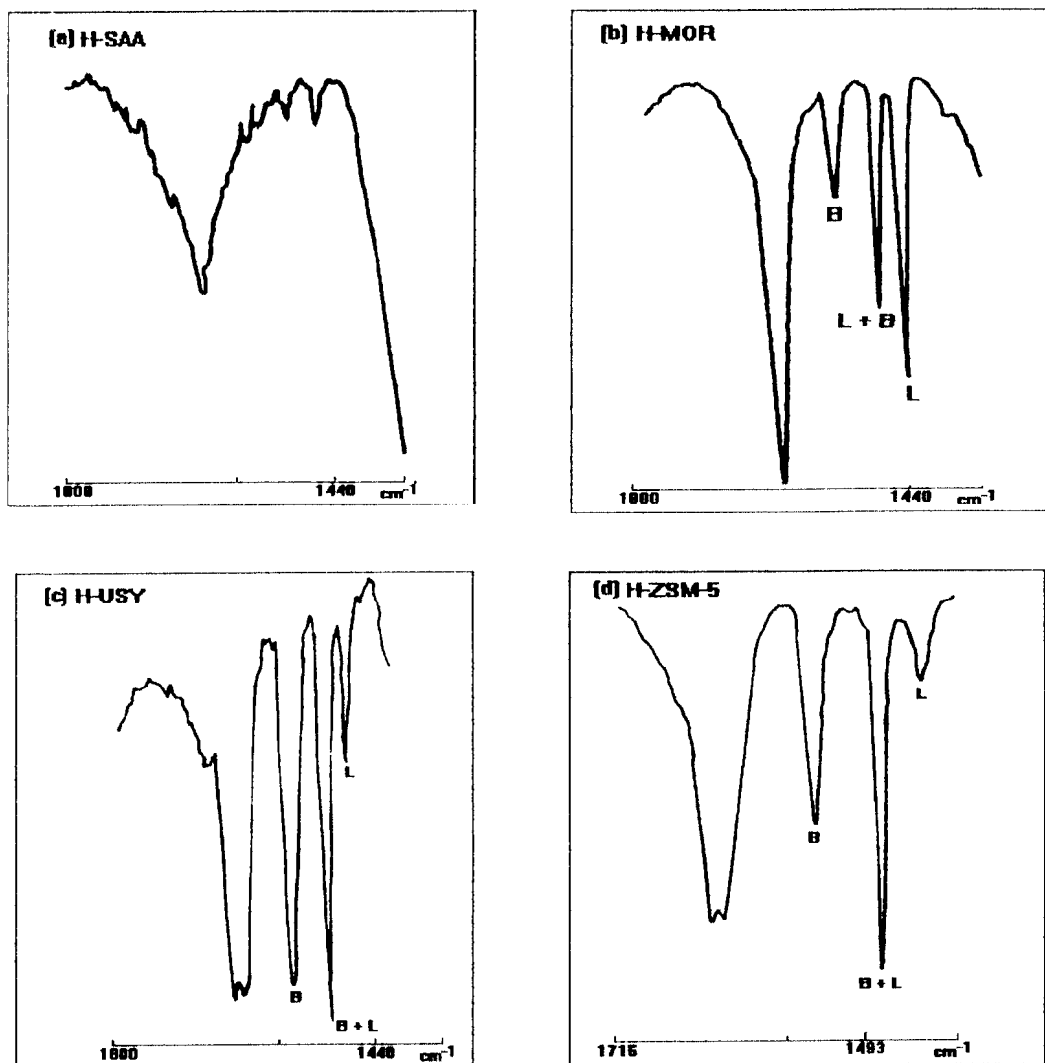


Figura 12. Espectros no infravermelho para os catalisadores testados

Pelos espectros pode-se observar uma maior relação entre sítios de Brönsted e Lewis para as amostra de USY e H-ZSM-5, sendo que para a H-MOR esta relação se apresenta invertida o que indicaria uma maior predominância da acidez de Lewis neste sólido. O espectro da H-SAA apresentou-se real definido, não sendo possível o cálculo da relação I_B/I_L . A tabela 8 mostra a relação entre as

intensidades das bandas relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted (I_B) e aos de Lewis (I_L).

Tabela 8. Relação entre I_B/I_L .

Amostra	I_B/I_L
H-MOR	0,41
H-ZSM-5	2,77
USY	2,24

A relação existente entre a acidez e o número de Al tetraédricos e octaédricos obtida através de RMN ^{27}Al , está de acordo com Jacobs⁽⁵⁹⁾ que propõe que o alumínio fora da rede é o responsável pela acidez de Lewis. Para a amostra de H-MOR examinada, houve a necessidade de se avaliar outros parâmetros para se entender a relação entre a acidez e a coordenação do alumínio presente na zeólita uma vez que o teor de Al tetraédrico e octaédrico foi semelhante ao encontrado para os outros catalisadores.

Neste sentido, efetuou-se uma troca iônica na amostra da H-MOR comercial com o intuito de se diminuir o conteúdo de sódio deste material, uma vez que um teor de sódio considerado alto, apresentado por esta zeólita, poderia estar influenciando os resultados de infravermelho uma vez que a piridina interage com este sódio e esta interação apresenta no infravermelho uma banda de absorção no

mesmo comprimento de onda da banda característica da piridina adsorvida num sítio de Lewis⁽⁶⁰⁾.

Procedeu-se à troca iônica utilizando-se uma solução de HCl 0,5N num processo de filtração a vácuo. Após esta troca a amostra foi submetida à análise de FRX onde se observou que o teor de sódio baixou cerca de 50% ($\text{Na}_2\text{O}=0,62\%$) e não houve alteração no SAR químico global que ficou em torno de 13,72.

A figura 13 apresenta o espectro no infravermelho da H-MOR trocada.

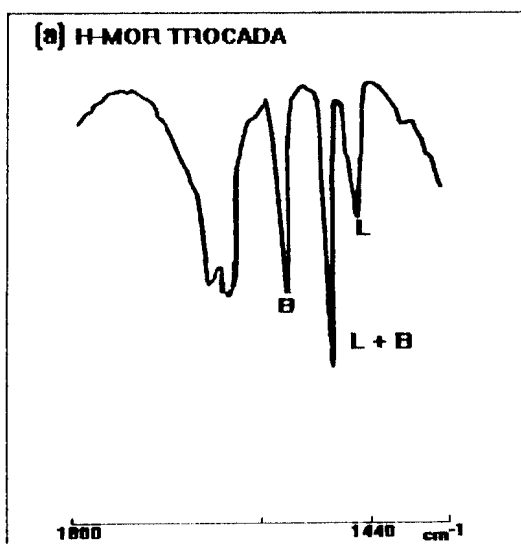


Figura 13: Espectro no infravermelho da H-MOR após troca iônica

Pode-se observar uma mudança na relação entre as intensidades das bandas dos sítios de Brønsted e dos sítios de Lewis que passou de 0,41 para 2,23

comprovando que o teor de sódio mascarava a resolução do infravermelho e que, neste caso, os resultados para a H-MOR também estão de acordo com a proposta de Jacobs⁽⁵⁹⁾.

4.1.5. Análise Textural

A partir das medidas das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, conforme descrito no item III.3.3, foram calculadas as áreas e a porosidade das amostras utilizadas no presente trabalho.

As áreas superficiais foram obtidas através da aplicação do método B.E.T. às isotermas de adsorção. O método consiste em obter a capacidade da monocamada, isto é, a quantidade de substância que cobriria toda a superfície com uma monocamada adsorvida, a partir das isotermas de adsorção física, determinadas experimentalmente.

O volume microporoso foi obtido através do método t-plot, que consiste em plotar o volume adsorvido em função do valor de t, o qual representa a espessura estatística do filme formado por um adsorbato sobre um adsorvente não poroso a uma determinada pressão. Para o cálculo de t utilizou-se a equação de Harkins & Jura⁽⁶¹⁾.

$$t = \{ 13,990 \div [0,0340 - \text{Log} (p/p_0)] \}^{0,500} \quad \text{Equação 10}$$

Os dados obtidos da análise da área superficial e do volume de microporos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Análise Textural

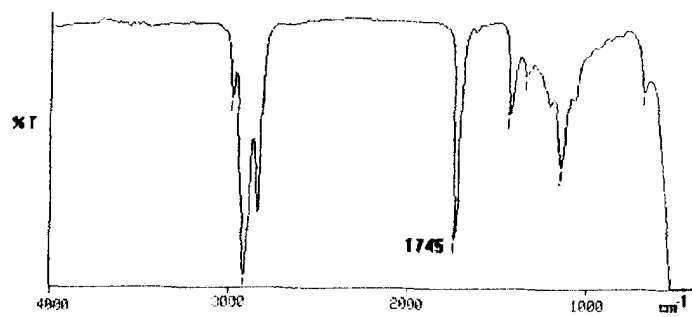
Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Vol.microporoso (cm ³ /g)	Área Externa (m ² /g)
H-SAA	35	-	-
H-MOR	466	0,197	45
H-ZSM-5	428	0,118	170
USY	633	0,304	37

O valor da área superficial da USY se apresentou cerca de 50% maior do que para H-MOR e H-ZSM-5, o que pode propiciar uma maior disponibilidade para que os reagentes acessem os sítios ácidos. O volume microporoso também pode conferir uma maior permanência dos reagentes no interior do catalisador, permitindo que as reações características de hidrocarbonetos sobre as zeólitas se processem com um grau de avanço maior⁽⁶²⁾.

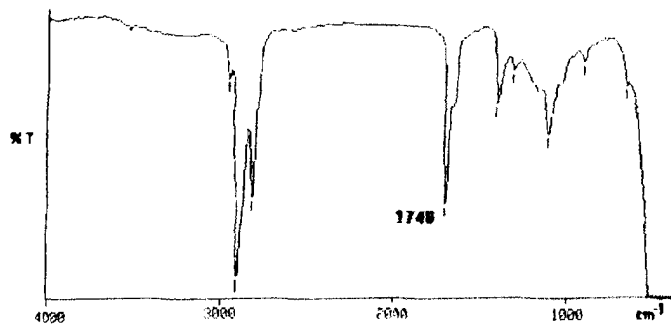
4.2. Análise dos produtos

4.2.1. Análise por Infravermelho e RMN ^1H

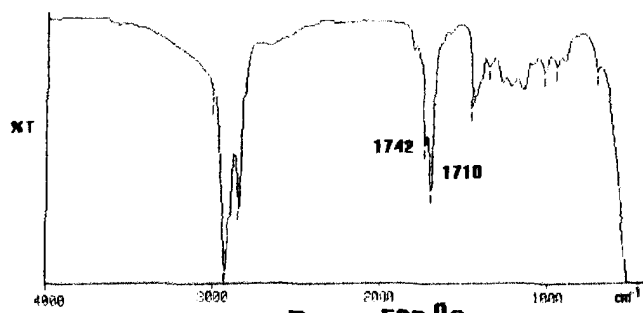
As figuras 14 e 15 apresentam os espectros no infravermelho e RMN ^1H para os produtos líquidos obtidos das reações do craqueamento do óleo de soja a 400 e 500°C.



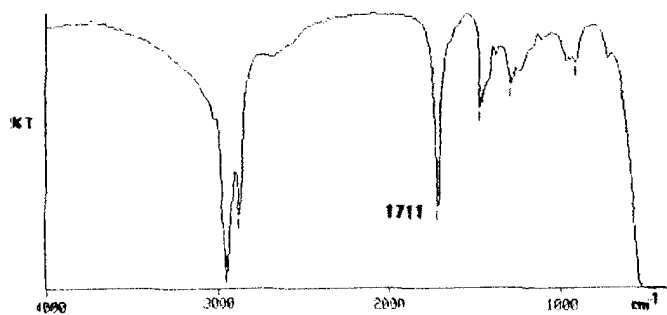
a - Óleo de Soja



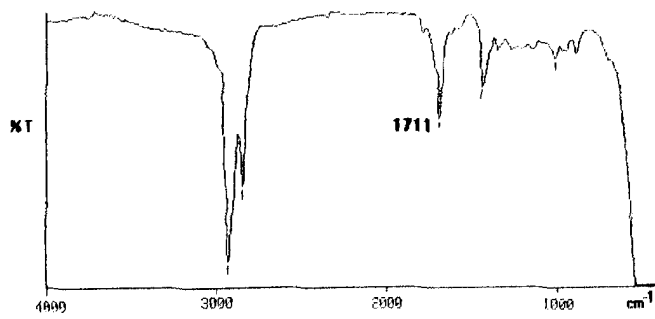
b - Branco 400 °C



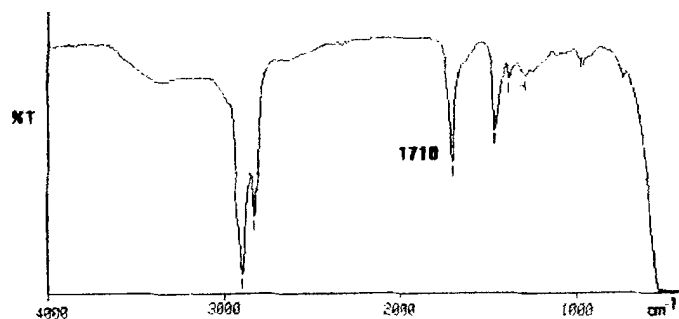
c - Branco 500 °C



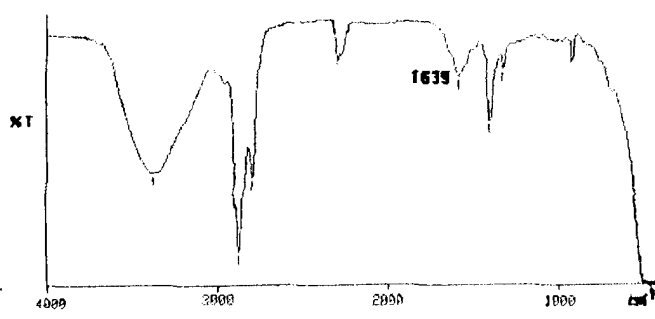
d - Silicalita 400 °C



e - Silicalita 500 °C



f - H-SAA 400 °C



g - H-SAA 500 °C

Figura 14. Espectros no Infravermelho para os produtos de reação

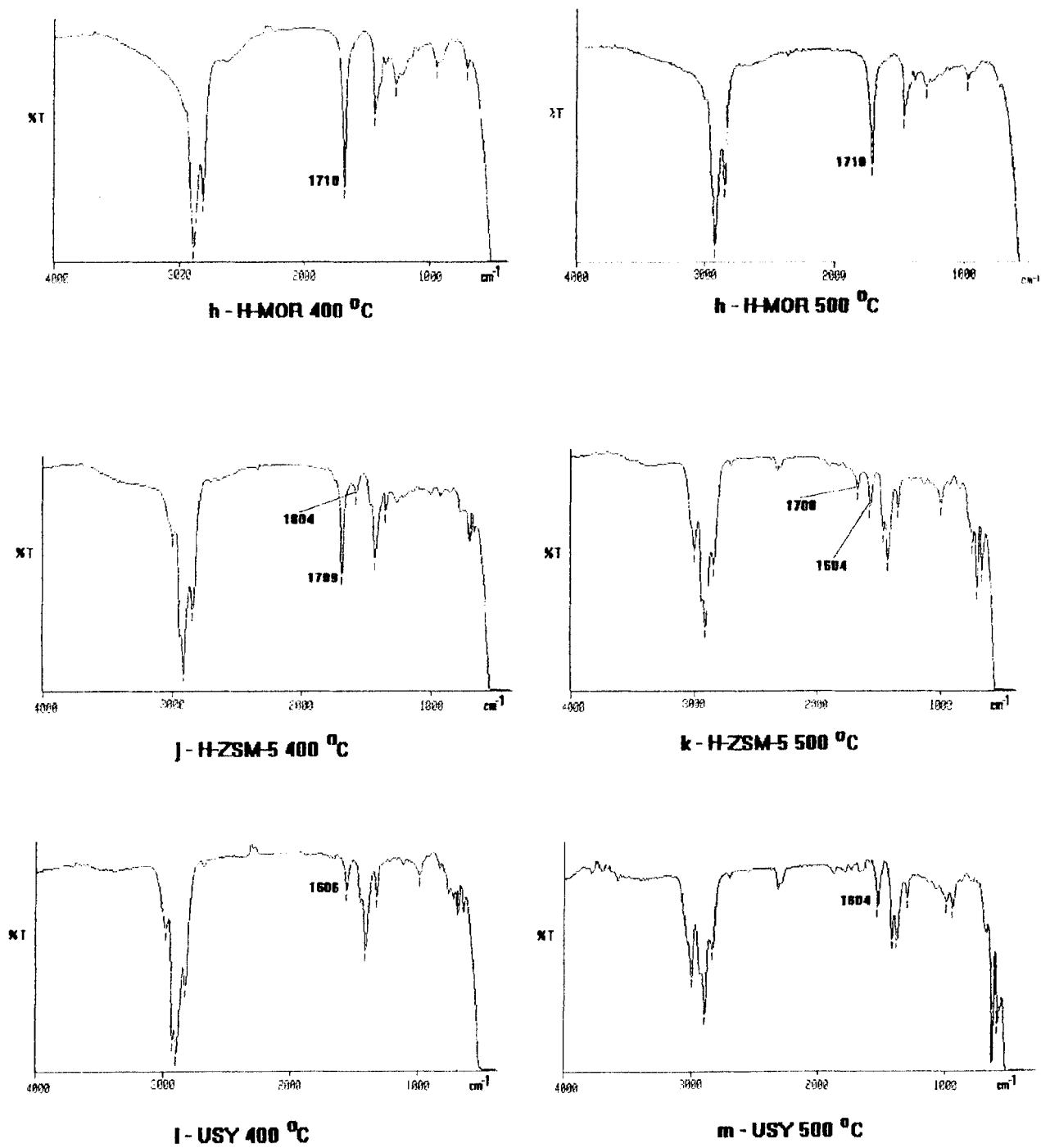
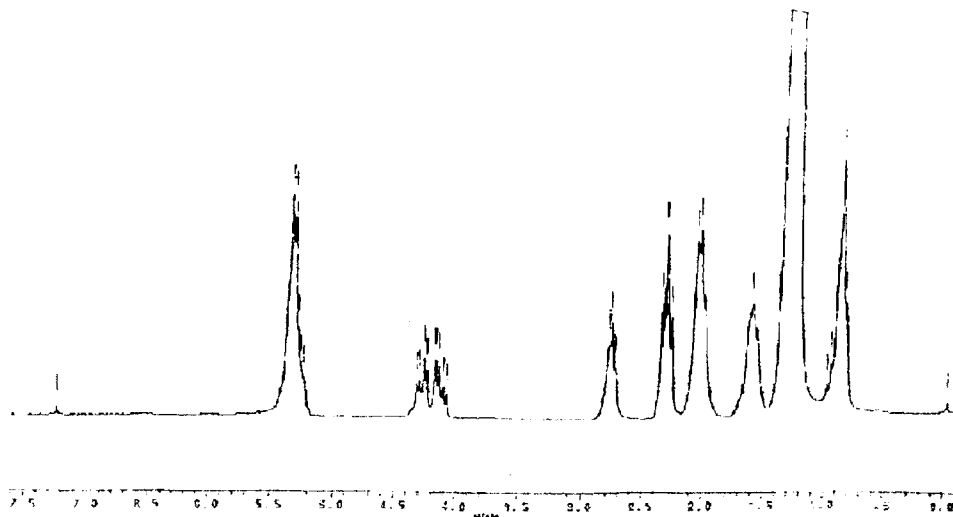
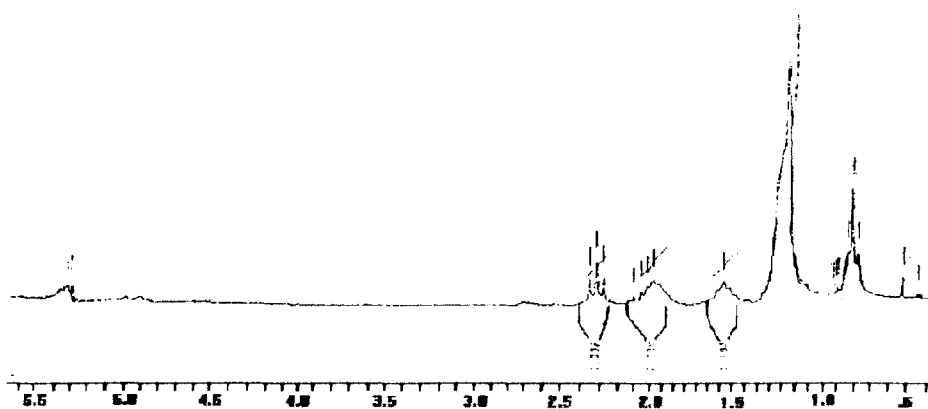


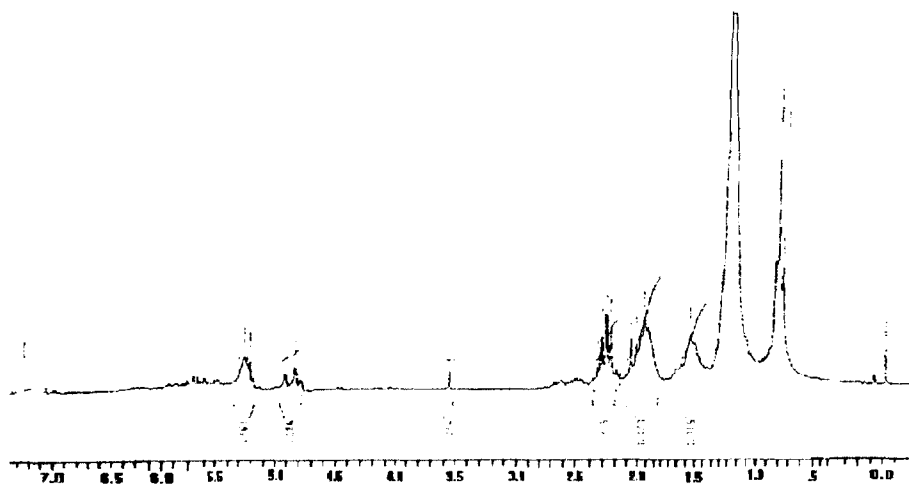
Figura 14. Espectros no Infravermelho para os produtos de reação (continuação)



(1) Óleo de Soja



(2) Silicalita 400 °C



(3) Silicalita 500 °C

Figura 15. Espectros de RMN ^1H para os produtos de reação

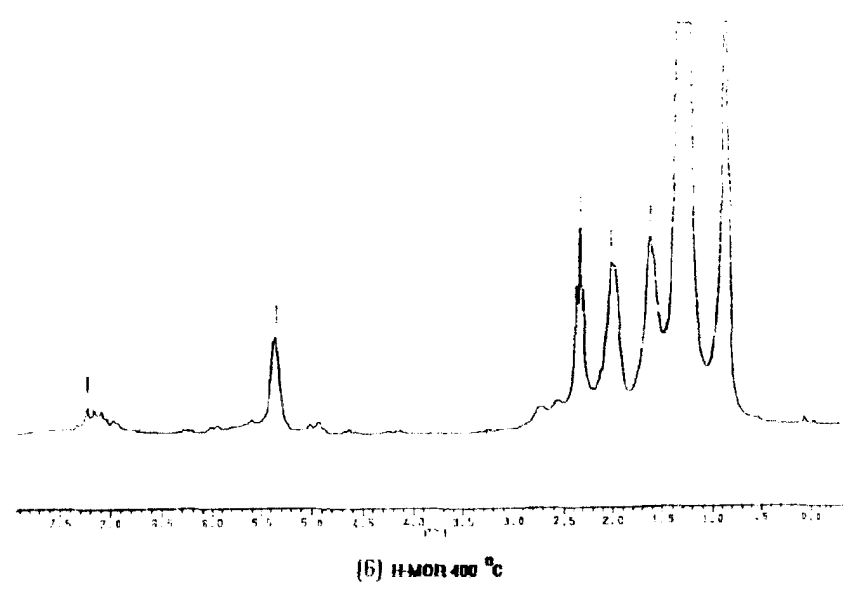
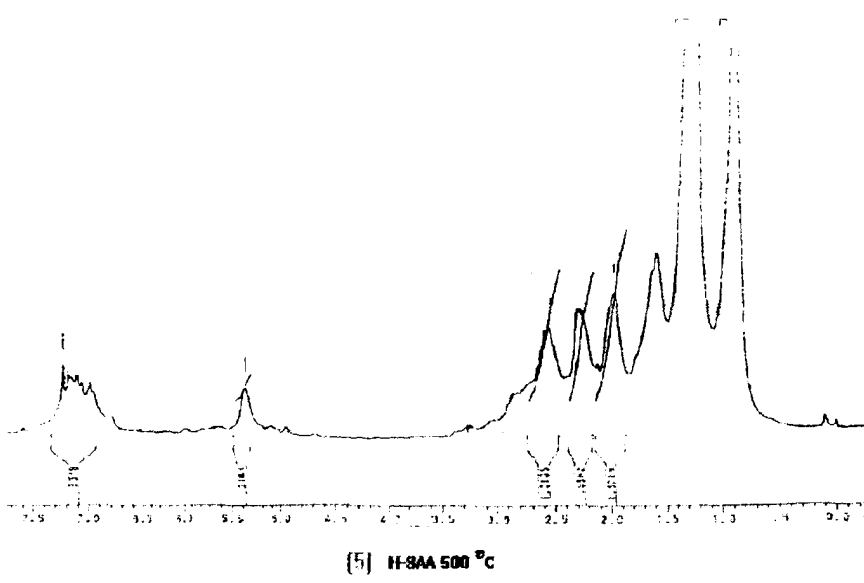
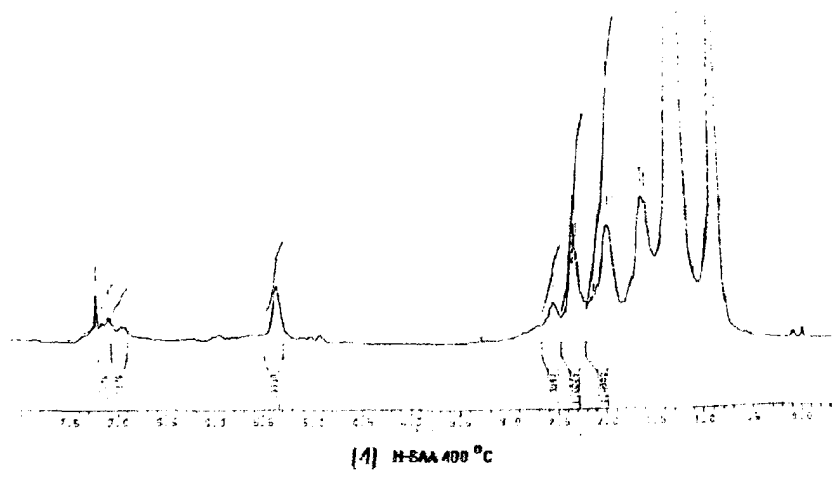
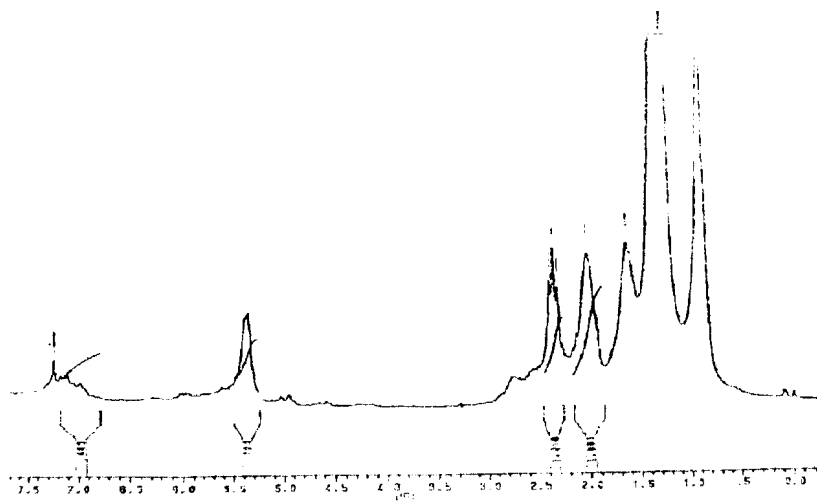
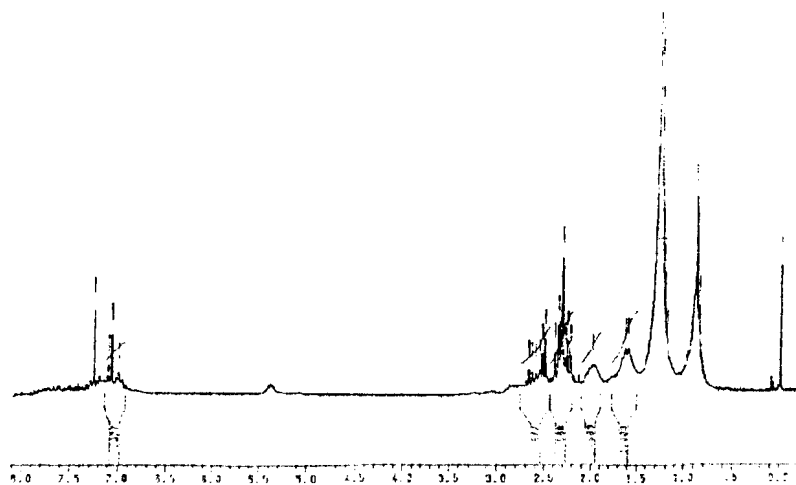


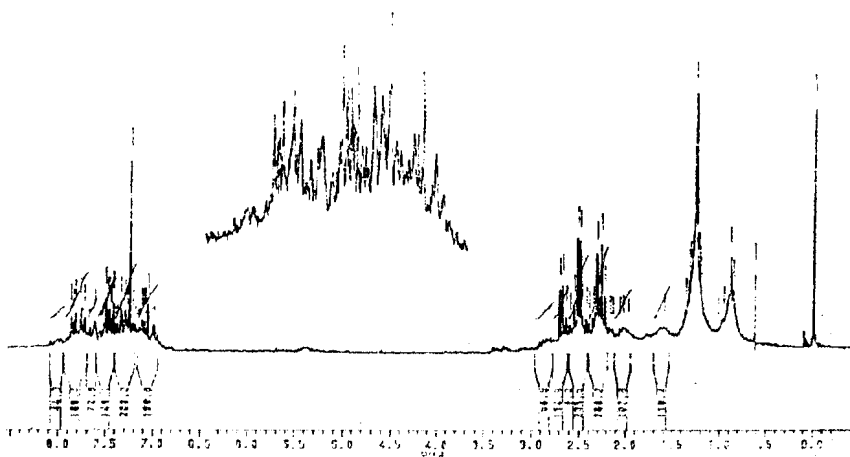
Figura 15. Espectros de RMN ¹H para os produtos de reação(continuação)



[7] H-MOR 600 °C



[8] H-ZSM-5 400 °C



[9] H-ZSM-5 500 °C

Figura 15. Espectros de RMN ^1H para os produtos de reação(continuação)

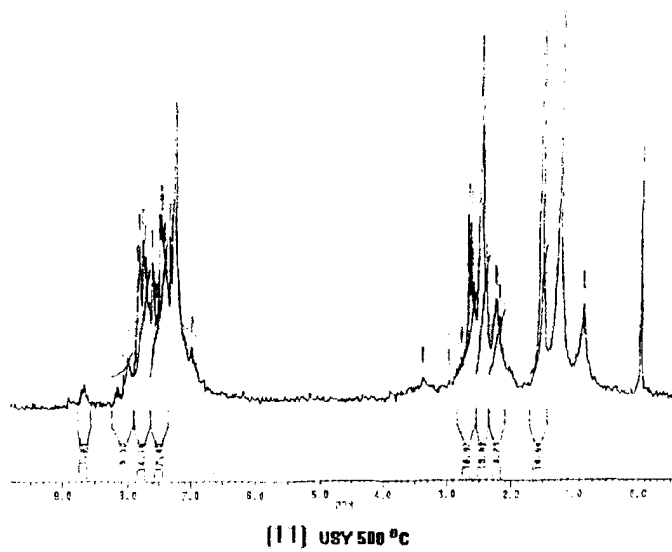
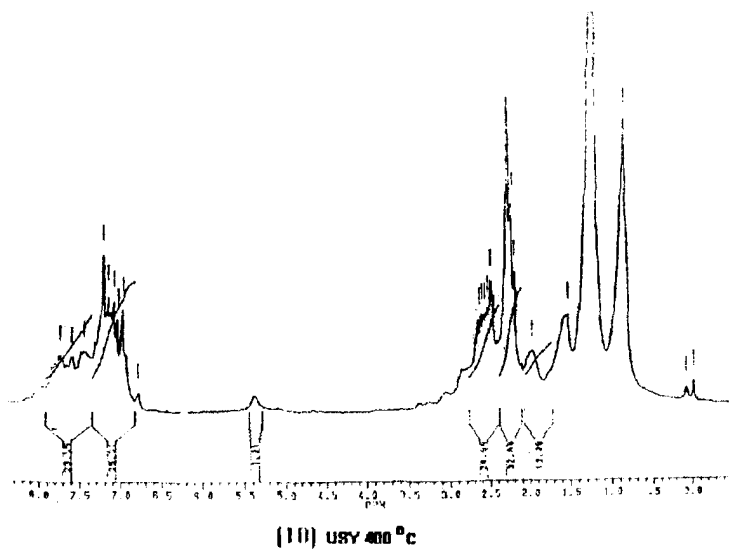


Figura 15. Espectros de RMN ^1H para os produtos de reação (continuação)

Para a reação realizada sem a presença de catalisador, o espectro no infravermelho para a reação a 400° (espectro b) se apresentou semelhante ao do óleo de partida (espectro a), indicando que, nas condições experimentais utilizadas, não há craqueamento térmico. Quando se eleva a temperatura para 500°C (espectro c) observa-se o aparecimento de uma nova banda em torno de 1710 cm⁻¹, conseqüência da formação de novos compostos carbonilados (ácidos graxos).

Utilizou-se a silicalita como branco considerando que por este sólido apresentar uma quantidade mínima de alumínio (0,5%), se comportaria de maneira inativa frente ao craqueamento do óleo de soja. Assim, efetuou-se reações com este sólido no sentido de se realizar um ensaio em branco que simulasse todas as condições experimentais utilizadas com os outros catalisadores (massa de sólido a ser percorrido, tempo de residência no reator).

Os espectros d e e, relacionados às reações a 400 e 500°C respectivamente, não apresentaram a banda em torno de 1745 cm⁻¹ correspondente a carbonila do éster, indicando a ocorrência de um craqueamento térmico efetivo que conduziu à formação de ácidos graxos, observado pela banda de carbonila em torno de 1711 cm⁻¹. Este craqueamento foi confirmado pelos espectros de RMN ¹H dos produtos com a silicalita (espectros 2 e 3), onde os picos correspondentes ao deslocamento químico dos prótons do carbono ligado ao oxigênio do éster ($\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}$) presentes no espectro do óleo de partida (espectro 1) entre 4,0-4,5 ppm, não aparecem nos espectros desta amostra.

O espectro dos produtos da reação a 400°C da H-SAA (espectro f), indicou a formação de ácidos graxos (banda em 1710 cm^{-1}), resultante do craqueamento térmico. A ocorrência do craqueamento catalítico com esta amostra apenas pode ser confirmado a partir das análises do espectro de RMN, onde se observa picos em torno de 7 ppm correspondentes ao deslocamento químico de prótons aromáticos (espectro 4).

Para os produtos obtidos a 500°C, o espectro de infravermelho (espectro g) apresentou-se mal definido devido à presença de água, não se podendo afirmar por esta análise a presença de novos grupos funcionais gerados na reação de craqueamento. A geração de novos compostos pode ser constatada a partir da observação de formação de aromáticos indicada por RMN (espectro 5).

Na reação com a H-MOR realizada a 400°C os produtos gerados se mostraram, frente à análise por infravermelho (espectro h), como contendo somente novos compostos carbonilados e hidrocarbonetos alifáticos. Esta afirmação está de acordo com os dados obtidos por RMN^1H , onde se confirma a ausência de aromáticos (espectro 6).

Com o aumento da temperatura para 500°C, a composição dos produtos foi de compostos carbonilados (espectro i), hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Estes últimos foram confirmados por análise por RMN, com picos na região de 7 ppm (espectro 7).

Ambos os espectros no infravermelho para H-ZSM-5 (espectro j e k), apresentaram absorções relacionadas a ácidos graxos e hidrocarbonetos aromáticos. Estes últimos apresentaram bandas de vibração em torno de 1600cm^{-1} que foram confirmados por RMN ^1H (espectros 8 e 9). Uma análise semi-quantitativa desses espectros, através das relações entre as intensidades relativas de bandas de aromáticos e ácidos graxos ($R_{\text{Ar}}/R_{\text{AG}}$), mostra que nos produtos obtidos a 500°C a relação foi maior (1,56) do que para os produtos da reação a 400°C ($R_{\text{Ar}}/R_{\text{AG}} = 0,26$).

Pelo espectro de RMN ^1H da reação a 500°C (espectro 9) pode-se observar que, na região dos prótons aromáticos, as áreas e a multiplicidade dos desdobramentos dos picos indicam a presença de compostos aromáticos com diferentes tipos de substituição.

A USY apresentou, em seus espectros no infravermelho (espectros l e m) e RMN ^1H (espectro 10 e 11), nas diferentes temperaturas, compostos formados exclusivamente de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, indicando que a degradação catalítica do óleo vegetal foi mais efetiva para esse catalisador. Pelos espectros de RMN ^1H também pode-se observar que os compostos aromáticos obtidos apresentam prótons em diferentes ambientes químicos, uma vez que a multiplicidade dos desdobramentos e a área dos picos sugerem que os hidrocarbonetos aromáticos presentes apresentam diferentes tipos de substituição.

Com base nestes resultados pode-se verificar que a conversão na degradação térmica e catalítica do triglicerídeo foi total, sendo o ácido graxo um

dos produtos primários presentes na mistura reacional, o que está de acordo com a seqüência de reações proposta por Chang e Wan⁽²⁾.

4.2.2. Cromatografia Gasosa do efluente gasoso.

O efluente gasoso foi injetado diretamente no cromatógrafo ao final de cada corrida, utilizando-se o esquema descrito no ítem 3.4.1.

Para a análise destes produtos utilizou-se um padrão AGA S.A., composto de metano, etano, propano, butano e *cis*-buteno. O anexo B traz um cromatograma que ilustra o perfil dos cromatogramas obtidos nesta análise e o cromatograma padrão.

A análise, mesmo que qualitativa, ficou prejudicada uma vez que observou-se a presença de vários picos com tempo de retenção acima do C₄ padrão (2,470 min), indicando a presença de efluente líquido que não condensou e passou para a válvula de amostragem.

4.2.3. Cromatografia gasosa dos produtos líquidos.

A tabela 10 apresenta as análises realizadas, no Cromatógrafo Gasoso com Detector de Condutividade Térmica, dos efluentes líquidos das reações

realizadas a 400 e 500° C, cujos cromatogramas estão apresentados no anexo C. As faixas descritas foram determinadas através de comparação com cromatograma padrão (anexo C), o qual apresenta faixa C₅-C₁₂ de 0,821 a 10,749 min.

Tabela 10: Cromatografia gasosa (TCD) do efluente líquido

Amostra	C ₅ -C ₁₂ (faixa gasolina) (%)	>C ₁₂ (%)
Silicalita 400°C	34,611	65,389
Silicalita 500°C	50,825	49,175
H-SAA 400°C	57,824	17,645
H-SAA 500°C	38,057	18,607
H-MOR 400°C	53,131	46,869
H-MOR 500°C	51,002	48,998
H-ZSM-5 400°C	62,788	37,212
H-ZSM-5 500°C	59,879	40,121
USY 400°C	55,341	44,659
USY 500°C	95,166	4,839

Pelos dados apresentados observa-se que para a USY houve uma maior seletividade em produtos entre C₅-C₁₂, quando a reação se efetuou a 500°C, onde a porcentagem desta faixa aumentou cerca de 72%, o que poderia indicar que, nesta zeólita, o aumento da temperatura propicia uma maior mobilidade das

moléculas reagentes promovendo uma maior ocupação dos sítios ativos deste sólido situadas em regiões mais internas dos poros.

4.2.4. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG-EM).

Nas tabelas 11 e 12 estão apresentados os resultados obtidos na análise de CG-EM para os produtos acima de 7 átomos de carbono dos produtos de reação a 500°C. Devido a problemas operacionais do aparelho, não foi possível o registro dos picos de produtos entre C5-C6.

O anexo D apresenta os resultados de integração por área dos cromatogramas obtidos.

Tabela 11. Análise global dos produtos

Amostra	C ₇ -C ₁₂ Área (%)	> C ₁₂ Área (%)
H-SAA	84,79	15,21
H-MOR	53,28	46,72
USY	64,82	35,18
H-ZSM-5	67,45	32,55

Tabela 12. Composição (%)^(*) dos produtos presentes na faixa C₇-C₁₂

Amostra	Hidrocarbonetos	Hidrocarbonetos
	Aromáticos	Alifáticos
H-SAA	20,90	63,88
H-MOR	31,86	21,42
USY	56,74	8,09
H-ZSM-5	59,39	8,06

(*) em relação a área total

Analisando-se a tabela 11, verifica-se que apesar da similaridade nas porcentagens de compostos acima de C₁₂ encontrada na USY e H-ZSM-5, observa-se que a H-ZSM-5 apresentou um maior número de picos relacionados a produtos acima de C₁₂, como pode ser verificado na tabela do anexo D. Este resultado pode ser atribuído a problemas difusivos que permitiram que a reação de craqueamento ocorresse preferencialmente na superfície externa e portanto com baixa atividade.

Os valores da razão entre hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos em relação a acidez dos catalisadores obtida por infravermelho estão apresentados na Figura 16.

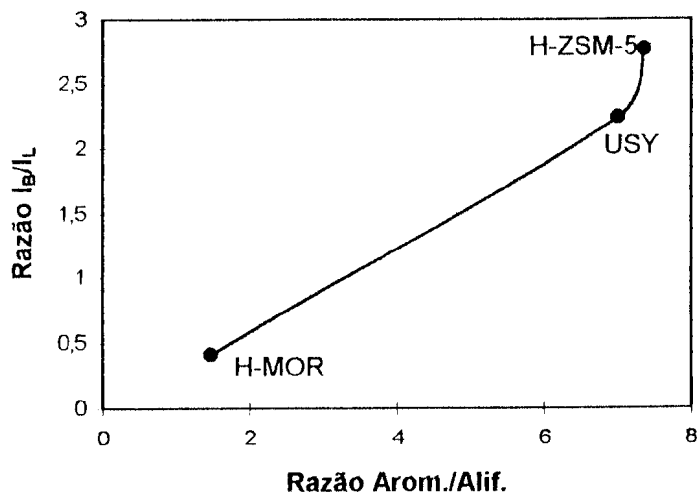


Figura 16. Influência da acidez na distribuição dos produtos

Observa-se que uma maior presença de sítios ácidos de Brønsted, como é o caso da H-ZSM-5 e USY, conduz a um produto rico em compostos aromáticos, como já verificado por Chang e col.⁽⁴⁷⁾ no estudo da aromatização de metanol sobre H-ZSM-5.

A H-SAA não foi incluída na figura uma vez que não foi possível o cálculo da relação IB/IL a partir de seu espectro no infravermelho. A relação entre hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos em torno de 0,3 (obtida da tabela 12) apresentada pela H-SAA, justifica sua substituição por zeólitas, nos processos catalíticos, quando se procura uma melhor seletividade em aromáticos na faixa gasolina.

Outra característica observada para se explicar os resultados anteriores foi a densidade de sítios ácidos apresentadas pelos catalisadores (Figura 17).

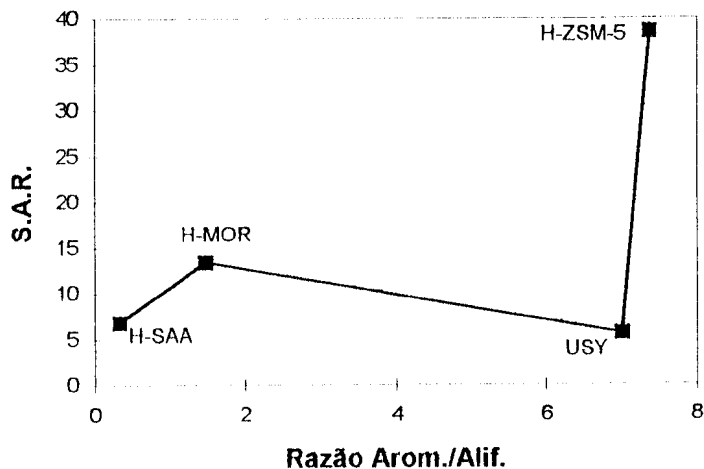


Figura 17. Distribuição dos produtos com relação à SAR global

Os valores de SAR global (Tabela 5) mostram para a H-ZSM-5 uma baixa densidade de sítios ácidos, porém mais fortes, mas que lhe confere um comportamento, quanto à relação entre hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, semelhante à USY que apresentou uma densidade de sítios cerca de 7 vezes maior.

As propostas para os mecanismos de craqueamento apresentadas anteriormente (ítem 2.6.3) mostram que a reação de transferência de hidrogênio desempenha um papel importante na formação de aromáticos. O fator que controla a reação de transferência de hidrogênio é a densidade de sítios ácidos de

Brönsted, ou seja a densidade de átomos de alumínio presentes no catalisador. Neste caso para altos valores de SAR a tendência seria uma diminuição nas reações de transferência de hidrogênio, favorecendo as reações unimoleculares (craqueamento). Segundo Corma e col⁽⁵²⁾ outro fator que influencia esta reação é a capacidade de adsorção apresentada pelas zeólitas, que diminui com o aumento da SAR.

Neste caso a H-ZSM-5 pode ter apresentado uma capacidade de adsorção menor, o que promoveu uma diminuição das reações bimoleculares, apresentando uma porcentagem de aromáticos menor do que a esperada.

A densidade de sítios ácidos também influencia na formação de coque. Como as reações que produzem coque também se passam através de mecanismos bimoleculares, a diminuição da densidade de sítios, conseqüentemente a ausência de sítios próximos, tenderá para uma diminuição na quantidade de toque⁽⁵⁵⁾.

Além da densidade de sítios, a estrutura porosa também é um fator que influencia na formação de coque, uma vez que a forma e o tamanho dos componentes do coque (poliaromáticos) indicam que pode haver seletividade de forma quando ocorrem as reações sob zeólitas como a H-ZSM-5. A taxa de formação de coque é muito menor, neste caso, quando comparada às zeólitas USY e H-MOR, devido às restrições estéricas que a estrutura porosa daquela zeólita exerce sobre os intermediários associados à formação de coque⁽¹⁹⁾.

A figura 18 mostra a relação entre a taxa de coque formada durante a reação de craqueamento e a razão entre as porcentagens de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos obtidos.

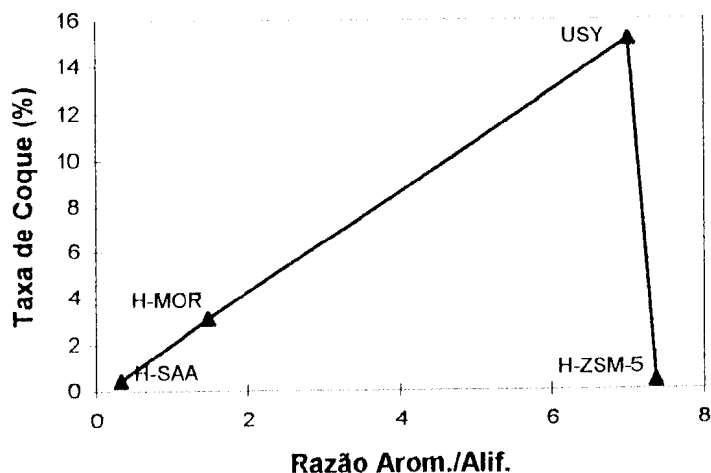


Figura 18. Influência da taxa de coque na distribuição dos produtos

A alta taxa de formação de coque formada na USY indicaria uma rápida desativação deste catalisador em relação a H-ZSM-5. Esta última, apresentou uma menor quantidade de coque, associada à sua estrutura porosa e a alta estabilidade térmica conseguinte de uma SAR alta, indicando uma melhor estabilidade (baixa desativação) desta amostra frente à reação proposta.

Os valores obtidos da análise textural (Tabela 9) associados aos dados apresentados nas análises dos produtos apontam para uma reação de

craqueamento ocorrendo preferencialmente na superfície externa dos catalisadores (Figuras 19 e 20)

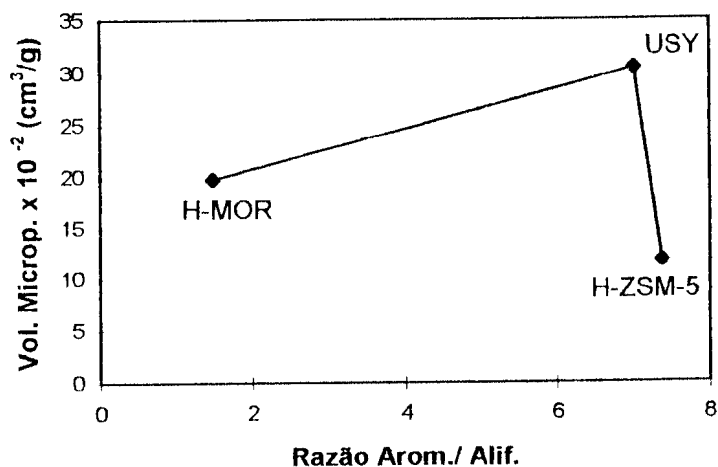


Figura 19. Distribuição dos produtos com relação ao volume microporoso dos catalisadores

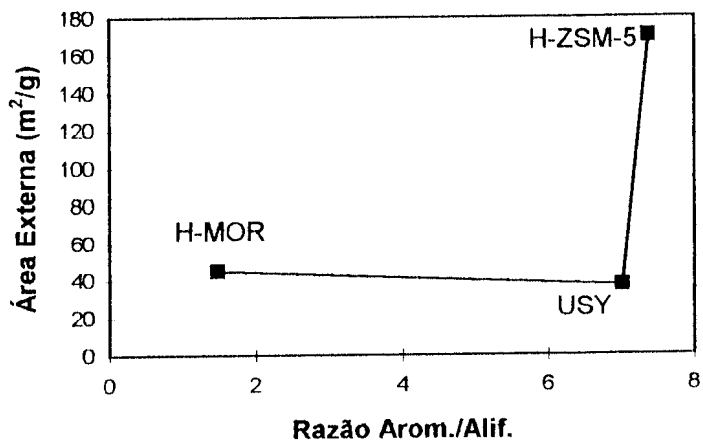


Figura 20. Distribuição dos produtos com relação à área externa

Este comportamento pode ser ratificado quando se analisa a relação entre o tamanho de poro e a razão entre a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (Figura 21).

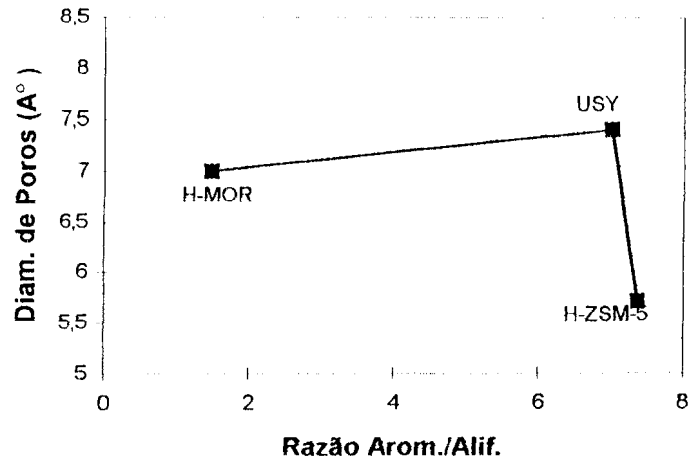


Figura 21. Influência do tamanho dos poros na distribuição dos produtos

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nestes trabalho pode-se concluir que:

- a reação de craqueamento se processa térmica e cataliticamente tanto a 500 quanto a 400°C;
- a conversão na degradação térmica do óleo de soja conduz a formação de ácidos graxos como um dos produtos primários presentes na mistura reacional, o que está de acordo com a seqüência de reações proposta por Chang e Wan⁽²⁾; por outro lado, na presença de catalisadores, produtos compostos de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos são encontrados;
- a estrutura amorfa e a baixa área específica apresentadas pela H-SAA conduziram a um produto rico em parafinas, o que justifica sua substituição por zeólitas nos processos de degradação catalítica do óleo de soja, quando se deseja produtos da faixa C₅-C₁₂ ricos em hidrocarbonetos aromáticos;

- o baixo desempenho catalítico apresentado pela H-MOR comparado ao observado com a USY e H-ZSM-5 sugere que um dos fatores responsáveis por este comportamento é a distribuição de seu sistema poroso que lhe confere uma grande sensibilidade à desativação pelo coque, mesmo que em pequenas quantidades;
- a distribuição e a natureza dos sítios ácidos na zeólitas influenciaram na distribuição dos produtos. A predominância de uma acidez de Brønsted apresentada pela USY e H-ZSM-5 conduziram a produtos compostos essencialmente de hidrocarbonetos aromáticos;
- a formação de aromáticos parece estar também relacionada com a capacidade de adsorção apresentada pelos sólidos testados, uma vez que há uma semelhança significativa no desempenho catalítico de zeólitas com densidades de sítios ácidos de Brønsted tão distintas, como é o caso da USY e H-ZSM-5;
- os resultados obtidos associados às propriedades texturas da zeólitas testadas sugerem que a reação de aromatização pode ocorrer preferencialmente na superfície externa destes catalisadores;
- a análise de coque destes sólidos associada à relação entre hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos presentes no produto de reação sugerem que a H-ZSM-5 deve se manter estável por mais tempo. Neste caso o uso deste sólido, para a reação proposta, pode ser o mais adequado.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo do ciclo de regeneração para as zeólitas testadas a fim de se estabelecer o melhor desempenho de cada sólido frente a reação de craqueamento do óleo de soja;
- Estudo do efeito da desaluminização de zeólitas Y e/ou ZSM-5 na distribuição dos produtos da degradação catalítica do óleo de soja.

7 .REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PASTURA, N.M.R.: Degradação de óleos vegetais por catalisadores de Ni-Mo (Tese), IME, RJ, 1982.
2. CHANG, C.C.and WAN, S.W.: China's motor fuels from tung oil. Ind.Eng.Chem. **39**(12), 1543-1548, 1942.
3. GUSMÃO, J., BRODZKI, D., DJÉGA-MARIADASSOU, G. and FRETY, R.: Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. Catal.Today, **5**, 533-544, 1989.
4. ROCHA-FILHO, G.N., BENTES, M.H.S., BRODZKI, D. and DJÉGA-MARIADASSOU, G.: Catalytic conversion of *Hevea brasiliensis* and *Virola sebifera* oils to hydrocarbon fuels. J.A.O.C.S. **69**(3), 265-271, 1992.

5. WEISZ, P.B., HAAG., W.O. and RODEWALD, P.G.: Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis. *Science*, **206** 57-58, 1979.
6. PRASAD, Y.S, BAKHSHI, N.N., EAGER, R.L. and MATHEWS, J.F.: Effect of steam addition on catalytic upgrading of canola oil. S.Kahaguine and A.Mahay (Eds.), *Catalysis on the Energy Scene*. Elsevier Sci.Pbl.B.V. Amsterdam, 1984.
7. DOS ANJOS, J.R., LAN, Y.L. e FRETU, R.: Degradação catalítica de óleos vegetais. *Bol.Téc.Petrobrás*, **24**(2), 139-147, 1981.
8. GUSMÃO DA SILVA, J.: Transformation catalytique des huiles vegetales en gazole: mecanisme et optimisation des reactions d'hydrocraquage. Tese de Doutorado, Universite Paris 6, 1986.
9. LEIBY, S.: FCC catalyst technologies expand limits of process capability. *Oil & Gas J.* **90**(12), 49-58, 1992.
10. GIANNETTO, G.: Zeolitas: Caracteristicas, propiedades y Aplicaciones industriales. EdIT, Caracas, 1990.
11. SZOSTAK, R.: Molecular Sieves - Principles of synthesis and identification, vanNostrand Reinhold, N.Y, 1st Ed., 1989.

12. LOEWENSTEIN, W.: The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am.Mineral*, **39**, 92-96, 1954.
13. BRECK, D.W.: *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley&Sons Inc., N.Y., 1974.
14. CHEN, N.Y. and DEGNAN, T.F.: Industrial catalytic applications of zeolites. *Chem.Eng.Prog.*, **84**(2), 32-41, 1988.
15. PUJADÓ, P.R., RABÓ, J.A., ANTOS,G.J. and GEMBICKI, S.A.: Industrial catalytic applications of molecular sieves. *Catal.Toiday*, **13**, 113-141, 1992.
16. PEROT, G. and GUISET, M. Advantages and disadvantages of zeolites as catalysts in organic chemistry. *J.Mol.Catal.*, **61**, 173-196, 1990.
17. WEISZ, P.B. and FRILETTE, V.J.: Intracrystalline and molecular shape-selective catalysis by zeolite salts. *J.Phys.Chem.*, **64**, 382, 1960.
18. GALLEZOT, P., LECLERCQ, C., GUISET, M. and MAGNOUX, P.: Coking, aging and regeneration of zeolites. *J.Catal.* **114**, 100-111, 1988.
19. GUISET, M. and MAGNOUX, P.: Coking and desactivation of zeolites - influence of the pore structure. *Appl.Catal.* **54**, 1-27, 1989.

20. SHIOKAWA, K., ITO, M. and ITABASHI, K.: Crystal structure of synthetic mordenites. *Zeolites*, **9**, 170-176, 1989.
21. BAPJAI, P.K.: Synthesis of mordenite type zeolite. *Zeolites*, **6**, 2-8, 1986.
22. ITABASHI, K., FUKUSHIMA, T. and IGAWA, K.: Synthesis and characteristic properties of siliceous mordenite. *Zeolites*, **6**, 30-34, 1986.
23. OLSON, D.H., KOKOTAILO, G.T., LAWTON, S.L. and MEIER, W.: Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *J.Phys.Chem.*, **85**, 2238-2243, 1981.
24. KOKOTAILO, G.T., LAWTON, S.L., OLSON, D.H. and MEIER, W.M.: Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, **272**, 437-438, 1978.
25. DEROUNE, E.G. and GABELICA, Z.: A novel effect of shape selectivity: Molecular traffic control in zeolite ZSM-5. *J.Catal.*, **65**, 486-489, 1980.
26. HAAG, W.O.: Acid catalysis with medium pore zeolites. Proc. 6th Int.Zeol.Conf. D.H.Olson and A.Bisio Eds., Butterworth, Guildford, 466-478, 1984.
27. PERI, J.B.: A model for the surface of a silica-alumina catalyst. *J.Catal.* **41**, 227-239, 1976.

28. ROUXHET, P.G. and SEMPLES, R.E.: Hydrogen bond strengths and acidities of hydroxyl groups on silica-alumina surfaces and in molecules in solution. *J.Chem.Soc.Faraday Trans I*, **70**, 2021-2032, 1974.
29. DEFOSSE, C., CANESGON, P., ROUXHET, P.G. and DELMON, B.: *J.Catal.*, **51**, 269, 1978.
30. TITTENSON, J.G., GORTE, R.J. and CHAPMAN, D.M.: Isopropylamine adsorption for the characterization of acid sites in silica-alumina catalysts. *J.Catal.*, **138**, 714-720, 1992.
31. PINE, L.A., MAHER, P.J. and WACHTER, W.A.: Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model. *J.Catal.*, **85**, 466-476, 1984.
32. HAAG, W.O., LAGO, R.M. and WEISZ, P.B.: The active site of acidic aluminosilicate catalysts. *Nature*, **309**, 589-591, 1984.
33. BORADE, R.B., HEGDE, S.G., KULKARNI, S.B. and RATNASAMY, P.: Active centers over HZSM5 zeolites for paraffin cracking. *Appl.Catal.*, **13**, 27-38, 1984.
34. De CANIO, S.J., SAHN, J.R., FRITZ, P.O. and LUNSFORD, J.H.: Acid catalysis by dealuminated zeolite-Y. I. Methanol dehydration and cumene dealkylation. *J.Catal.*, **101**, 132-141, 1986.

35. SOHN, J.R., De CANIO, S.J., FRITZ, P.O. and LUNSFORD, J.H.: Acid catalysis by dealuminated zeolite-Y. 2. The role of aluminum. *J.Phys.Chem.*, **90**, 4847-4851, 1986.
36. BEYERLEIN, R.A., McVICKER, G.B., YACULLO, L.N. and ZIEMIAK.: Influence of framework and nonframework aluminum on the acidity of high-silica, proton-exchanged FAU-framework zeolites. *J.Phys.Chem.*, **92**, 1967-1970, 1988.
37. MILLER, J.T., HOPKINS, P.D., MEYERS, B.L., RAY, G.J., ROGINSKI, R.T., ZAJAC, G.W. and ROSENBAUM, N.H.: The effect of nonframework aluminum on acidity in dealuminated mordenite. *J.Catal.*, **138**, 115-18, 1192.
38. CARVAJAL, R., CHU, P.J. and LUNSFORD, J.H.: The role of polyvalent cations in developing strong acidity: a study of lanthanum-exchanged zeolites. *J.Catal.*, **125**, 13-131, 1990.
39. WARD, J.W. and HANSFORD, H.C.: The nature of active sites on zeolites. IX. Sodim hydrogen zeolite. *J.Catal.*, **13**, 364-372, 1969.
40. ABBOT, J.: Reactions of 3-methylpentane and 2,3-dimethylbutane on aluminosilicate catalysts. *J.Catal.*, **126**, 6228-642, 1990.

41. WOJCIECHOWSKI, B.W. and CORMA, A.: Catalytic cracking. Catalysts, chemistry and kinetics. M. Dekker, Inc. N.Y., Basel, 1986.
42. CORMA, A., LÓPEZ AGUDO, A. and FORNÉS, V.: Infrared spectroscopic evidence for the presence of $H^+(H_2O)_n$ ions in a decationated Y-type zeolite. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 942-944, 1983.
43. HARTMAN, L. e ESTEVES, W.: Tecnologia de óleos e gorduras. S.I.C., SP., 1982.
44. OTAKE, M. and ONADA, J.: An acid-base catalysis in the selective decomposition of carboxylic acids. *J.Catal.*, **38**, 494-497, 1975.
45. KWAK, B.S., SACHTLER, W.M.H. and HAAG, W.O.: Catalytic conversion of propane to aromatics: effects of adding Ga and /or Pt to HZSM-5. *J.Catal.*, **149**, 465-473, 1994.
46. CHEN, N.Y. and YAN, T.Y.: M2-Forming - A process for aromatization of light hydrocarbons. *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*, **25**, 151-155, 1986.
47. CHANG, C., CHU, C.T.W. and SOCHA, R.F.; Methanol conversion to olefins over ZSM-5. I. Effect of temperature and zeolite SiO_2/Al_2O_3 . *J.Catal.*, **86**, 89-96, 1984.

48. HAAG, W.O. and DESSAU, R.M.: Dality of mechanism of acid-catalyzed paraffin cracking. Proc. 3th Int.Cong.Catalysis, Verlag Chemie,Wienhein, Vol.II, 305-316, 1984.
49. WIELERS, A.F.H., VAARKAMP, M. and POST, M.F.M.: Relation between properties and performance of zeolite in paraffin cracking. J.Catal. **127**(1), 51-66, 1991.
50. ABBOT, J. Catalytic Cracking of long-chain paraffins and olefins on HY zeolites. J.Catal., **124**, 548-552, 1990.
51. LUKYANOV, O.B.: A test method for quantitative characterization of zeolite hydrogen transfer activity. J.Catal., **145**, 54-57, 1994.
52. CORMA, A., FARALDOS, M., MATÍNEZ, A. and MIFSUD, A.: Hydrogen transfer on USY zeolites during gas oil cracking: influence of the adsorption characteristics of the zeolite catalysts. J.Catal., **122**, 230-239, 1990.
53. VITOR SOBRINHO, E.: Preparação e caracterização da zeólita Y com alto teor de silício obtida por desaluminização em série. Tese de Mestrado, UFSCar, 1993.

54. BARRETT, E.P., JOYNER, L.G. and HALENDA, P.P.: The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J.Amer.Chem.Soc.* **73**, 373-380, 1951.
55. CYTED - 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares. Cardoso, D. et al (Eds.). UFSCar, 1995.
56. ENGELHARDT, G.: Solid State NMR Spectroscopy Applied to zeolite. In: Introduction to zeolites science and practice. Bekkun, H.V. et al (Eds.), Elsevier, p.285-316, 1991.
57. MACHADO, F., MAGNOUS, P. and GUISET, M.: Effect of the hydrothermal treatment of Y zeolites on coke formation. *Catalyst deactivation 1991*, Bartholomew, C.H. & Butt, J.B. (Eds), 807-810, 1991.
58. PARRY, E.P.: An infrared study of pyridine adsorbed on acidity. *J.Catal.* **2**, 371-379, 1963.
59. JACOBS, P.A. and BEYER, H.K.: Evidence for the nature of true Lewis sites in faujasite-type zeolites. *J.Phys.Chem.* **83(9)**, 1174-1177, 1979.
60. MARTINS, R.L.: Comunicação pessoal.

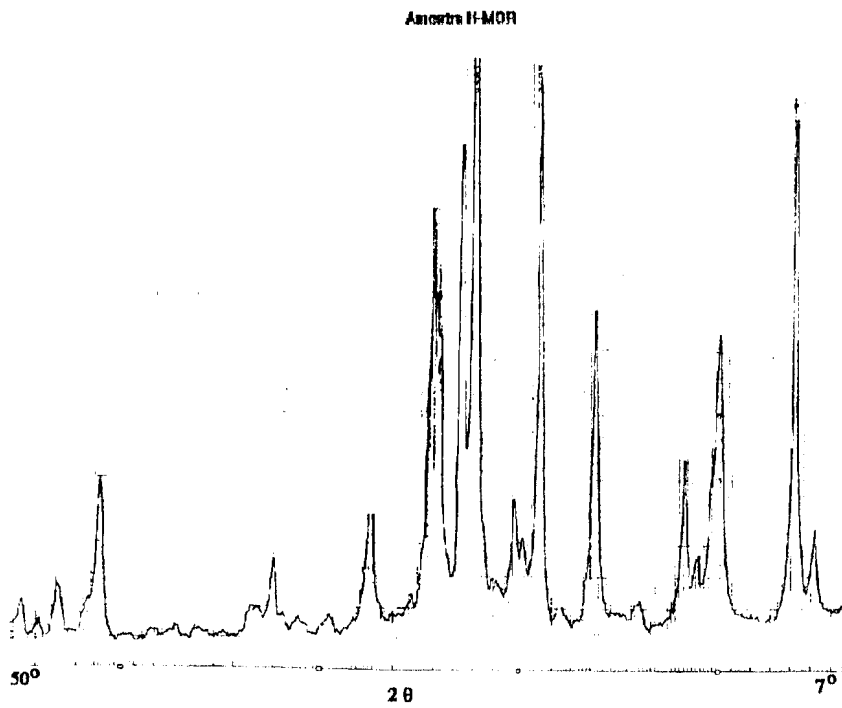
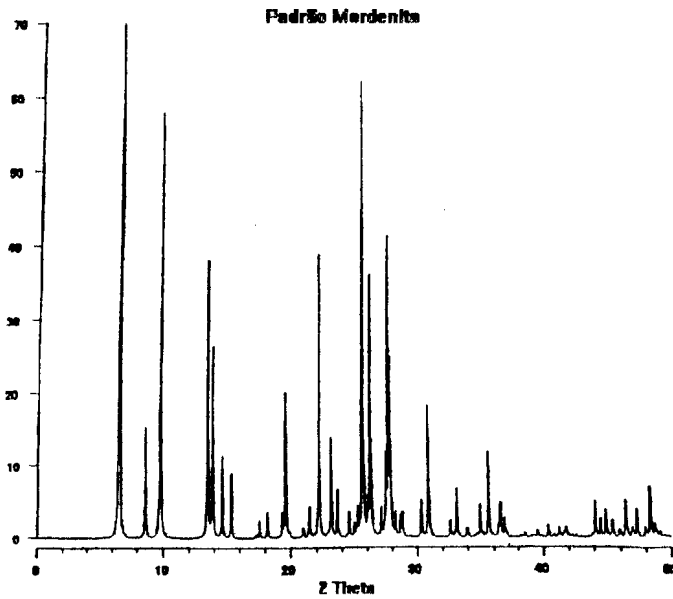
61. GREGG, S.J. and SING, K.S.W.: Adsorption, surface area and porosity. London, Academic Press, 198.

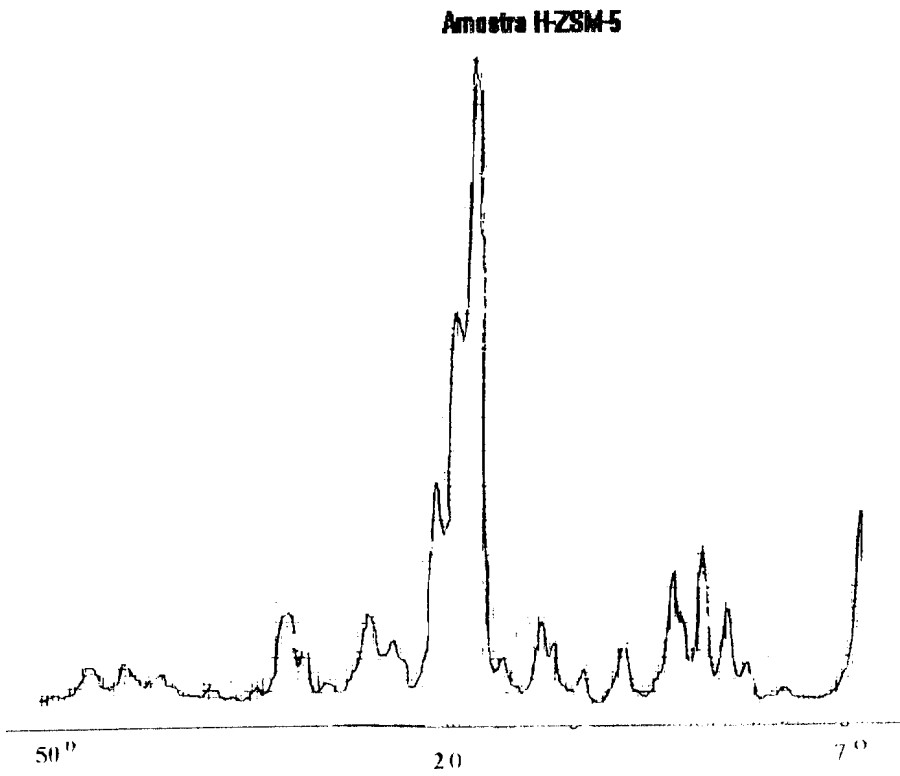
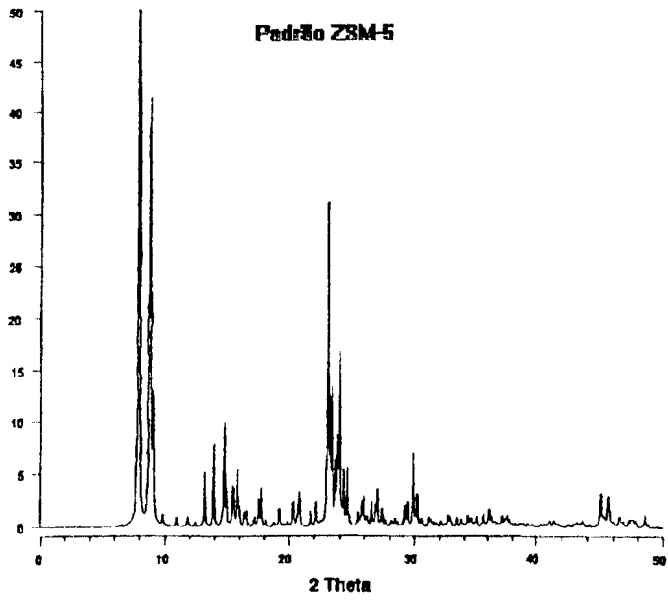
62. SANTOS, F.R., HAUPTLI, M.B., L'AMOUR, R.J.A., COSTA, S.R.R., SILVA, J.G. e FERREIRA, J.C.: Influência de diferentes estruturas zeolíticas sobre o craqueamento do óleo de soja. Actas do XIV Simp.Ibero.Catalisis, Chile, 1994.

ANEXOS

ANEXO A

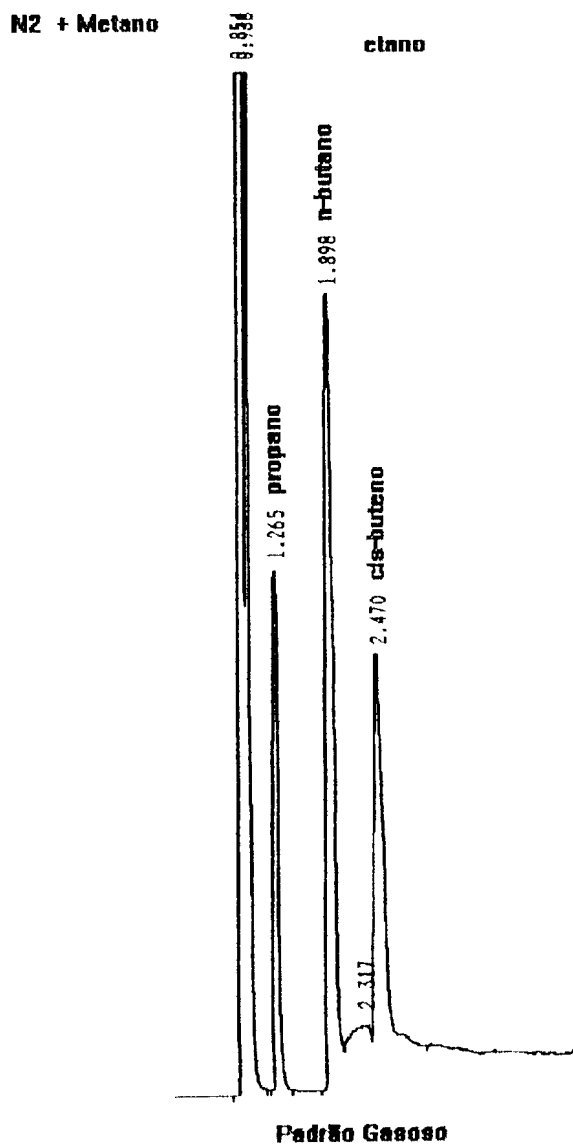
Difratogramas das Zeólitas testadas

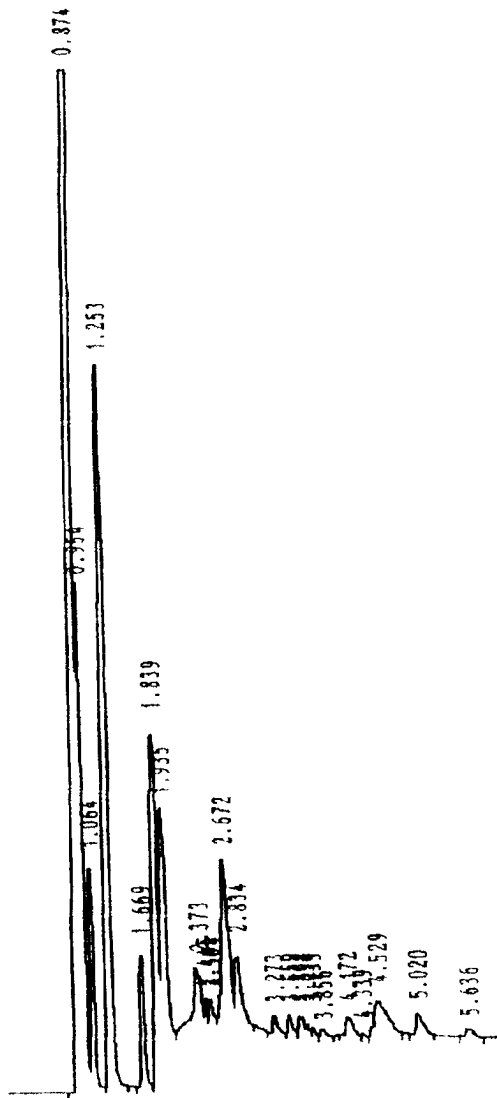




ANEXO B

Cromatogramas do Padrão Gasoso (AGA S.A.) e do Efluente gasoso da reação (ilustração)



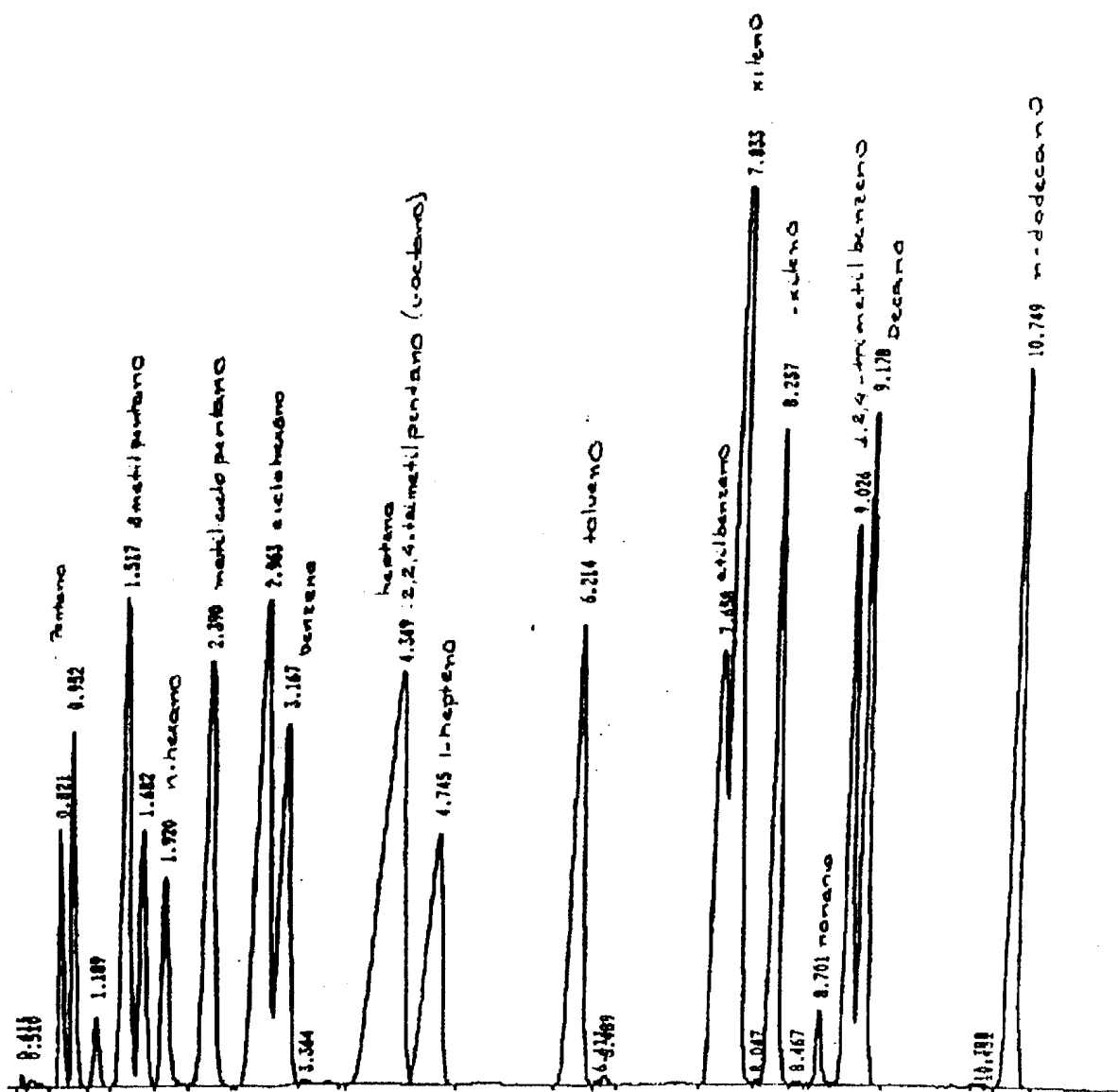


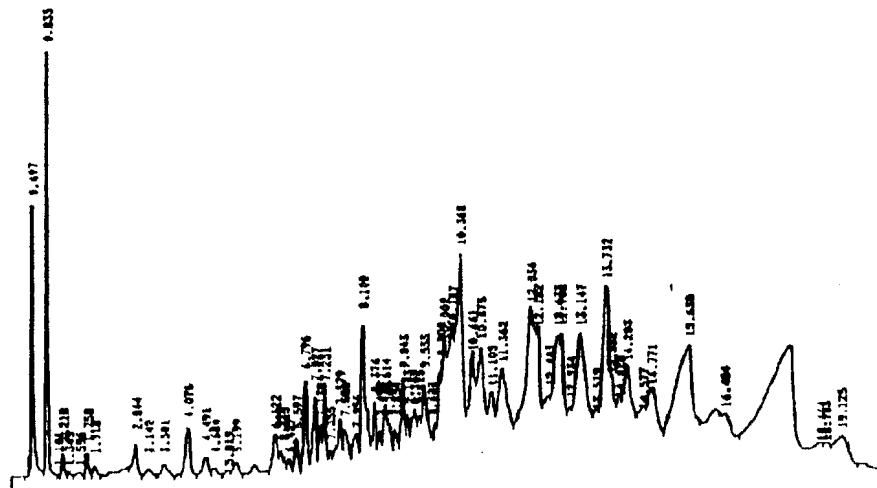
Efluente Gasoso

ANEXO C

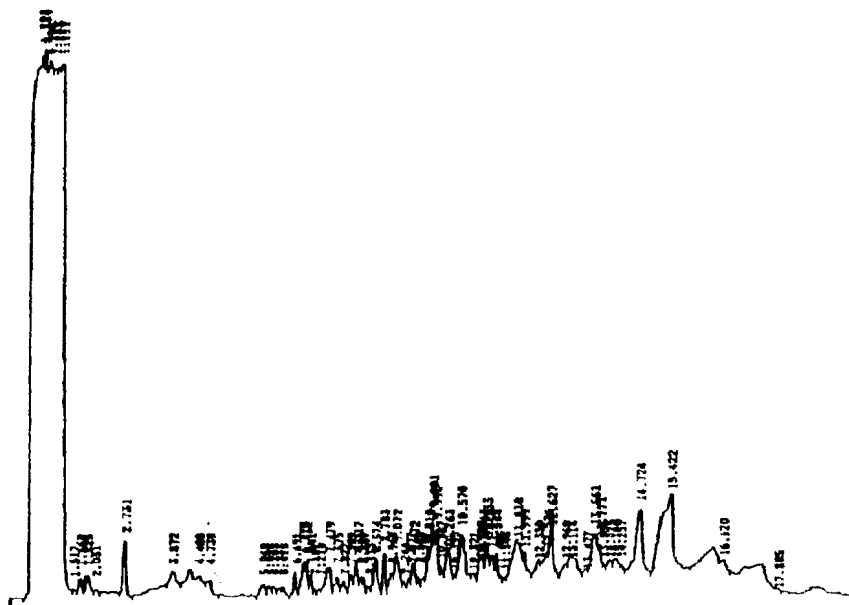
Cromatogramas do efluente líquido: Padrão e dos produtos de reação

Mistura Padrão

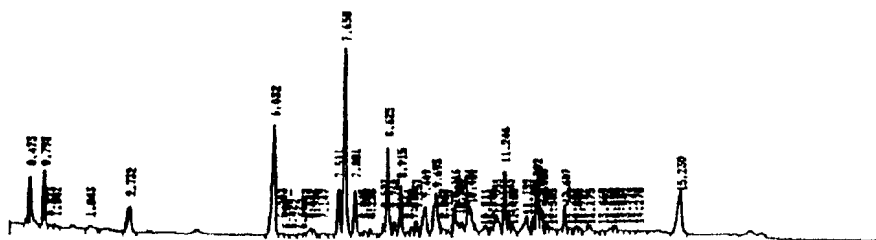




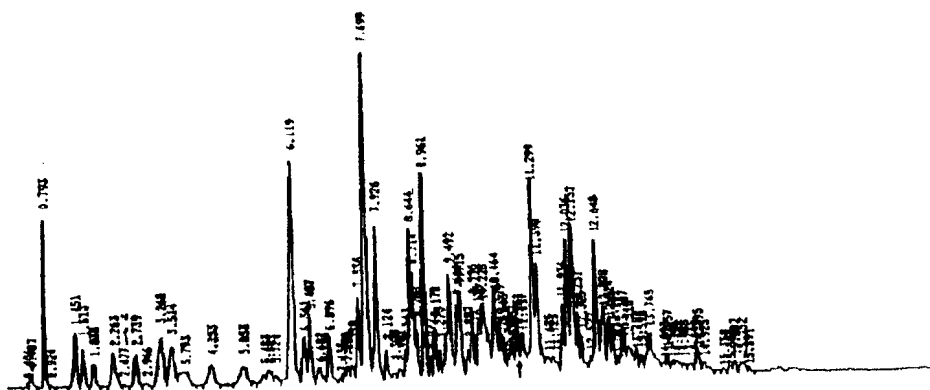
Silicalita 400 °C



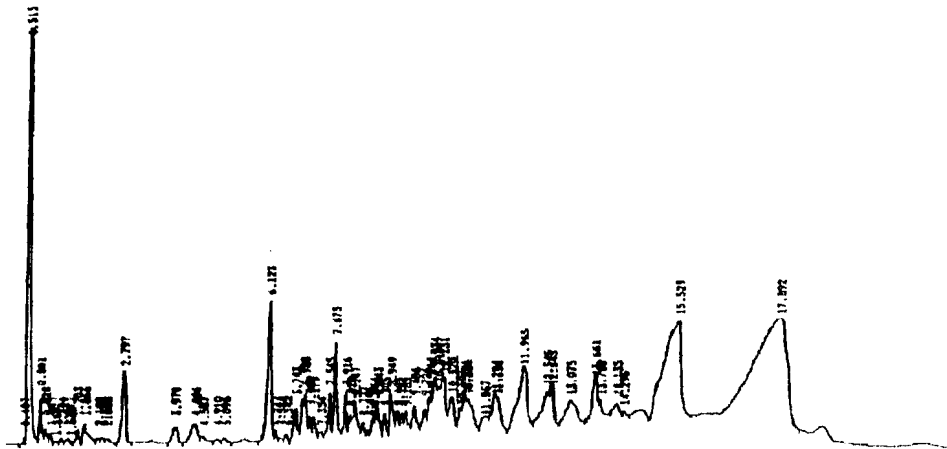
H-SAA 400 °C



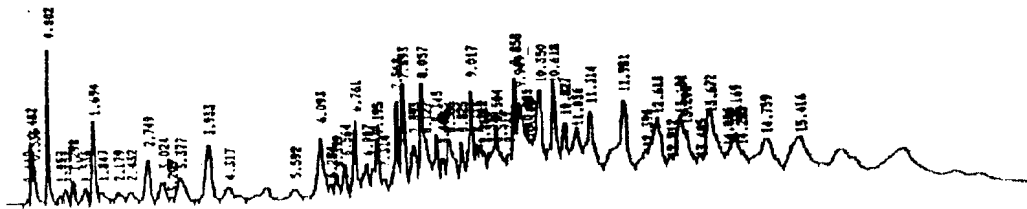
H-ZSM-5 400 °C



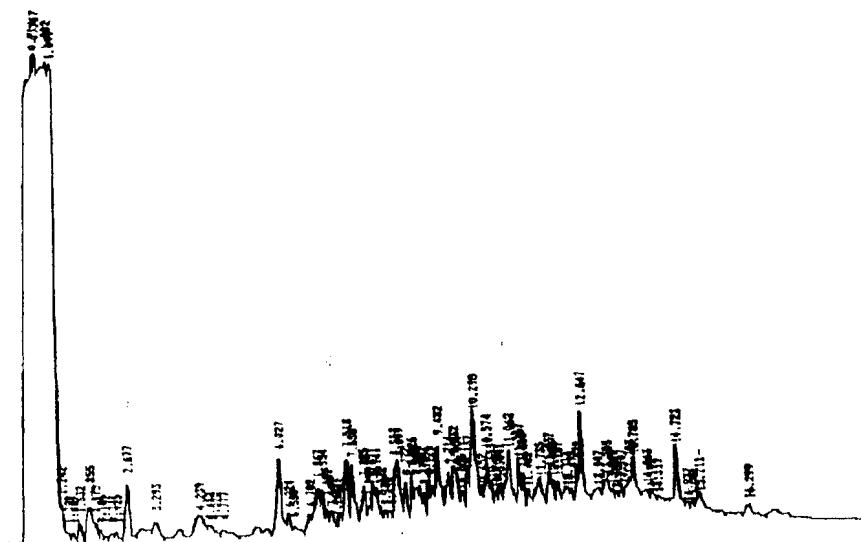
USY 400 °C



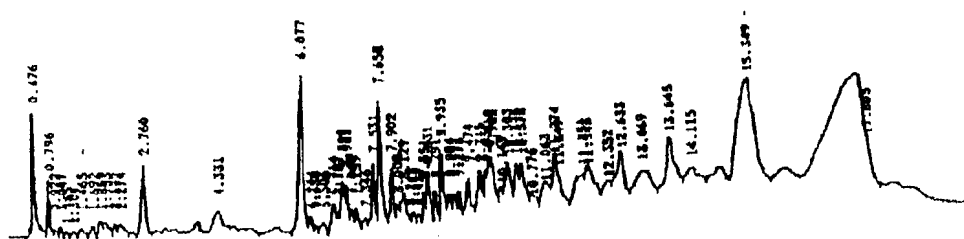
H-MOR 400 °C



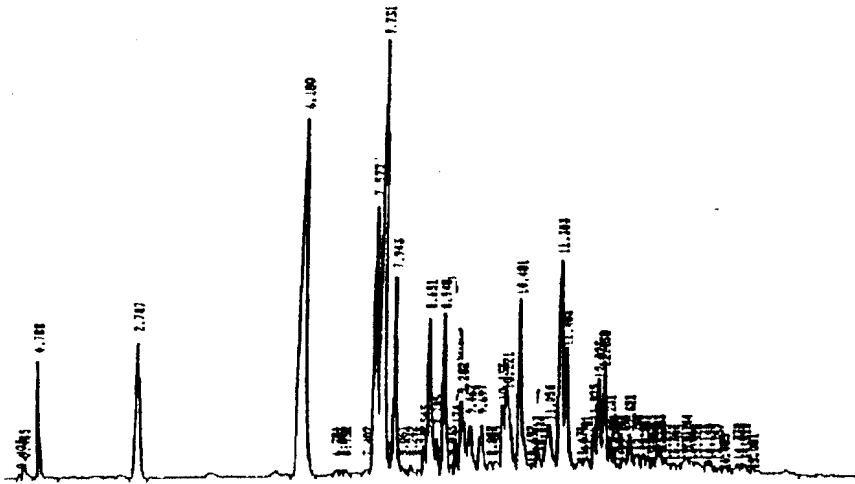
Silicalita 500 °C



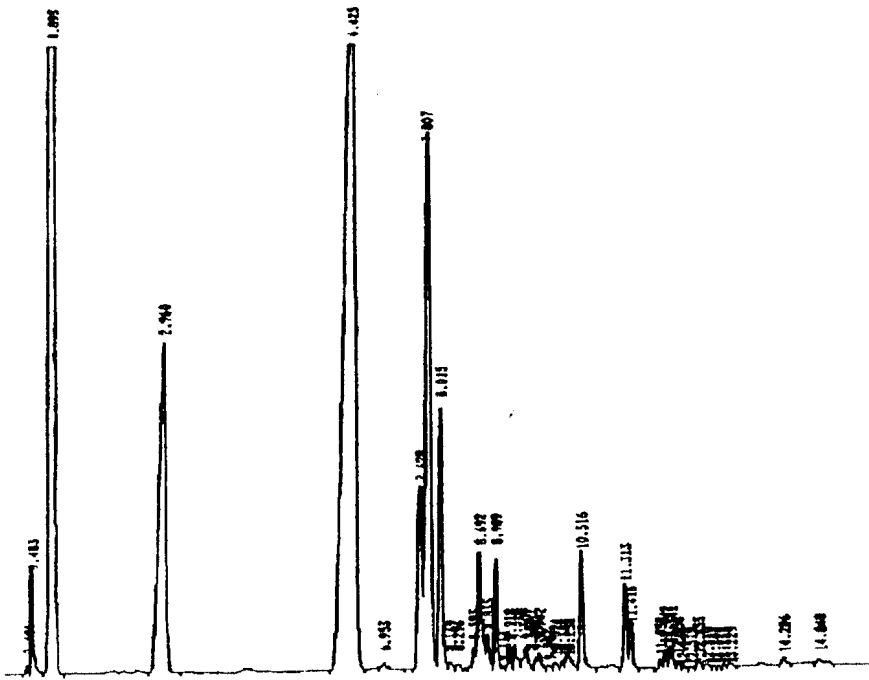
H-SAA 500 °C



H-MOR 500 °C



H-ZSM-5 500 °C



USY 500 °C

ANEXO D

Tabelas dos resultados de integração da análise deCG-EM

H-SAA	Peak#	Ret Time	Type	Width	Area
C ₇	1	3.559	VV	0.145	14512143
	2	4.068	PV	0.189	14243288
	3	5.083	VV	0.091	10136552
	4	5.213	VV	0.087	14318277
	5	5.605	PV	0.103	15427027
	6	5.711	VV	0.075	9474199
	7	6.547	VV	0.075	6713156
	8	6.662	VV	0.056	9775735
	9	6.805	VV	0.064	13093218
	10	7.116	VV	0.061	15513508
	11	7.336	VV	0.061	16985379
	12	7.416	VV	0.058	9000374
	13	7.523	VV	0.059	6628424
	14	7.661	VV	0.054	5614342
	15	7.823	PV	0.084	7014994
	16	8.056	VV	0.066	15519857
	17	8.210	VV	0.055	5232452
	18	8.386	VV	0.097	32097309
	19	8.799	VV	0.072	10695292
	20	8.937	VV	0.081	21452106
	21	9.059	VV	0.053	14373547
	22	9.142	VV	0.043	6655068
	23	9.358	VV	0.045	4368099
	24	9.686	VV	0.051	6913685
	25	9.736	VV	0.045	6045469
	26	9.839	VV	0.062	9770951
	27	9.922	VV	0.053	16647578
	28	10.012	VV	0.049	23993732
	29	10.116	VV	0.048	6874297
	30	10.159	VV	0.045	8019142
	31	10.389	VV	0.047	4577232
	32	10.487	VV	0.071	17947588
	33	10.605	VV	0.058	14315544
	34	11.209	VV	0.063	8730589
	35	11.430	VV	0.073	10564157
	36	11.549	VV	0.054	9484148
	37	11.664	VV	0.065	9786690
C ₁₂	38	11.901	VV	0.082	12840203
	39	12.072	VV	0.075	17886522
	40	13.008	BV	0.042	4765094
	41	13.341	PV	0.056	5318226
	42	13.445	VV	0.030	1723658
	43	14.588	VV	0.050	4154837
	44	14.649	VV	0.043	5341880
	45	14.759	VB	0.046	26621010
	46	16.919	PV	0.051	2938060
	47	16.981	VB	0.055	4282866
	48	17.150	BV	0.035	6290599
	49	19.374	VV	0.044	13174967
50	22.798	BV	0.114	21268132	

H-MOR

	Peak#	Ret Time	Type	Width	Area
C ₇	1	3.546	BB	0.132	29917652
	2	4.068	BV	0.152	6248831
	3	5.072	PV	0.082	9558427
	4	5.211	VB	0.076	22022205
	5	5.604	BV	0.083	13790339
	6	5.710	VV	0.067	4810671
	7	6.654	VV	0.049	4129184
	8	6.796	VV	0.057	9649793
	9	7.104	PV	0.059	4199578
	10	7.332	VV	0.057	12827017
	11	7.410	VV	0.043	3321336
	12	7.821	PV	0.053	3774035
	13	8.047	VV	0.057	6673359
	14	8.376	VV	0.059	8636292
	15	8.916	VV	0.079	14562093
	16	9.135	VV	0.046	6946474
	17	9.729	VV	0.059	6390924
	18	9.915	VV	0.063	9545209
	19	10.002	VV	0.048	8944088
	20	10.100	VB	0.057	4878239
	21	10.459	VV	0.071	16061936
	22	10.596	VV	0.063	7347811
	23	11.538	VV	0.054	4398268
	24	11.664	PV	0.060	5832155
	25	11.947	VV	0.066	6548810
	26	12.105	VV	0.067	19846059
C ₁₂	27	12.350	BV	0.043	4836225
	28	13.000	BV	0.045	3149578
	29	13.337	VV	0.043	7065340
	30	13.442	VV	0.054	9445721
	31	13.640	VV	0.047	5119653
	32	13.846	PV	0.061	5401145
	33	14.114	BV	0.041	3222204
	34	14.576	VV	0.059	7241387
	35	14.646	VV	0.040	4203967
	36	14.751	VV	0.043	20022702
	37	15.439	PV	0.042	3670509
	38	15.686	VV	0.081	14325145
	39	15.889	VV	0.038	5186411
	40	16.836	VV	0.043	9805616
	41	16.917	VV	0.051	18072050
	42	16.974	VV	0.048	11406544
	43	17.148	VV	0.043	9529934
	44	17.799	PV	0.037	2371524
	45	17.948	PV	0.036	2468470
	46	18.463	BV	0.042	3439846
	47	19.366	BB	0.040	7021655
	48	21.095	BV	0.054	8022022
	49	21.167	VV	0.053	10121845

USY

1.

Peak#	Ret Time	Type	Width	Area
C ₇ 1	3.362	BV	0.125	28158179
2	4.859	BV	0.078	14561650
3	5.002	VV	0.077	43176558
4	5.390	PV	0.069	20823714
5	6.424	VV	0.054	5401297
6	6.568	VV	0.056	20182548
7	6.675	VV	0.043	8960292
8	6.869	PV	0.058	9760846
9	7.102	VV	0.050	21513130
10	7.183	VV	0.047	3544213
11	7.577	PV	0.047	6321617
12	7.801	VV	0.055	5631189
13	8.047	VV	0.055	4440396
14	8.129	VV	0.052	6804649
15	8.170	VV	0.046	4872589
16	8.614	VV	0.050	4894711
17	8.683	VV	0.053	4644746
18	8.809	VV	0.043	5137906
19	8.896	PV	0.031	1862032
20	9.100	PV	0.034	2265856
21	9.429	PV	0.070	6060458
22	9.587	VV	0.073	6201214
23	9.657	VV	0.056	7812170
24	9.748	VV	0.045	10004912
25	9.902	VV	0.042	4786196
26	10.189	PV	0.064	16908708
27	10.307	VV	0.033	1672075
28	10.354	VV	0.035	3415592
29	10.975	BV	0.049	4174602
30	11.219	VV	0.058	6818401
31	11.347	VV	0.054	6680580
32	11.469	PV	0.054	5852381
33	11.741	VV	0.056	6229587
34	11.810	VV	0.039	5666752
35	11.872	VV	0.039	6115075
36	11.964	VV	0.063	33711278
37	12.224	VV	0.051	14968281
38	12.837	VV	0.080	22972747
39	12.913	VV	0.042	6456287
40	13.221	VV	0.048	3755349
41	13.282	VV	0.043	10029902
42	13.395	VV	0.077	21125822
43	13.587	VV	0.056	18321167
C ₁₂ 44	13.800	VV	0.078	30066223
45	14.070	VV	0.068	12539830
46	14.278	VV	0.048	5084364

2.

47	14.345	VV	0.045	5146785
48	14.562	VV	0.061	9802650
49	14.631	VV	0.044	10194356
50	14.740	VV	0.051	30791614
51	14.795	VV	0.034	5573322
52	14.935	VV	0.061	16207730
53	15.208	VV	0.046	4608954
54	15.270	VV	0.054	7632277
55	15.435	VV	0.040	3805937
56	15.504	VV	0.066	9243085
57	15.688	PV	0.075	12841914
58	15.808	VV	0.054	4488158
59	15.893	VV	0.063	9240093
60	15.974	VV	0.041	5532572
61	16.555	PV	0.056	6542235
62	16.923	VV	0.046	7308251
63	16.991	VV	0.048	8327457
64	17.163	PV	0.035	6878672
65	19.233	VV	0.049	3928524
66	19.394	VV	0.044	14678181

=====

H-ZSM-5

1.

Peak#	Ret Time	Type	Width	Area
C7 1	2.627	PH	0.181	162367446
2	4.009	VV	0.140	187129152
3	4.197	VV	0.113	184766316
4	4.507	VV	0.087	97210891
5	5.019	PV	0.058	4423916
6	5.501	VV	0.067	17964056
7	5.679	VV	0.090	71429779
8	5.777	VV	0.052	20443127
9	5.915	VV	0.074	28803332
10	6.200	VV	0.060	67950610
11	6.597	VV	0.079	25809951
12	6.770	VV	0.053	35774049
13	6.861	VV	0.042	23183242
14	7.111	VV	0.079	30131241
15	7.192	VV	0.045	21442457
16	7.245	VV	0.045	10628181
17	7.353	VV	0.043	4520318
18	7.453	VV	0.060	10652067
19	7.537	VV	0.056	23260229
20	7.613	VV	0.079	31074677
21	7.946	VV	0.081	10210135
22	8.169	VV	0.061	29991622
23	8.352	VV	0.065	7638470
24	8.458	VV	0.062	37942763
25	8.598	VV	0.086	56294060
26	8.658	VV	0.047	29367457
27	8.754	VV	0.045	23991306
28	8.829	VV	0.054	11859739
29	9.076	VV	0.078	90727954
30	9.165	VV	0.044	16245102
31	9.232	VV	0.047	17674060
32	9.308	VV	0.044	14662382
33	9.359	VV	0.039	7793101
34	9.588	VV	0.067	14060646
35	9.707	VV	0.047	22261126
36	9.886	VV	0.070	31561522
37	10.008	VV	0.067	16215624
38	10.186	VV	0.083	33046029
39	10.350	VV	0.152	111275748
40	10.573	VV	0.089	21300400
41	10.834	VV	0.139	178998013
42	11.029	VV	0.122	117840232
43	11.168	VV	0.054	22891984
44	11.243	VV	0.043	12100739
45	11.307	VV	0.055	16177629
46	11.444	VV	0.046	9139327

2.

	47	11.528	VV	0.066	20275734
	48	11.660	VV	0.088	34711028
	49	11.841	VV	0.101	47170758
	50	11.910	VV	0.083	32819712
	51	12.132	VV	0.108	83310457
	52	12.349	VV	0.121	130159072
	53	12.573	VV	0.122	147944726
	54	12.775	VV	0.090	77877378
	55	12.911	VV	0.066	42676043
	56	13.137	VV	0.102	40763508
	57	13.210	VV	0.051	28928861
	58	13.278	VV	0.056	18487980
	59	13.362	VV	0.052	25717918
	60	13.452	VV	0.071	23420844
	61	13.612	VV	0.083	75803168
	62	13.704	VV	0.042	20419108
	63	13.783	VV	0.062	27632145
C ₁₂	64	13.862	VV	0.056	42040333
	65	13.939	VV	0.049	30978853
	66	14.010	VV	0.049	14965712
	67	14.108	VV	0.059	29285941
	68	14.169	VV	0.047	28287516
	69	14.325	VV	0.098	57571353
	70	14.449	VV	0.074	36531563
	71	14.574	VV	0.058	26961457
	72	14.697	VV	0.074	45832362
	73	14.792	VV	0.071	42070026
	74	14.943	VV	0.087	45704211
	75	15.078	VV	0.101	38424877
	76	15.249	VV	0.060	20427781
	77	15.359	VV	0.094	36970533
	78	15.601	VV	0.065	19871767
	79	15.825	VV	0.117	60104139
	80	15.901	VV	0.054	25861505
	81	16.043	VV	0.096	50941992
	82	16.138	VV	0.072	35285022
	83	16.234	VV	0.052	26771021
	84	16.285	VV	0.072	25703399
	85	16.381	VV	0.047	15773566
	86	16.461	VV	0.071	23205389

3.

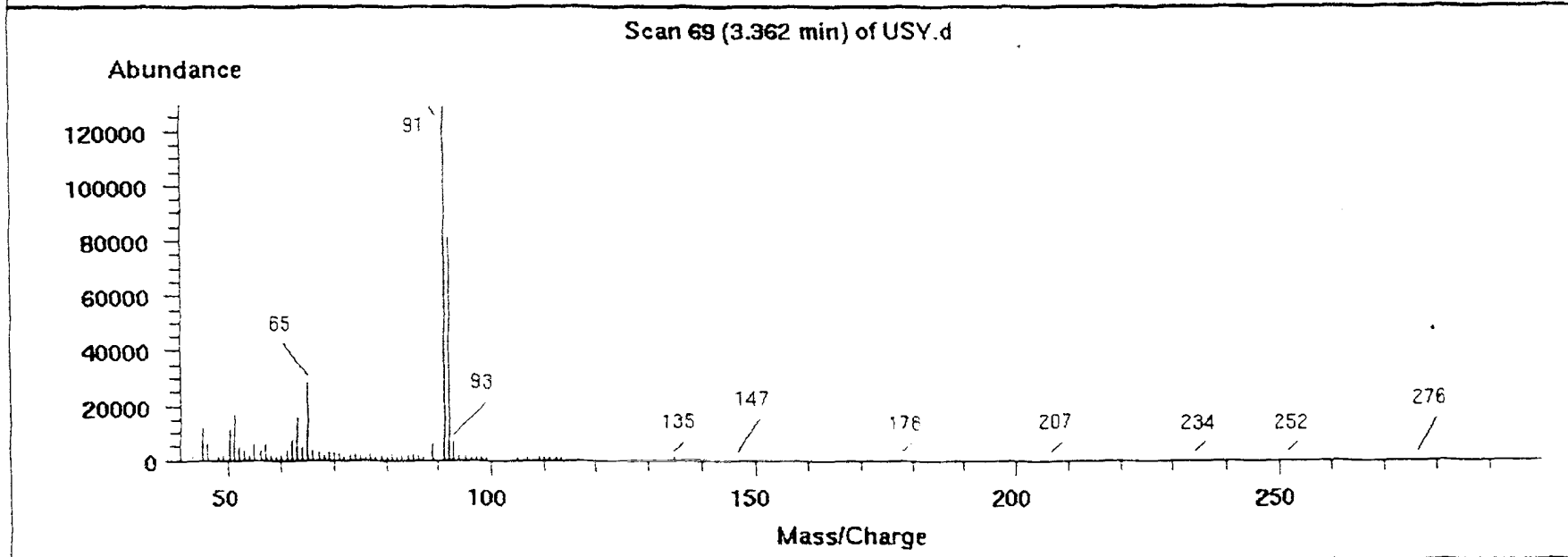
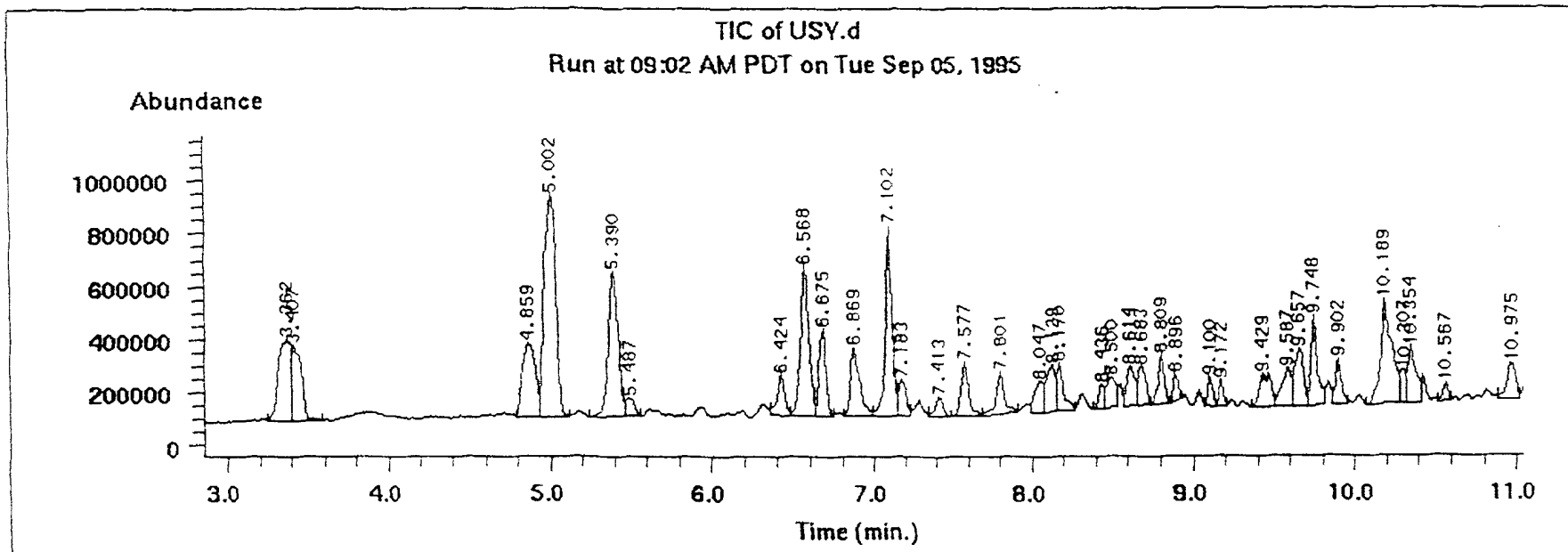
87	16.574	VV	0.053	15008595
88	16.674	VV	0.068	38883785
89	16.791	VV	0.069	36699389
90	17.920	VV	0.061	17404808
91	17.972	VV	0.043	16192757
92	18.083	VV	0.070	27386590
93	18.208	VV	0.075	31260644
94	18.569	VV	0.063	12584124
95	18.659	VV	0.069	11998314
96	18.871	VV	0.057	11757266
97	19.158	VV	0.060	12316917
98	19.281	VV	0.060	9637644
99	19.336	VV	0.044	10583799
100	19.400	VV	0.077	14553060
101	19.515	VV	0.066	11403243
102	19.984	VV	0.053	8682073
103	20.088	VV	0.069	42354915
104	20.176	VV	0.047	33632284
105	20.310	VV	0.046	4589217
106	20.425	PV	0.046	3295591
107	21.081	PV	0.043	2753390
108	21.150	VV	0.043	3158708
109	21.351	PV	0.042	2927241

=====

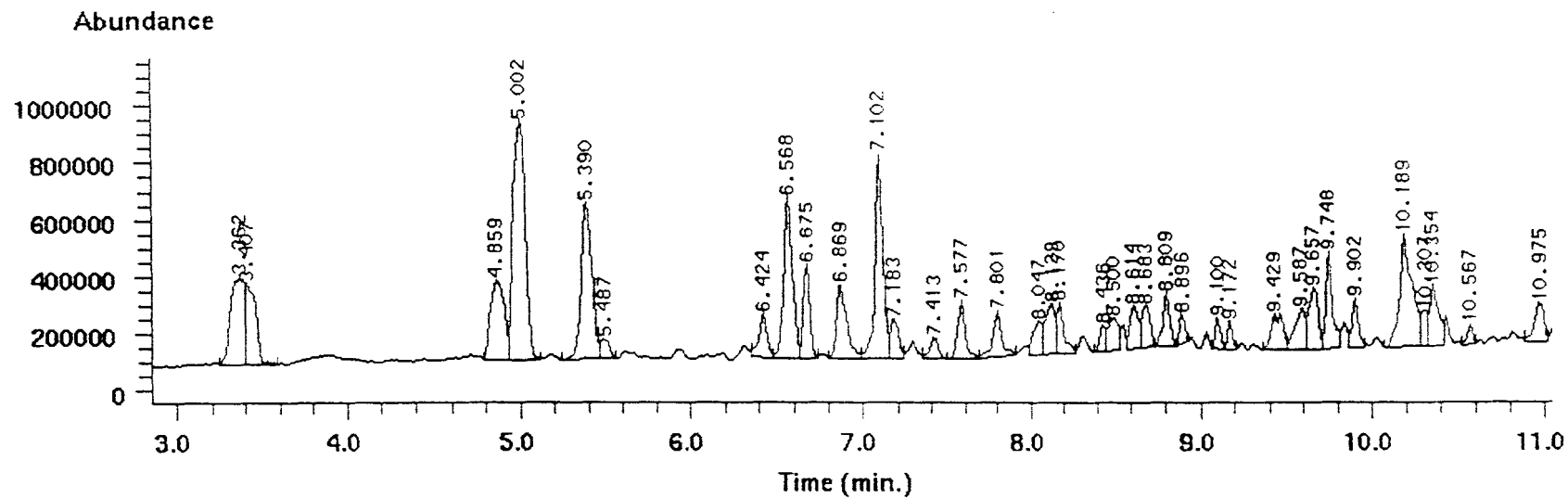
ANEXO E

Cromatogramas e Espectros de Massa da USY

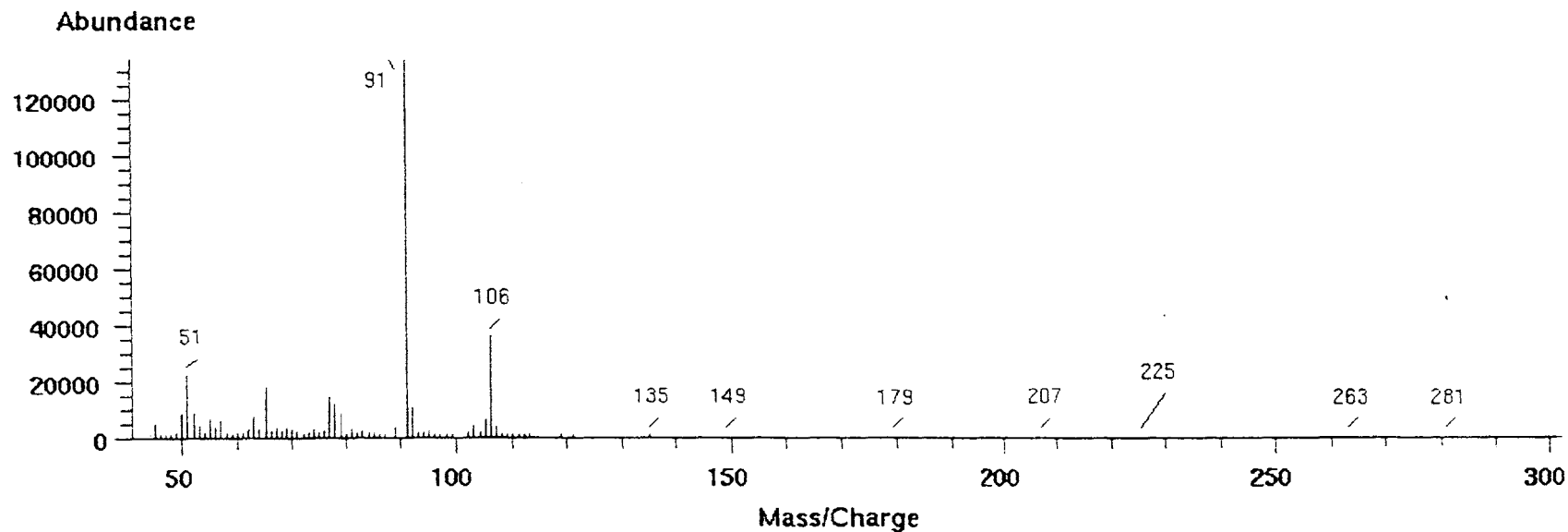
(ilustração)



TIC of USY.d
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995

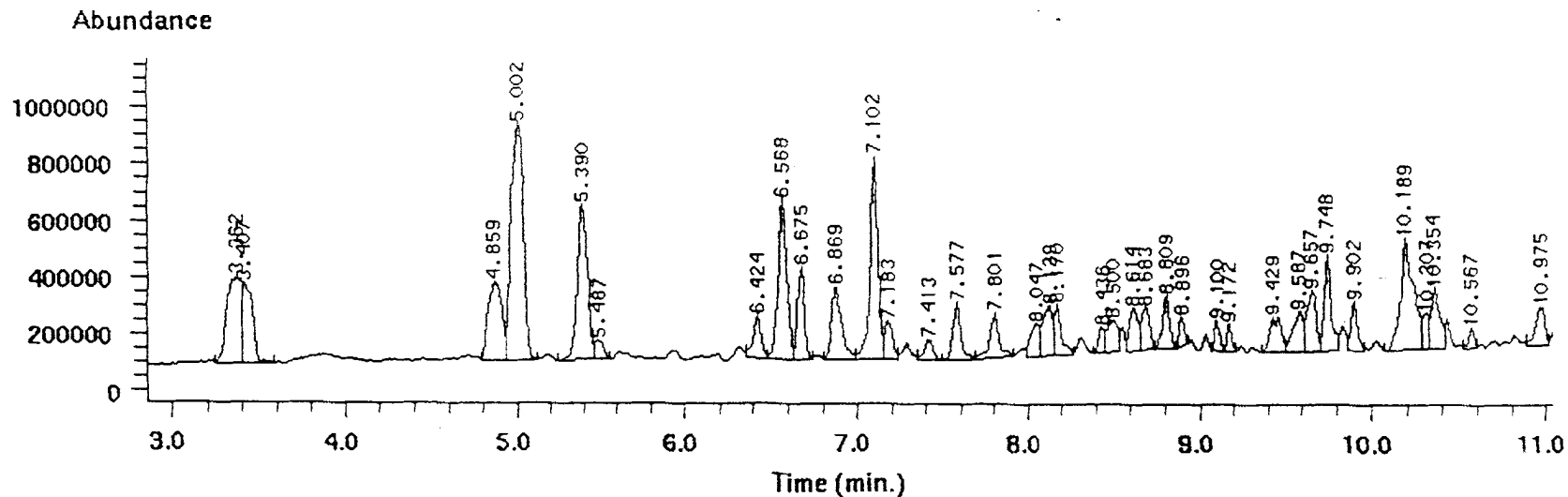


Scan 195 (4.858 min) of USY.d

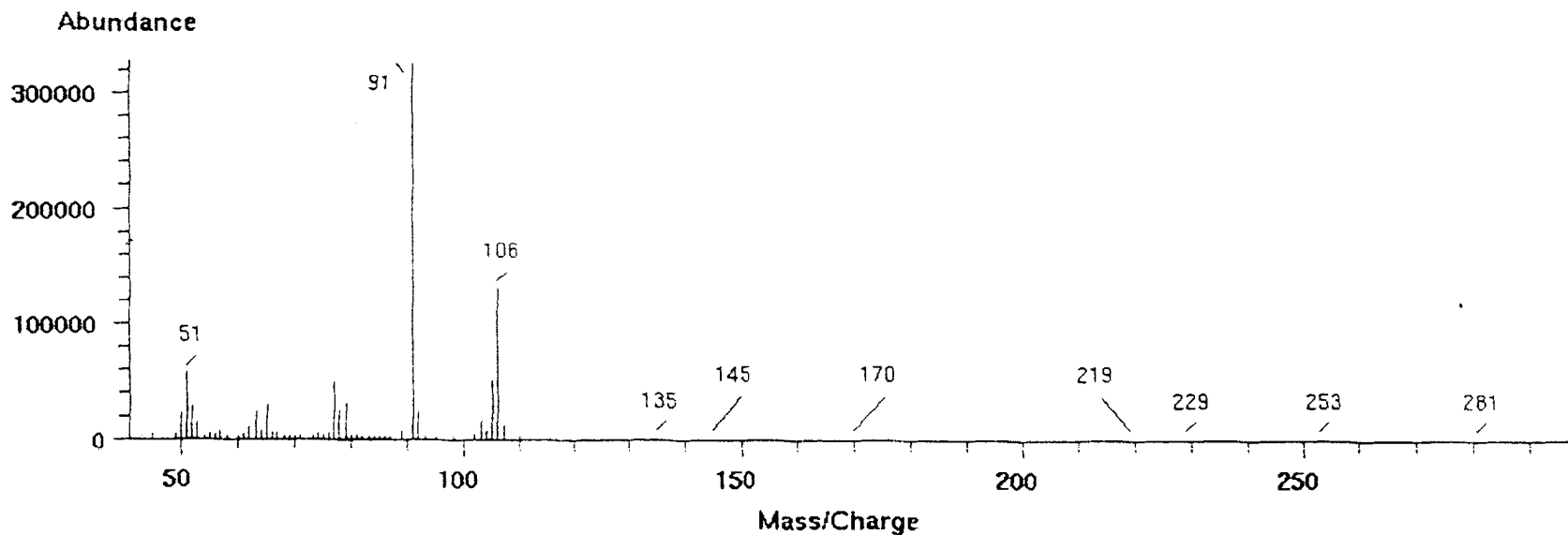


TIC of USY.d

Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995

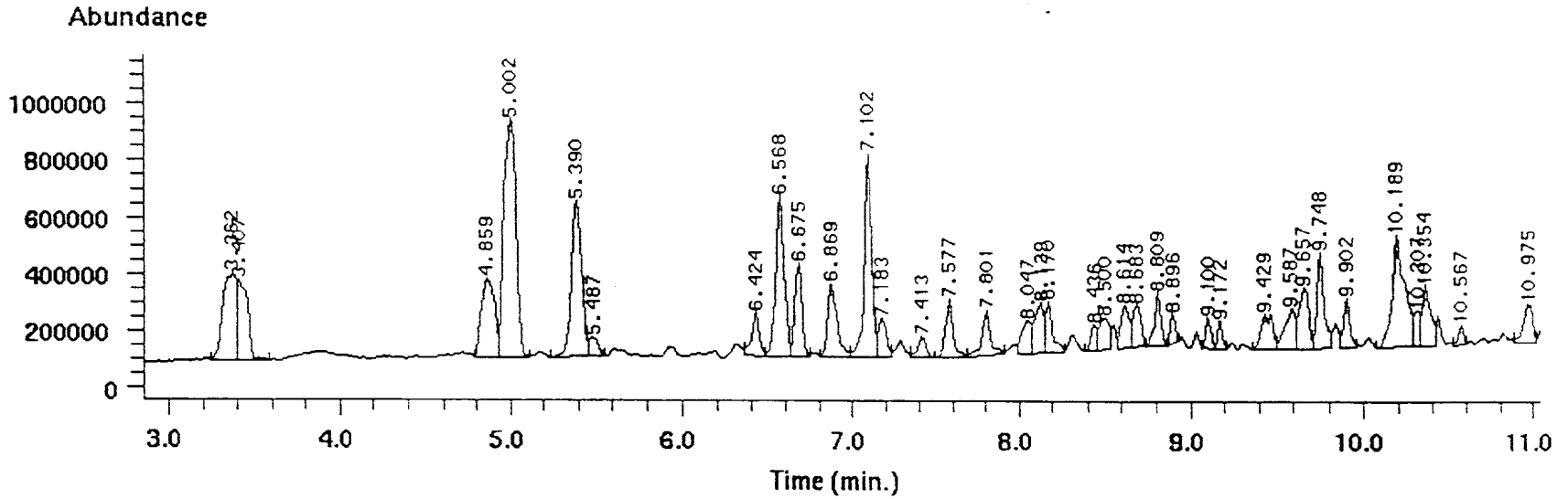


Scan 207 (5.001 min) of USY.d

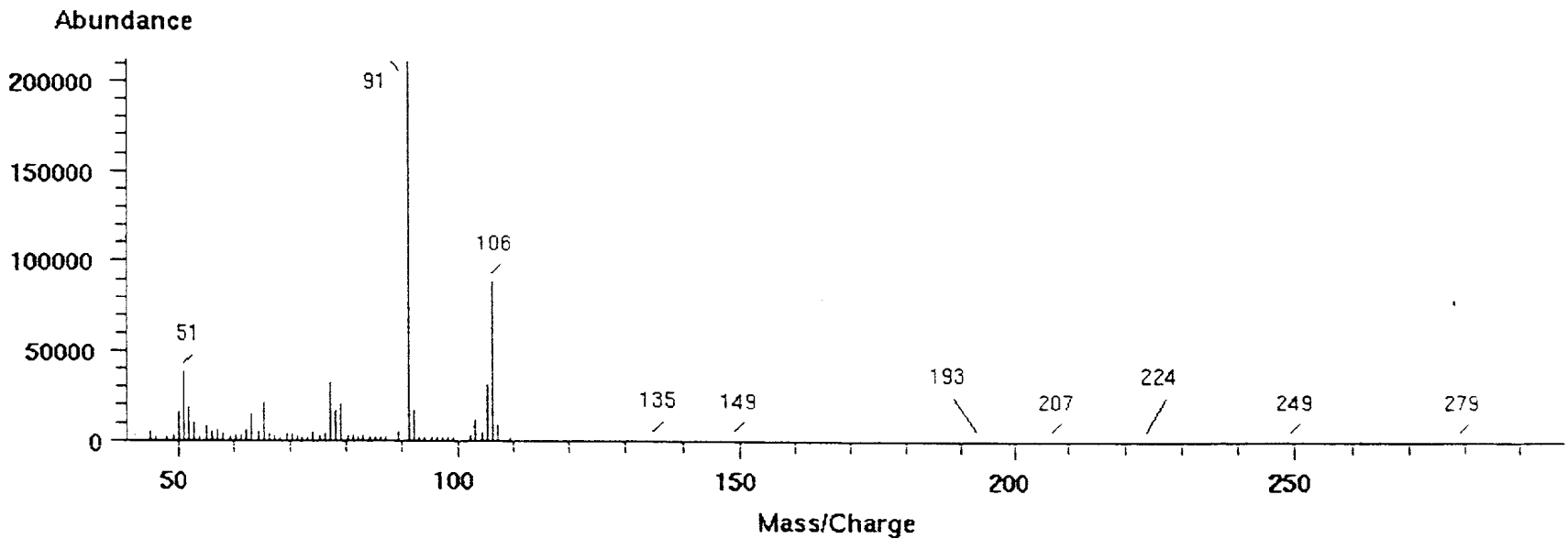


TIC of USY.d

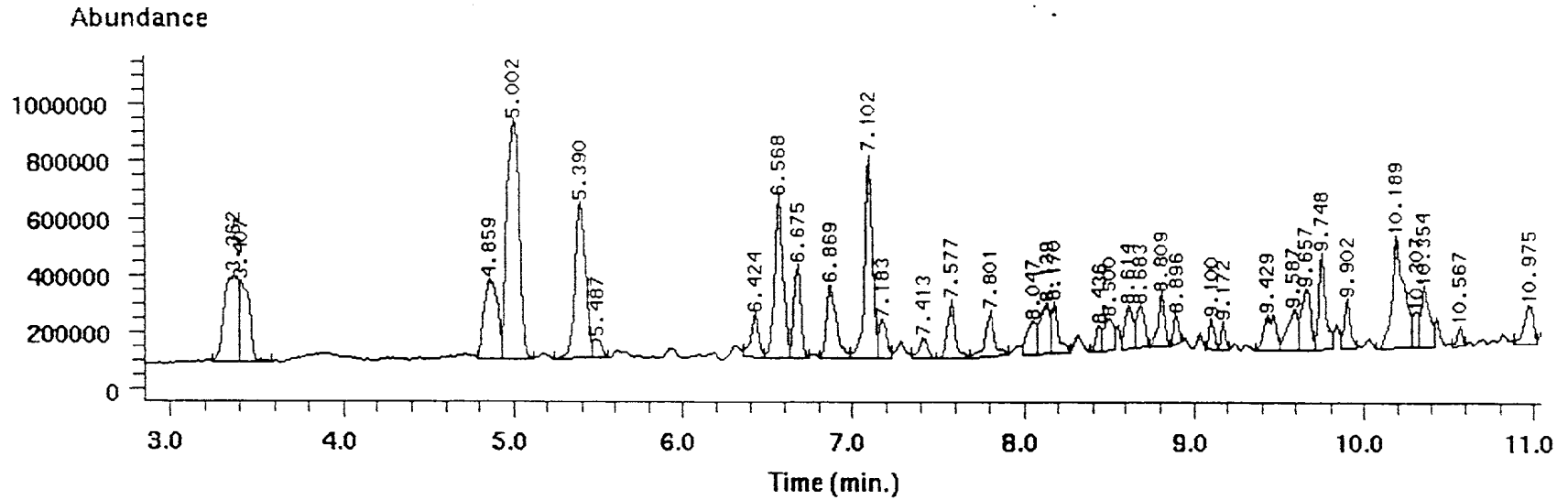
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995



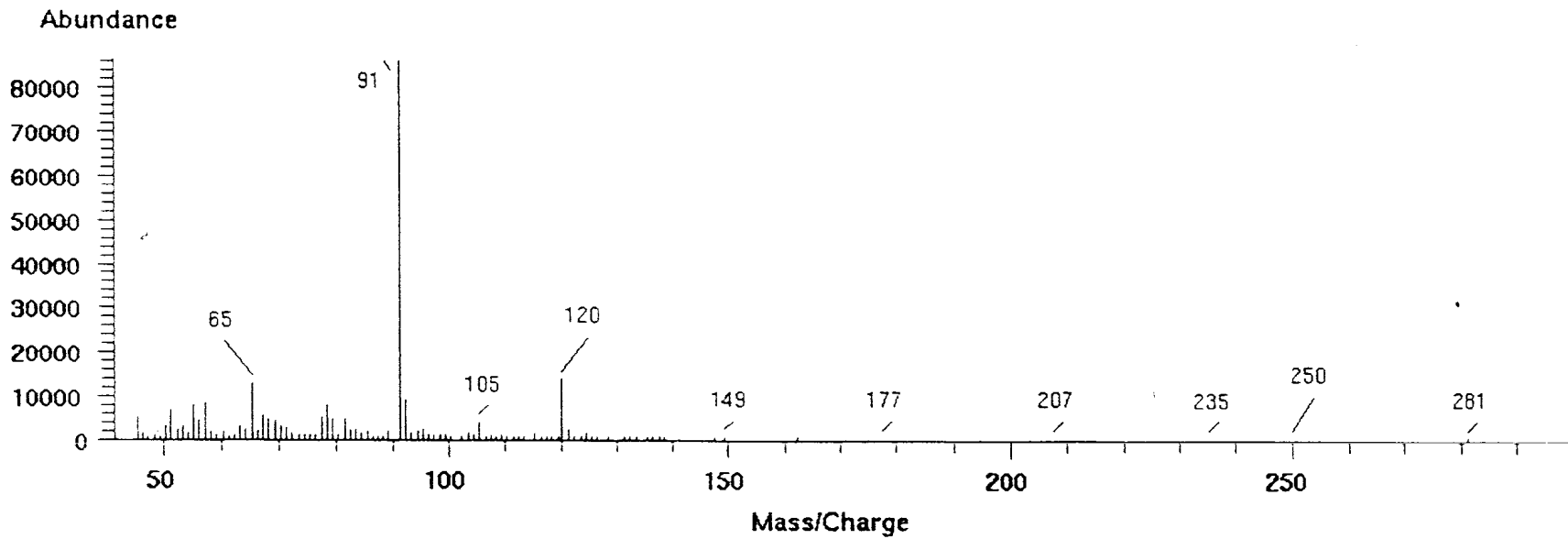
Scan 240 (5.393 min) of USY.d



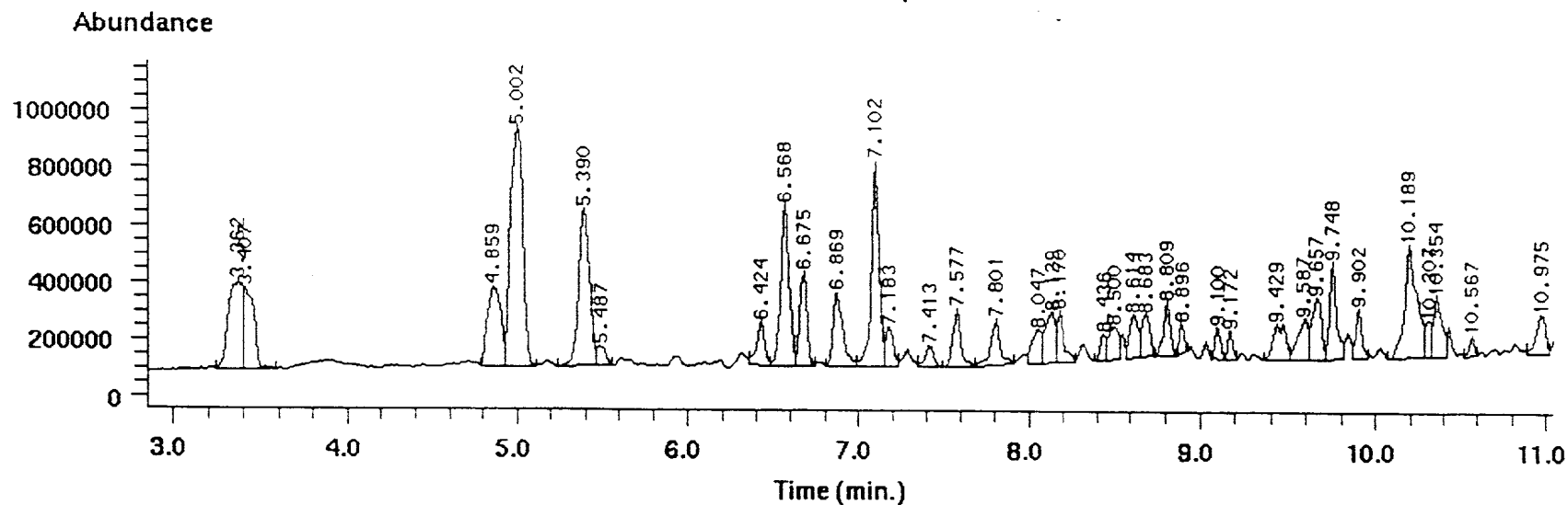
TIC of USY.d
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995



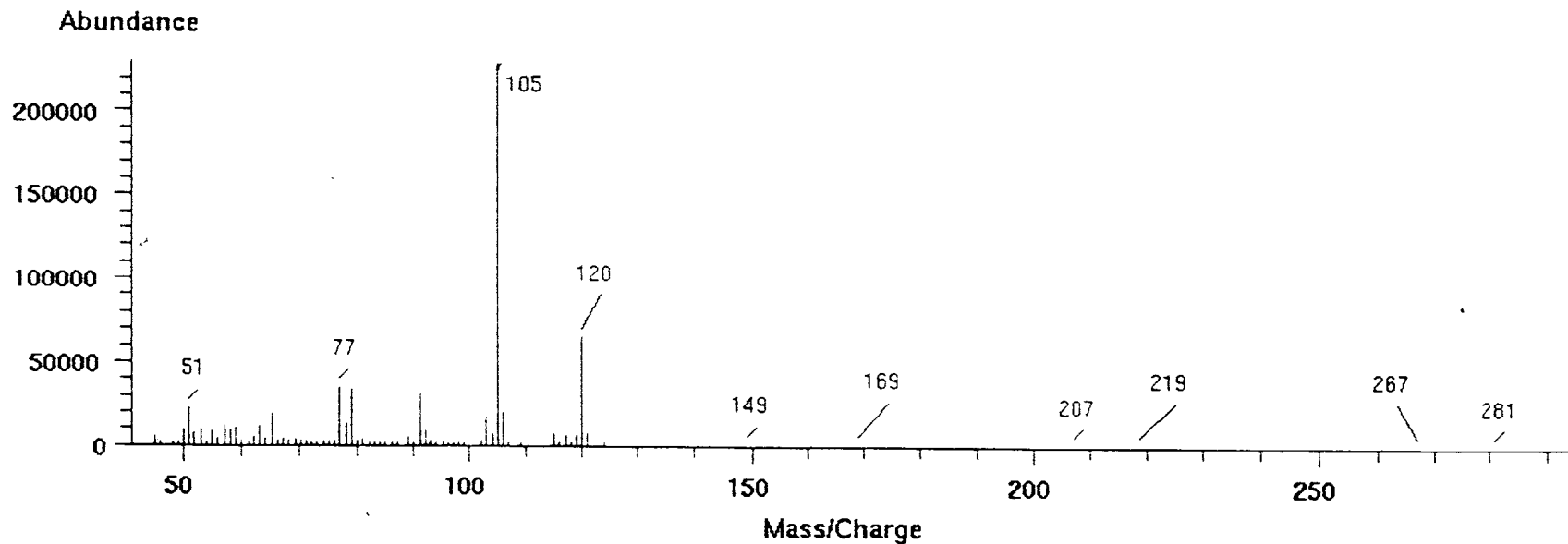
Scan 327 (6.426 min) of USY.d



TIC of USY.d
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995

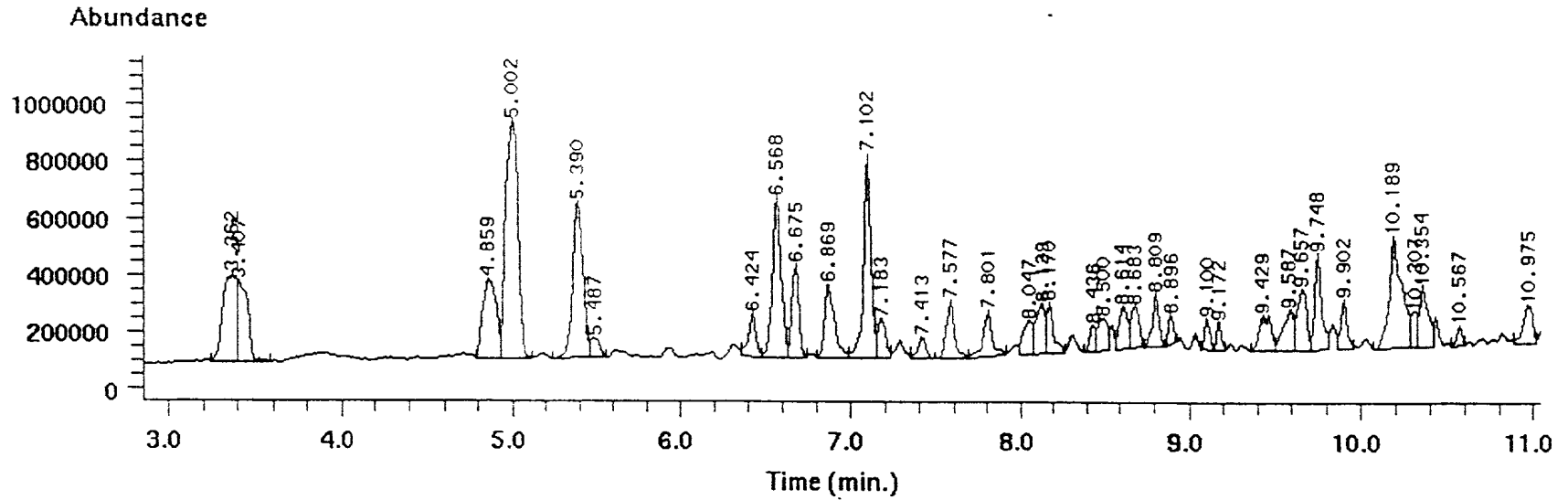


Scan 339 (6.568 min) of USY.d

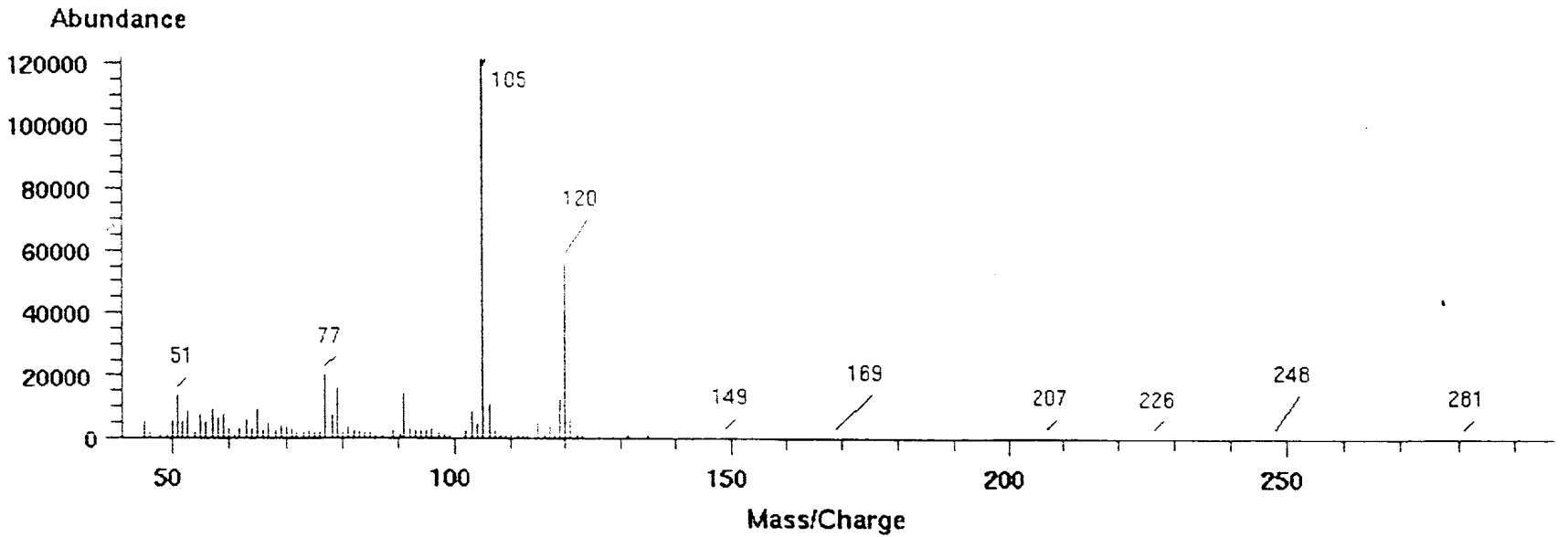


TIC of USY.d

Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995

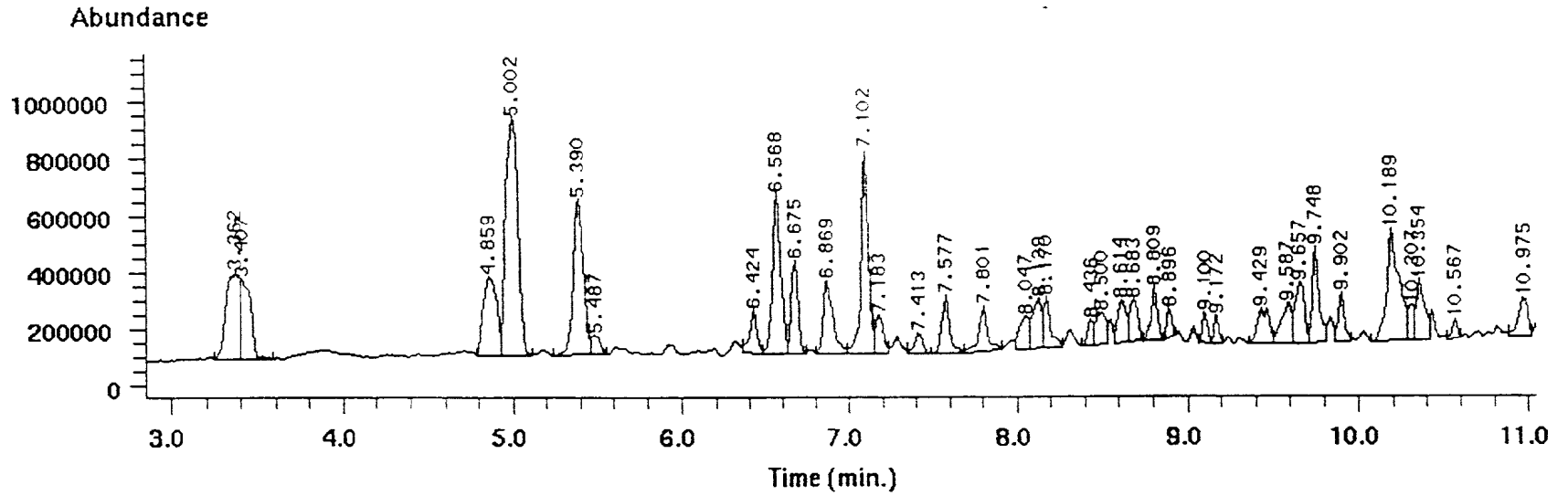


Scan 348 (6.675 min) of USY.d

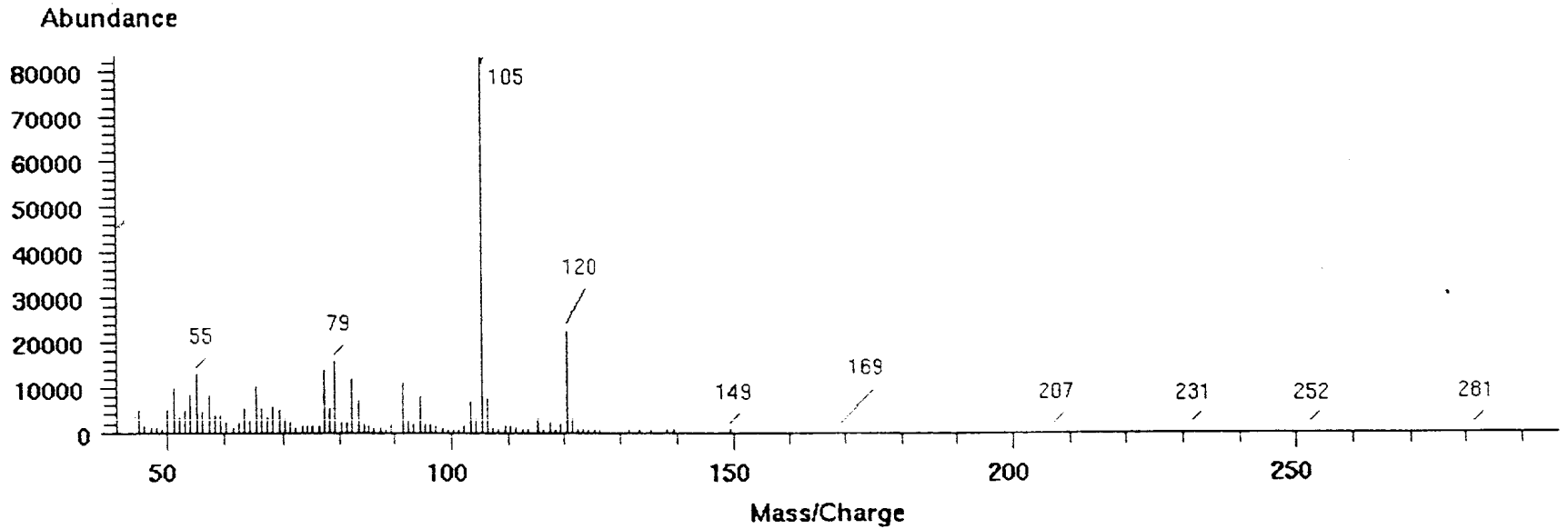


TIC of USY.d

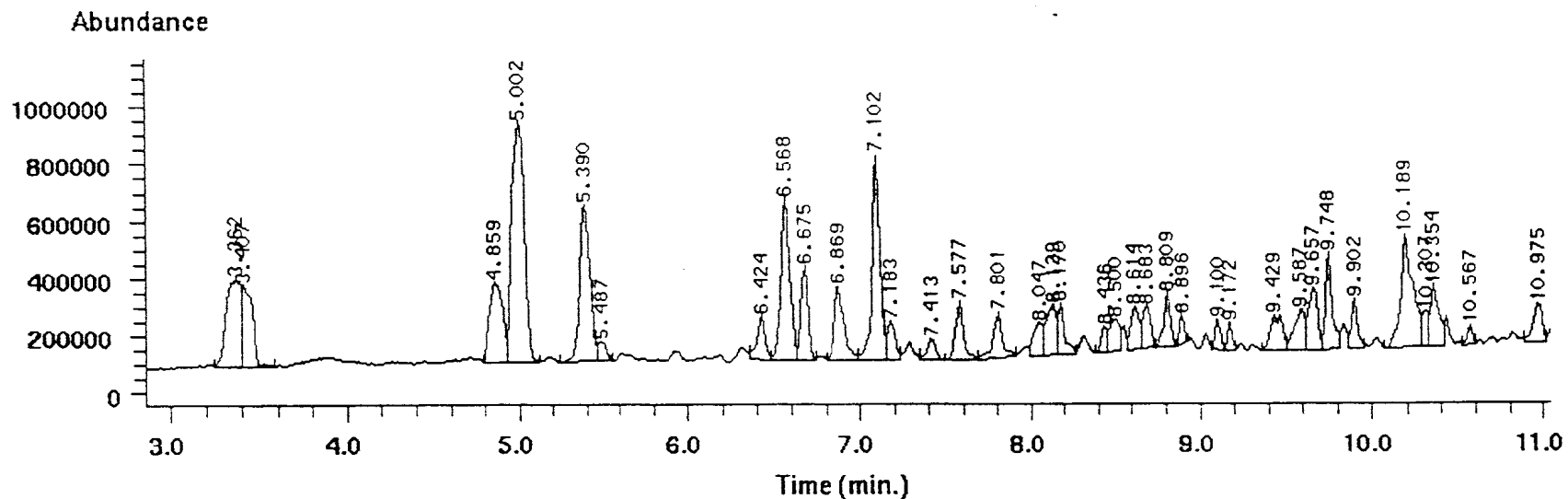
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995



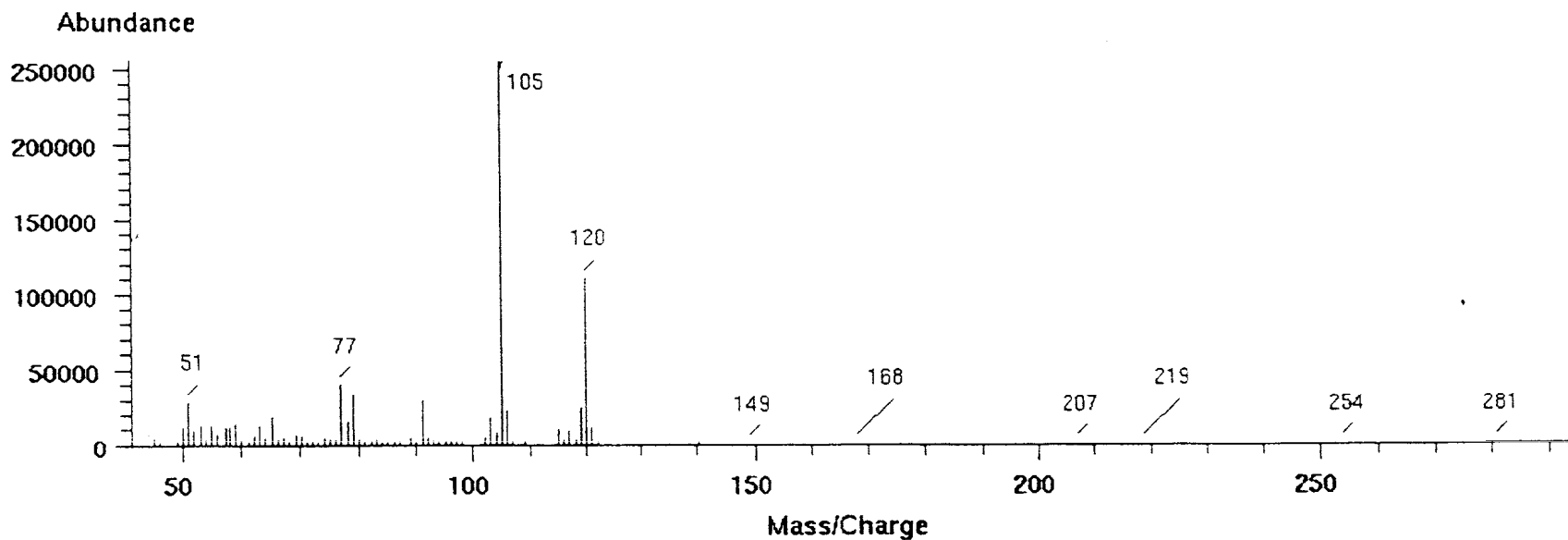
Scan 364 (6.865 min) of USY.d



TIC of USY.d
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995

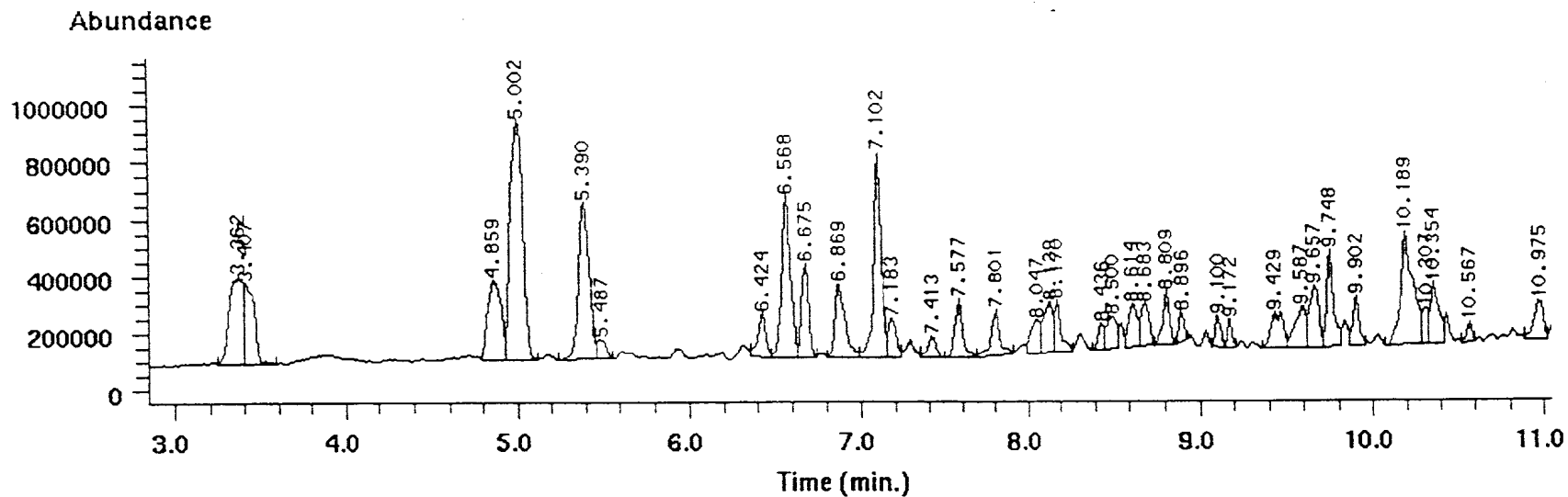


Scan 384 (7.103 min) of USY.d

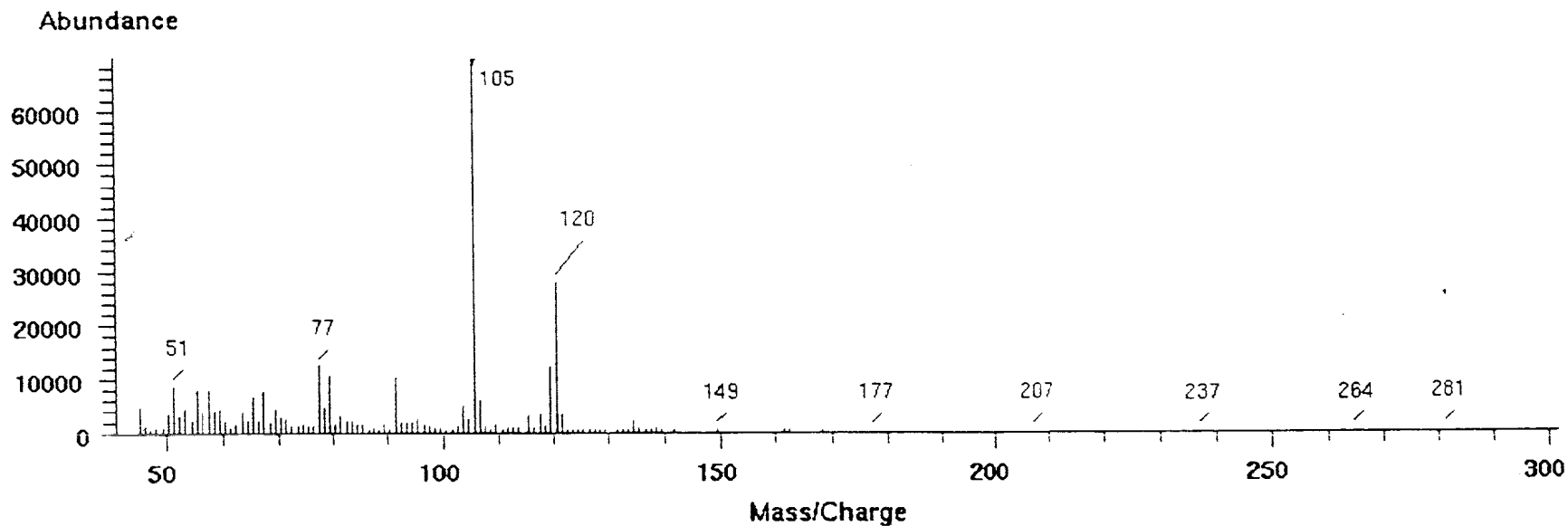


TIC of USY.d

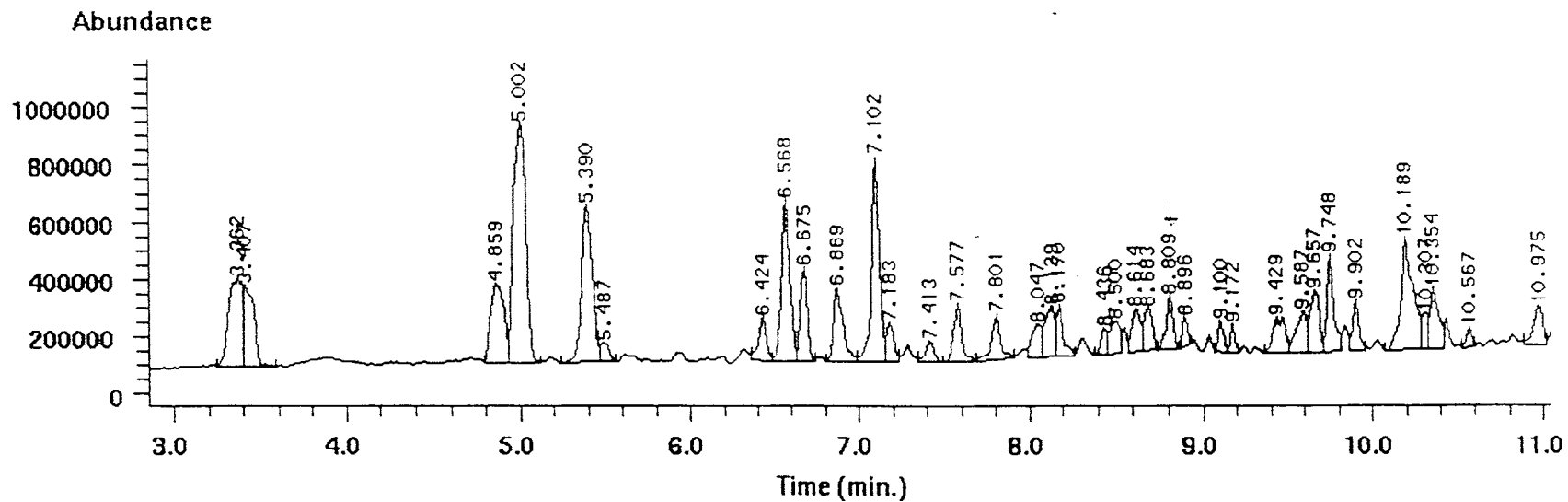
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995



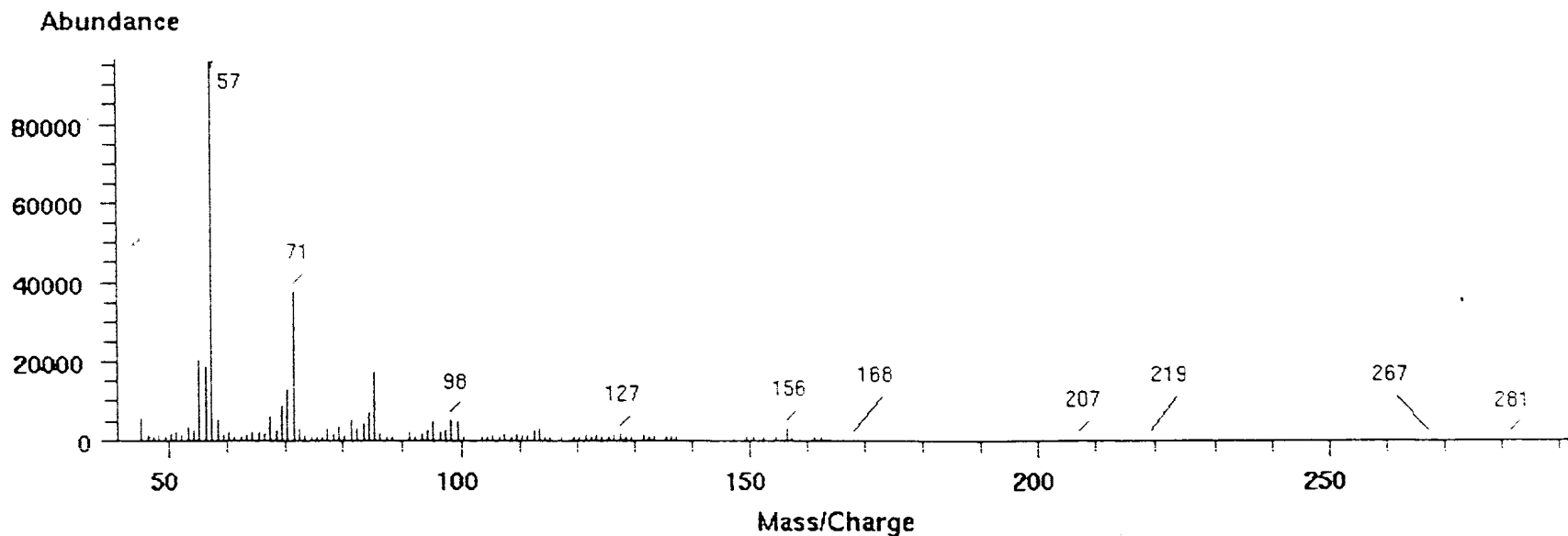
Scan 424 (7.578 min) of USY.d



TIC of USY.d
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995

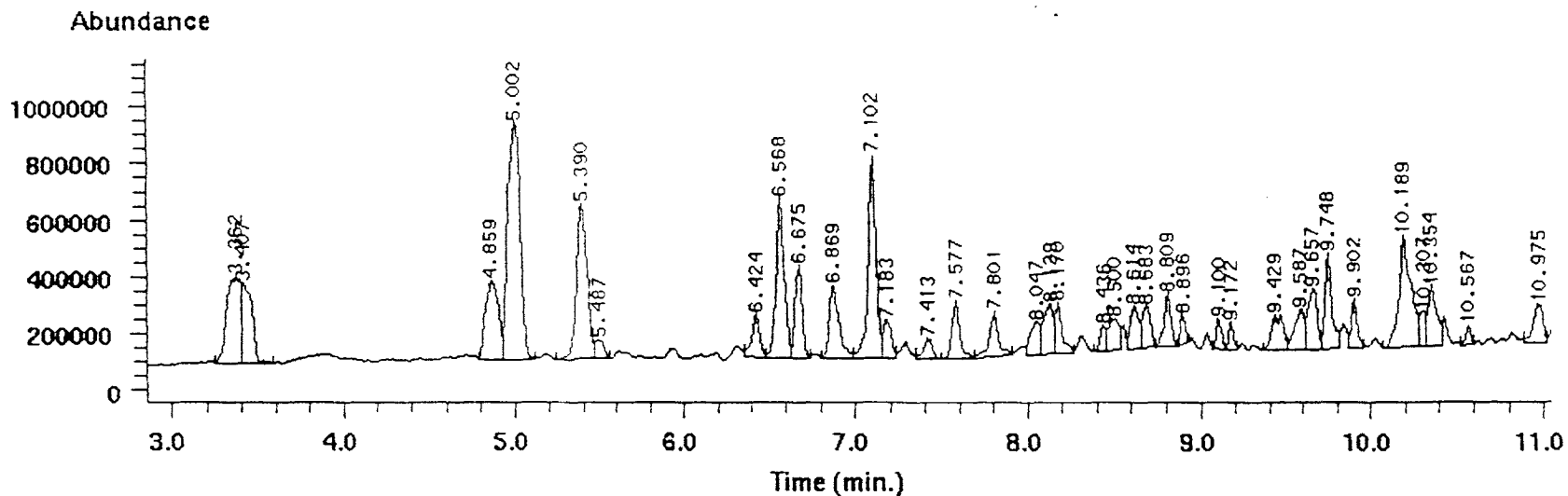


Scan 528 (8.812 min) of USY.d

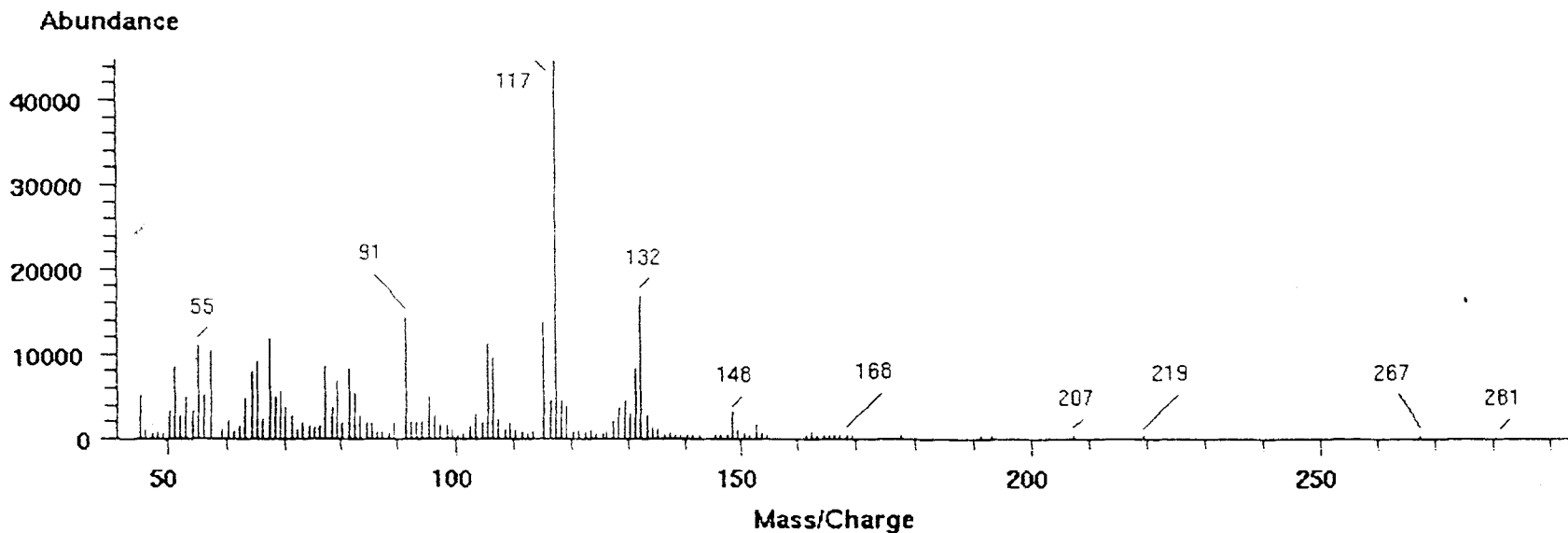


TIC of USY.d

Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995

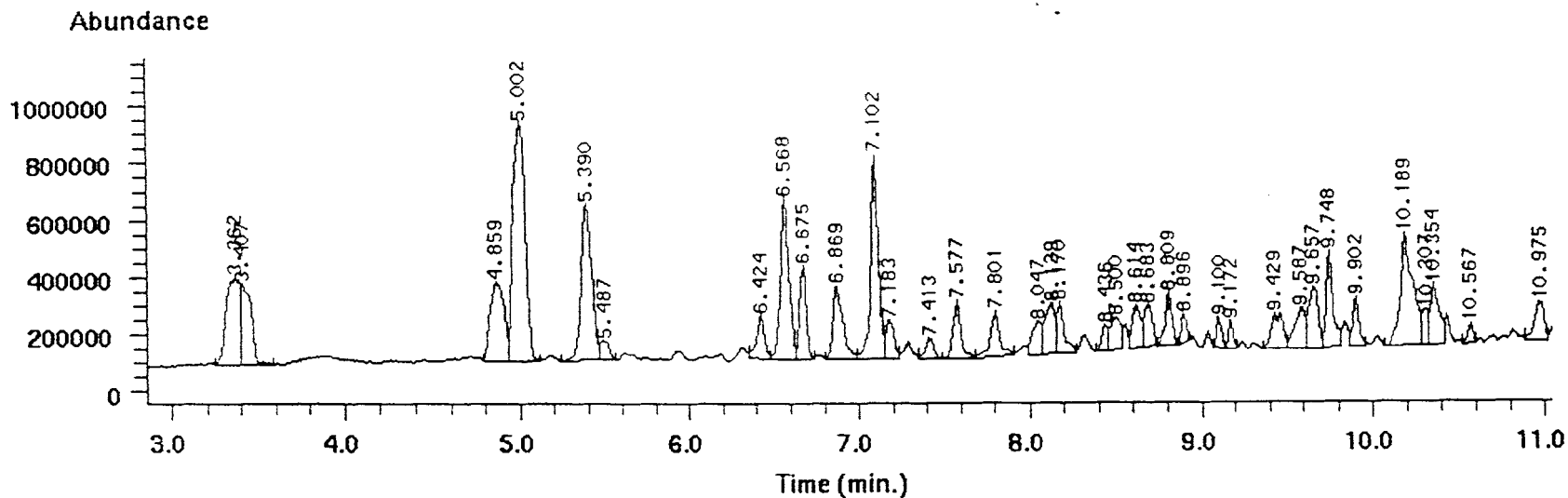


Scan 599 (9.655 min) of USY.d

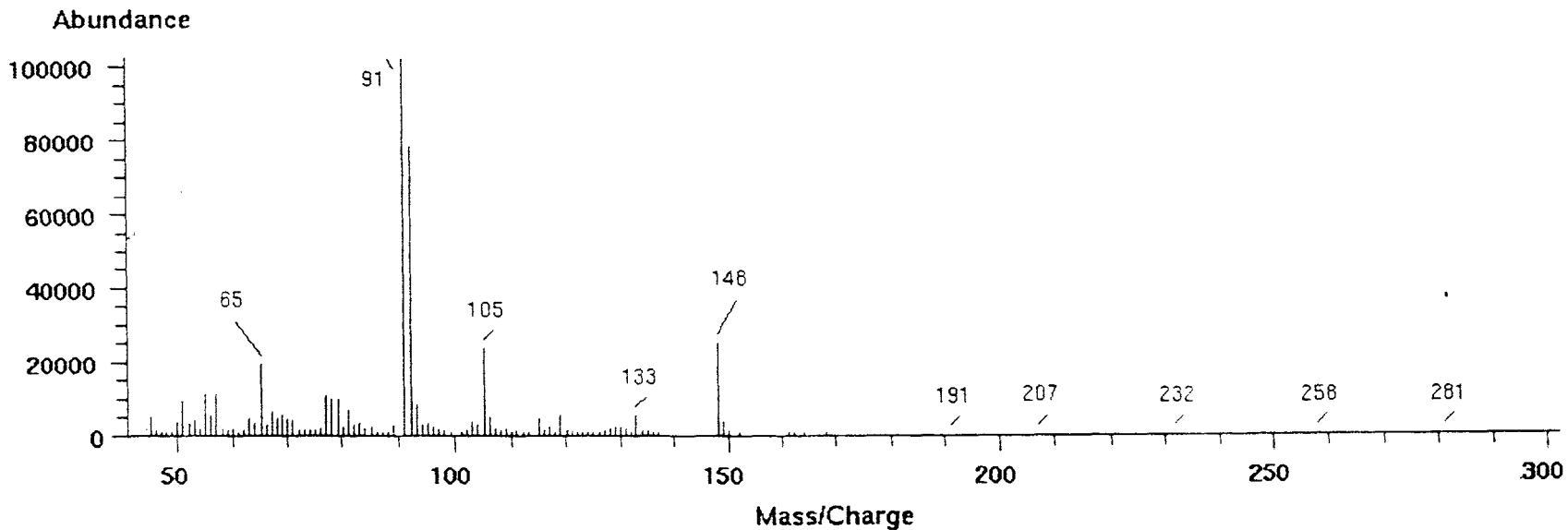


TIC of USY.d

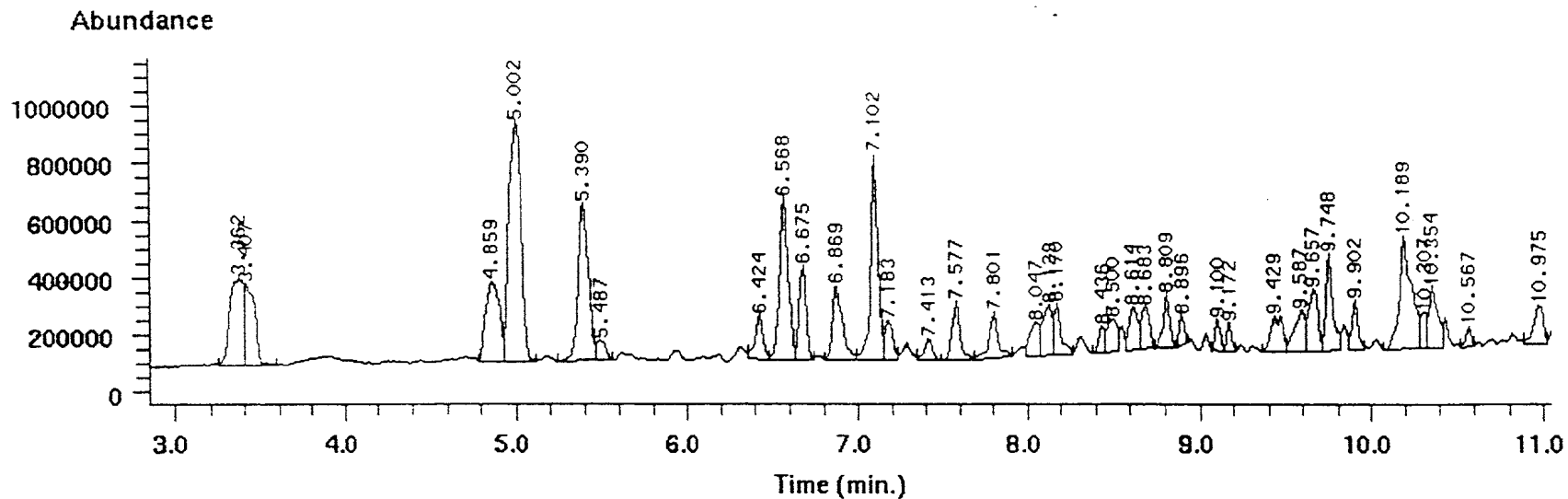
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995



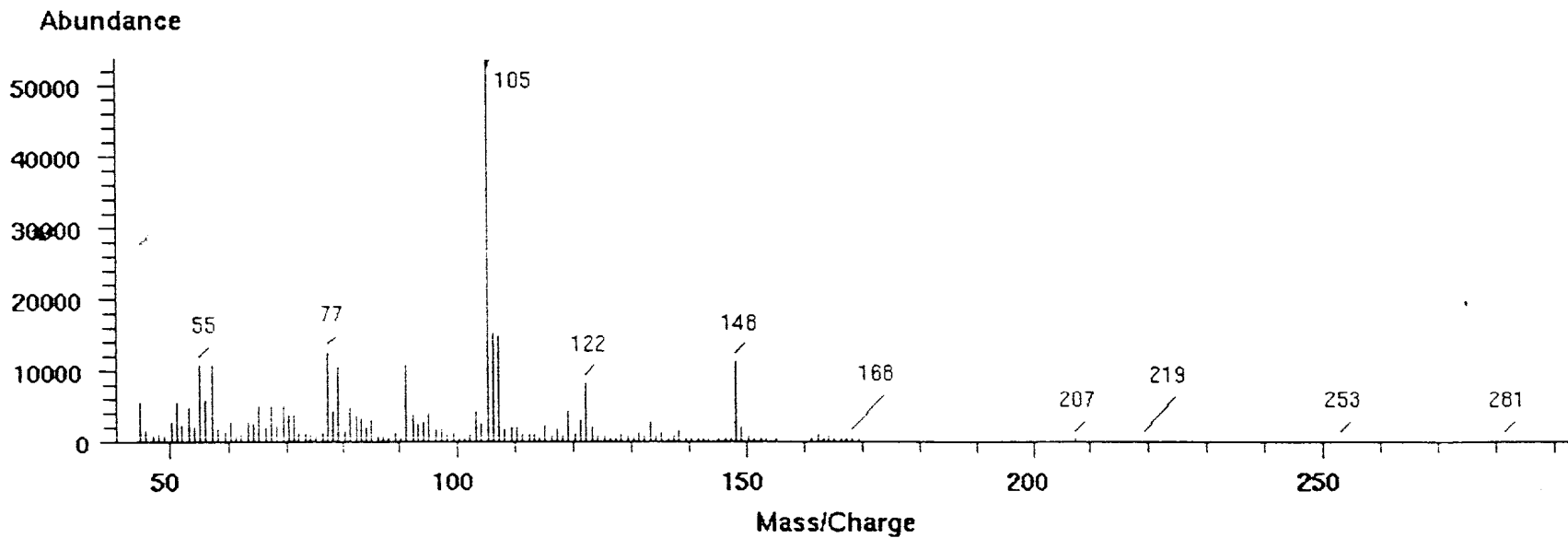
Scan 607 (9.750 min) of USY.d

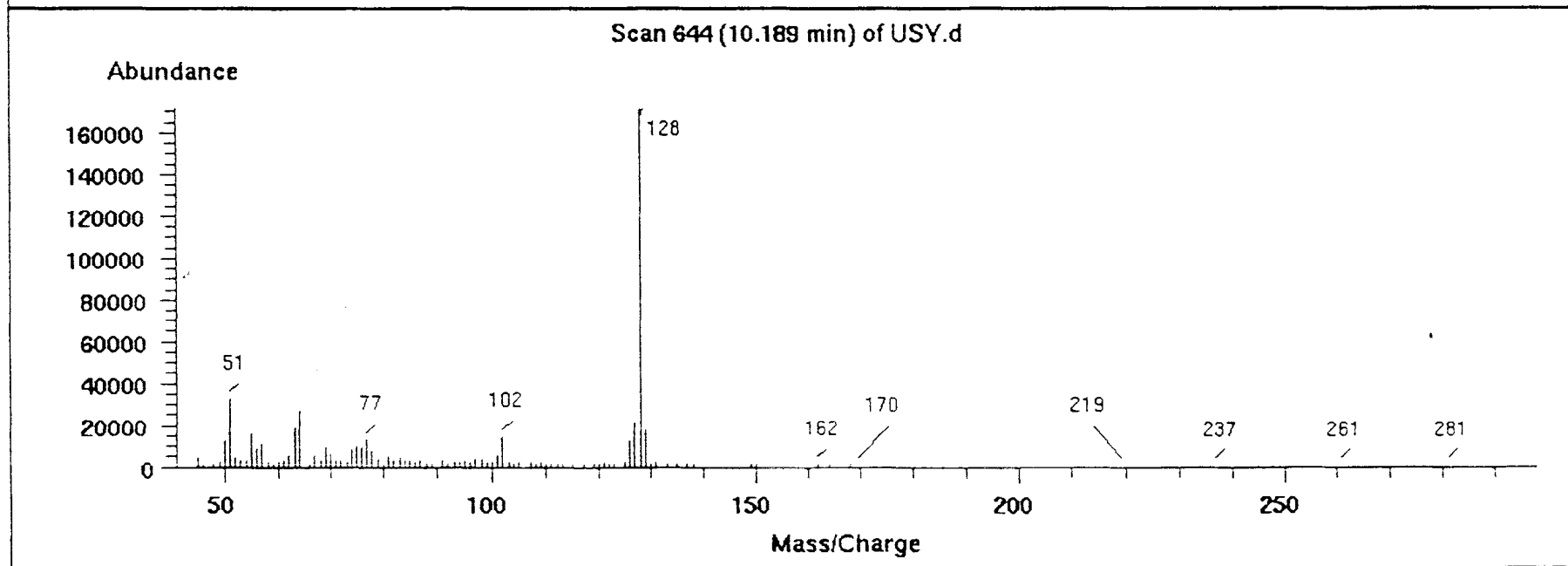
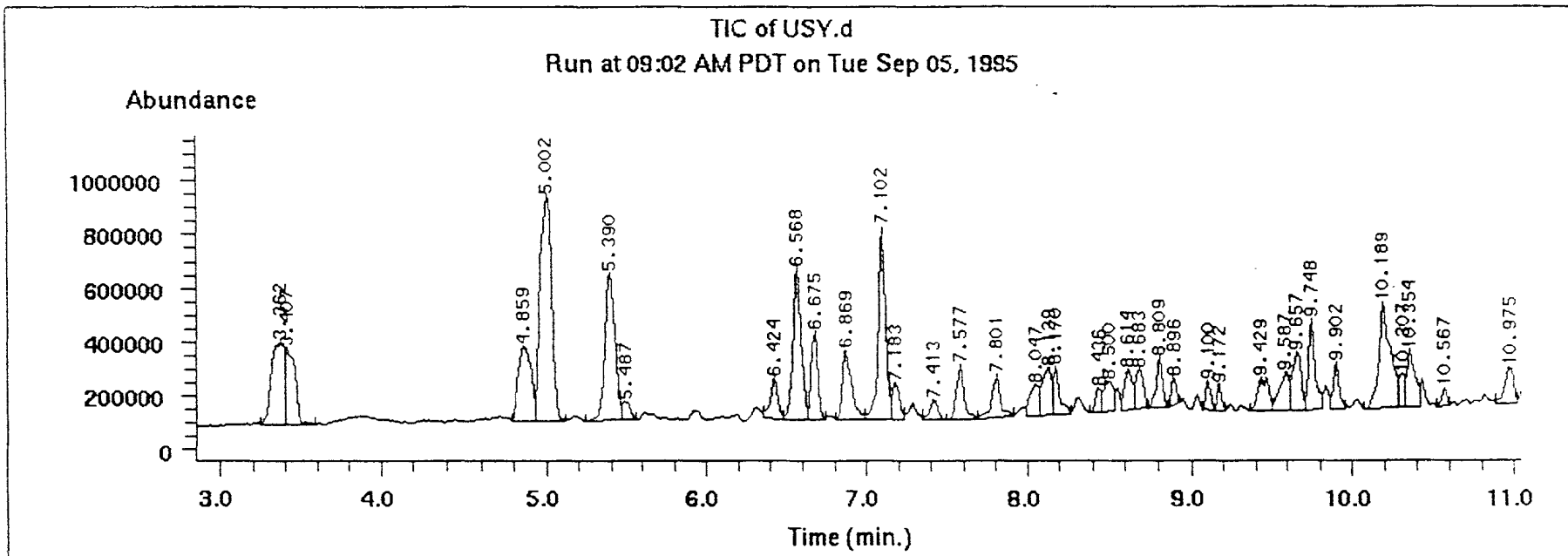


TIC of USY.d
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995

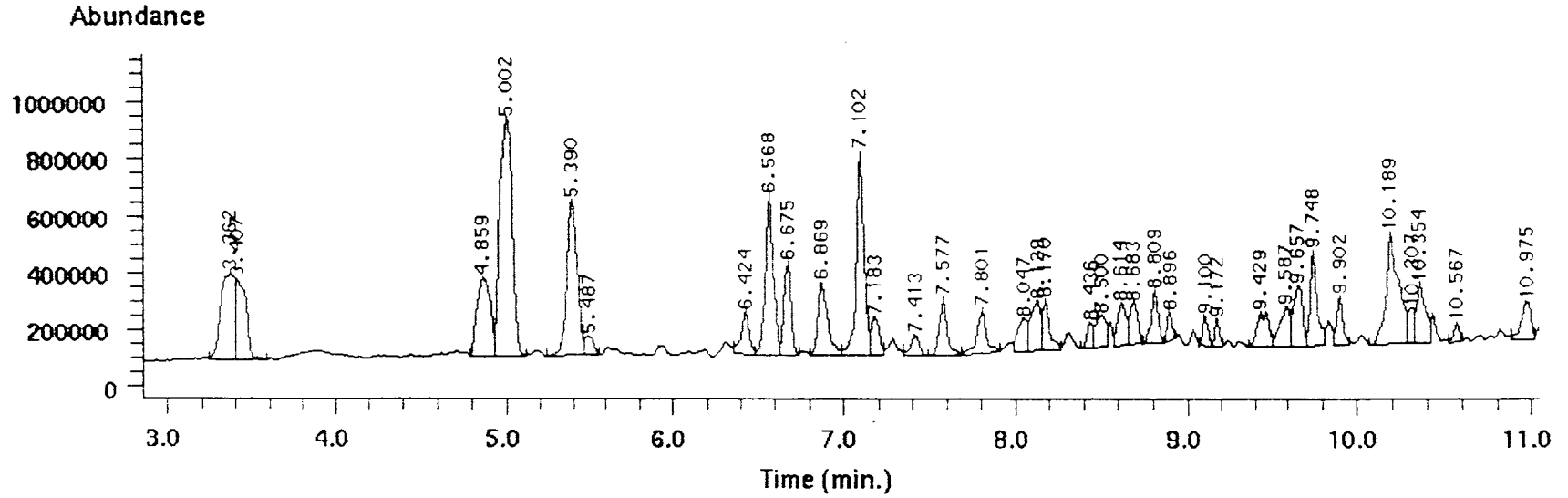


Scan 620 (9.904 min) of USY.d

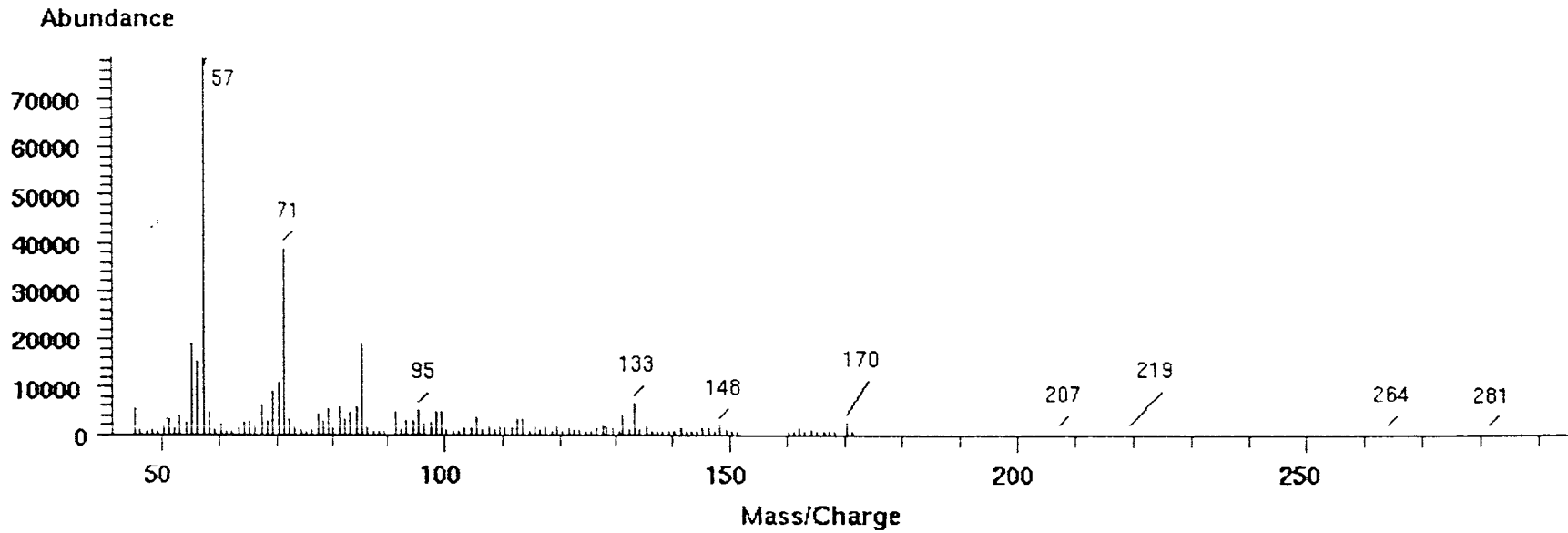


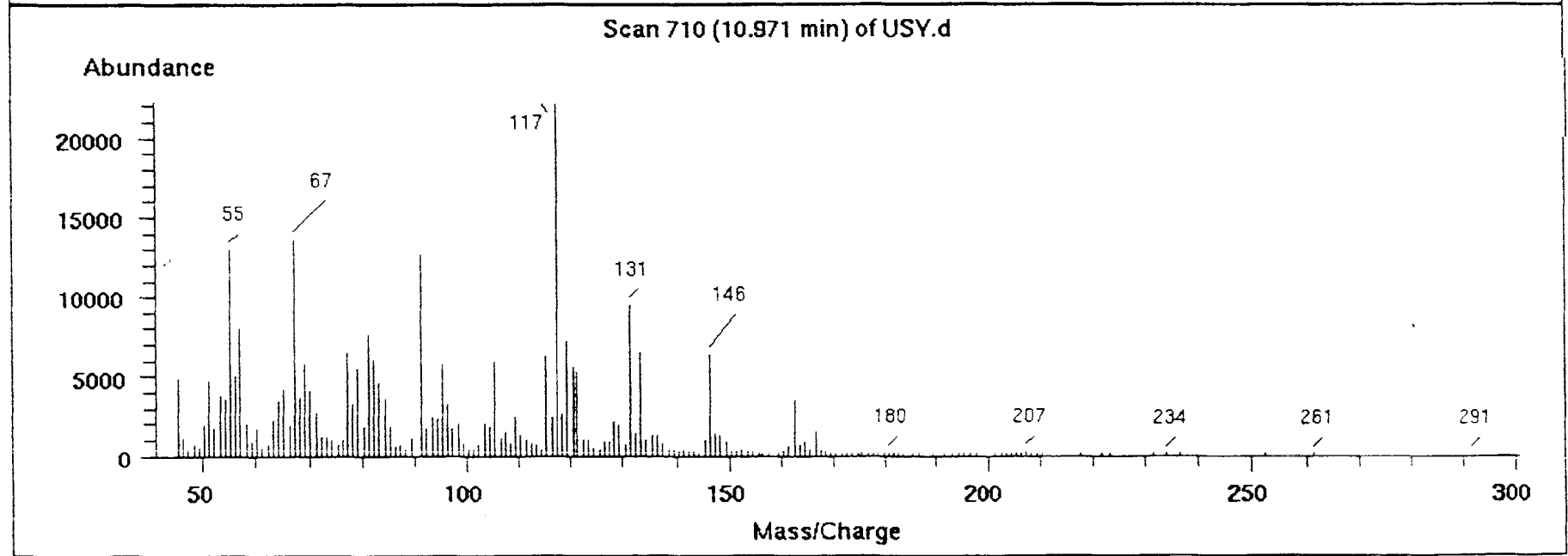
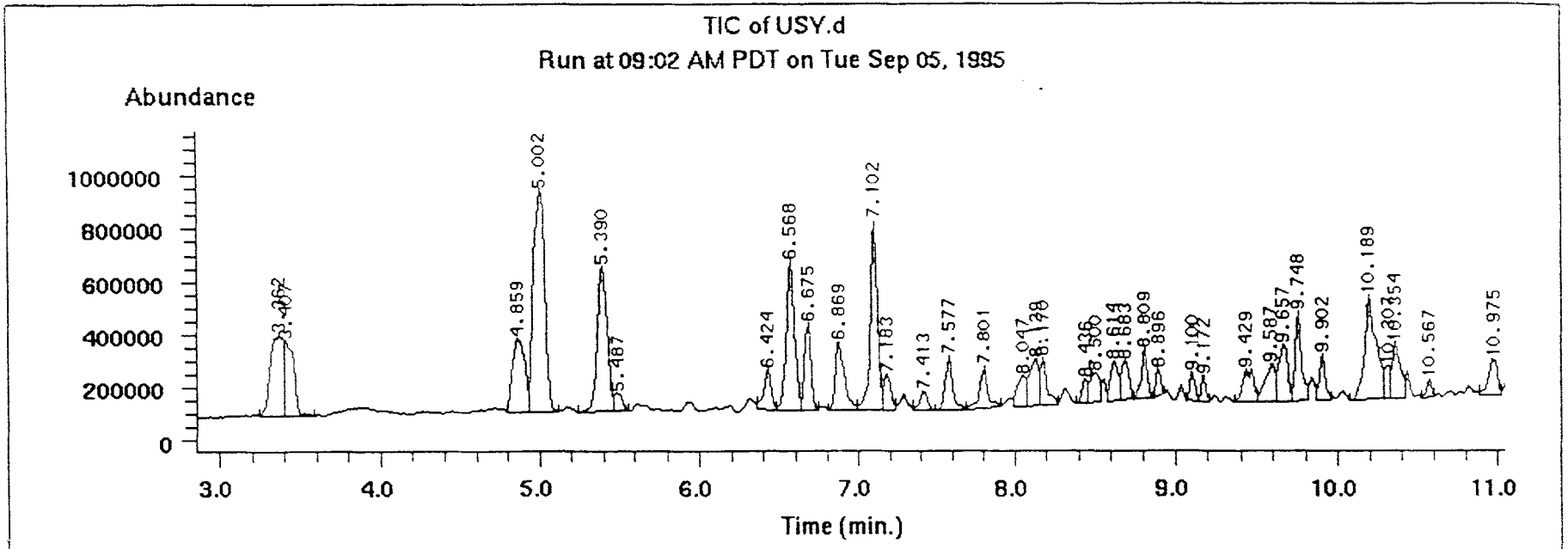


TIC of USY.d
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995



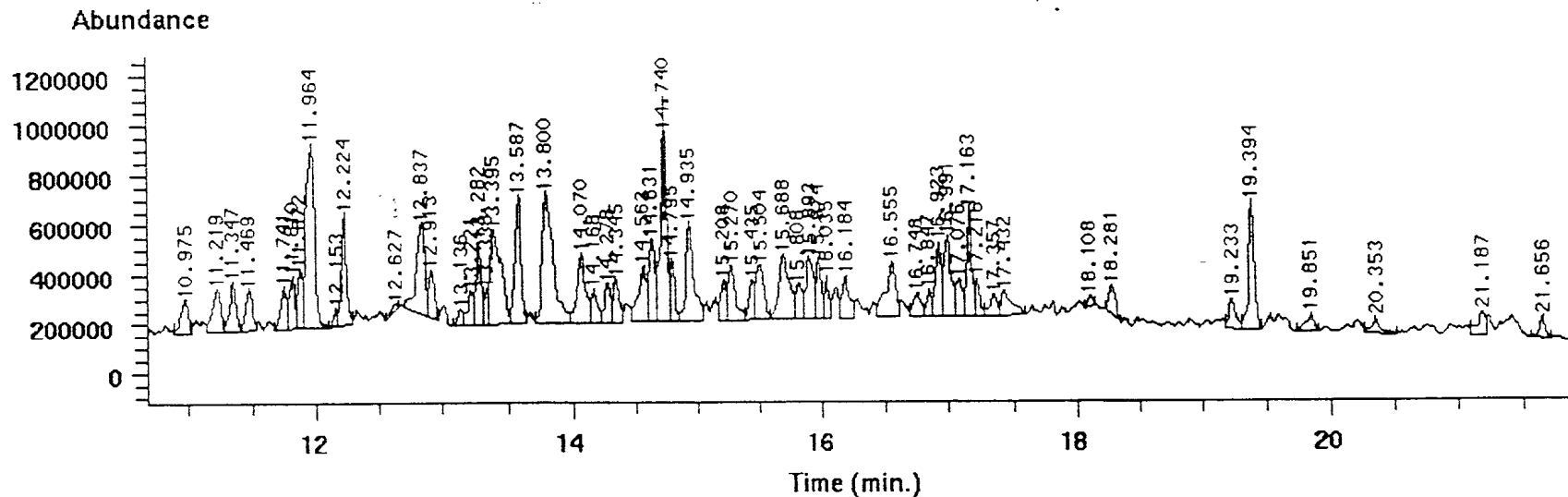
Scan 658 (10.355 min) of USY.d



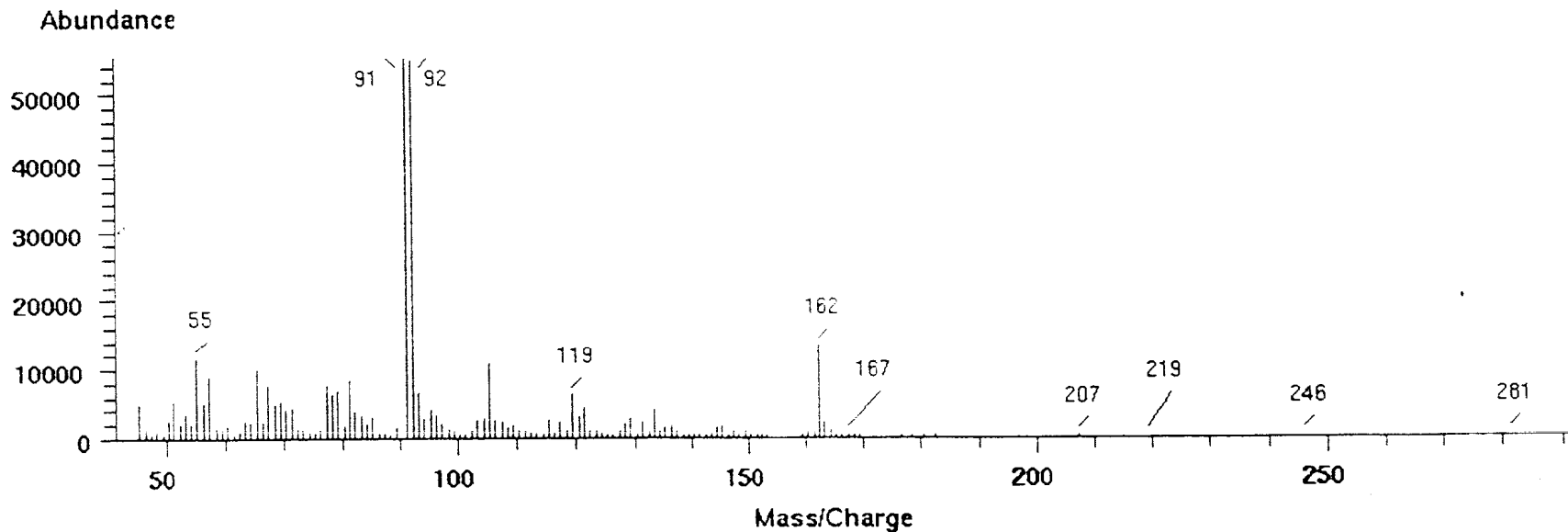


TIC of USY.d

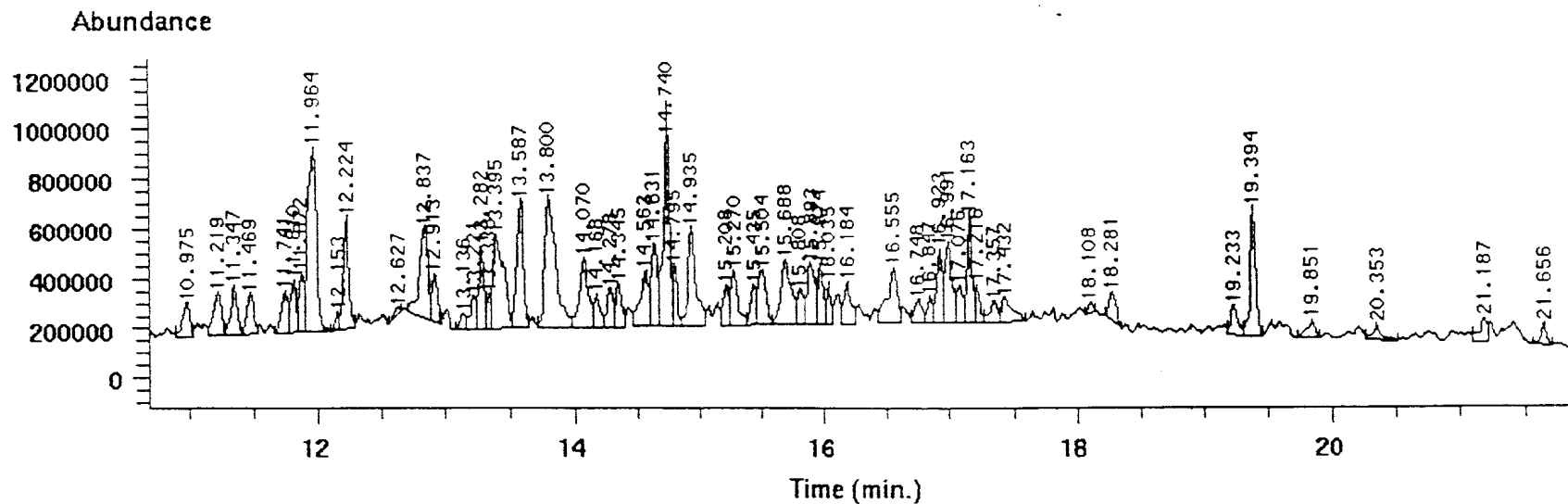
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995



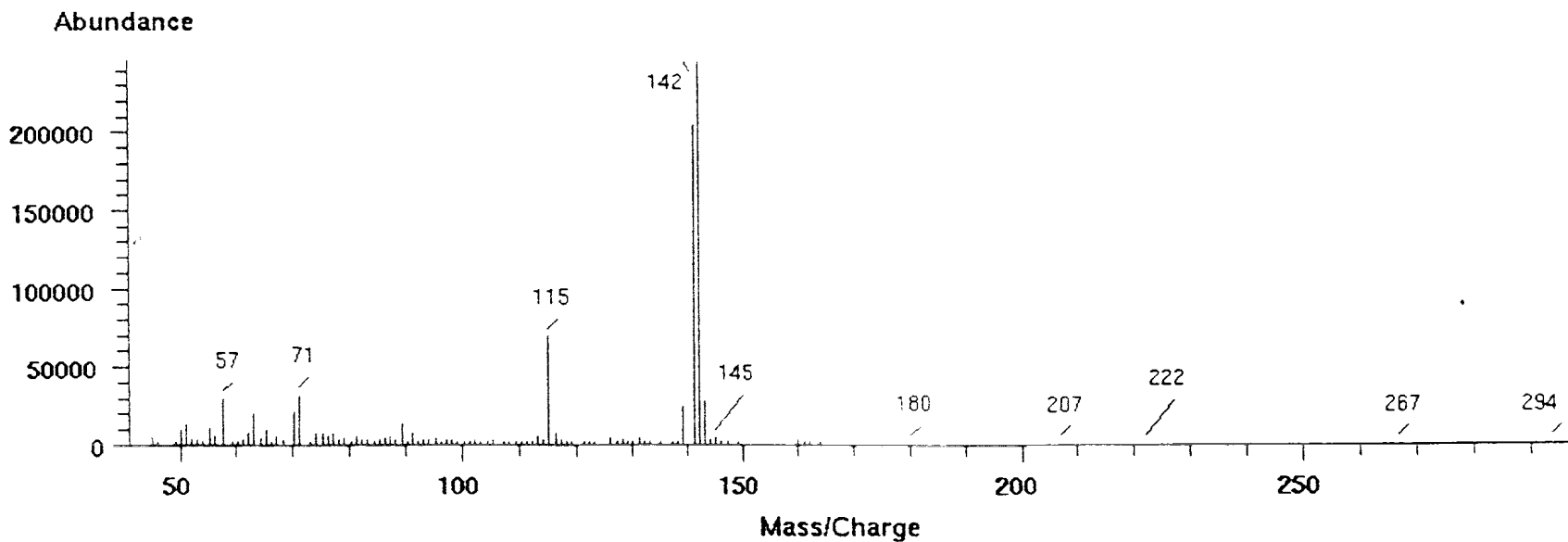
Scan 742 (11.350 min) of USY.d



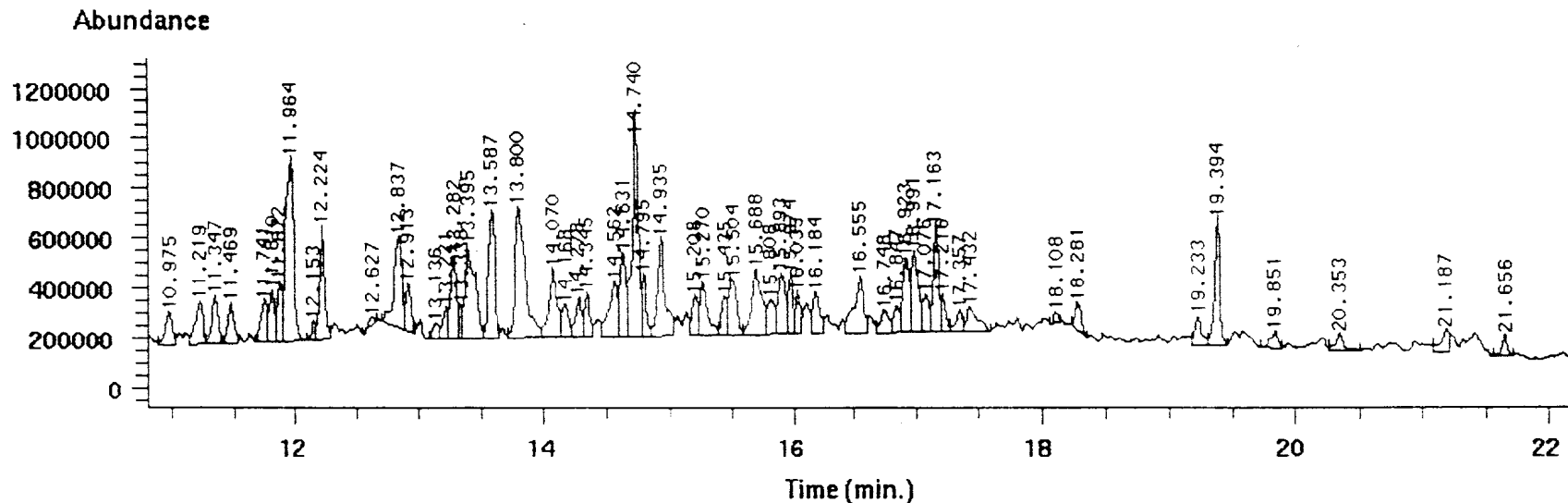
TIC of USY.d
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995



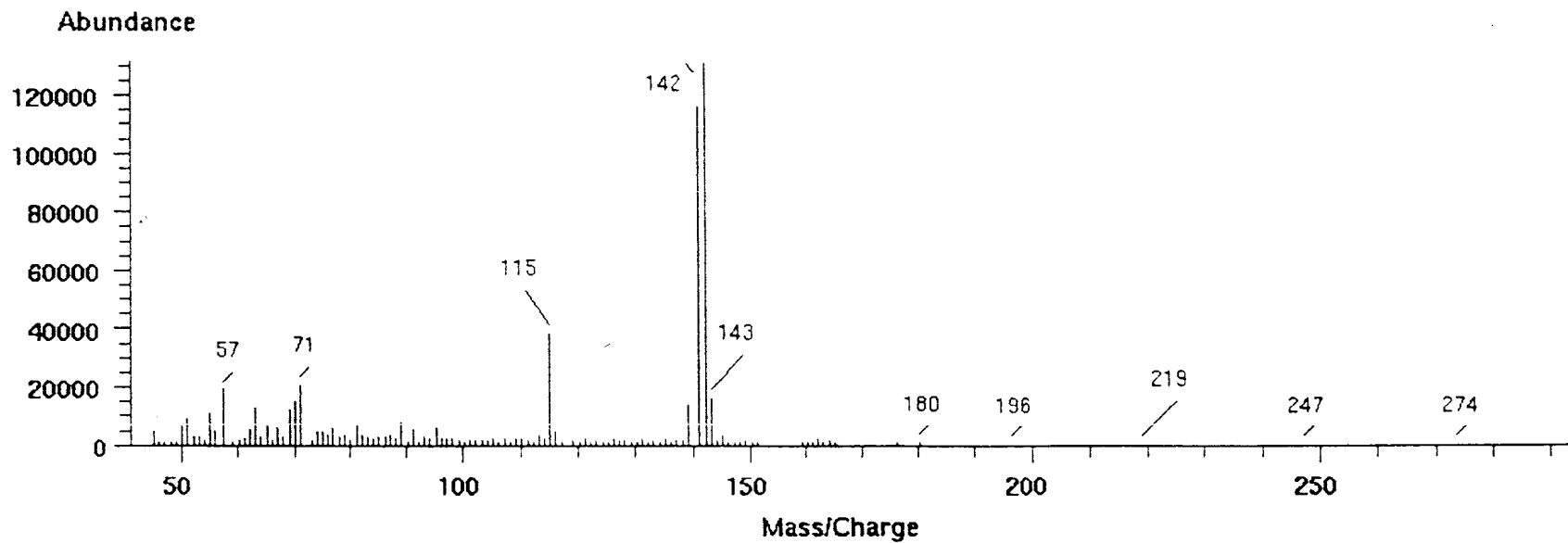
Scan 794 (11.966 min) of USY.d



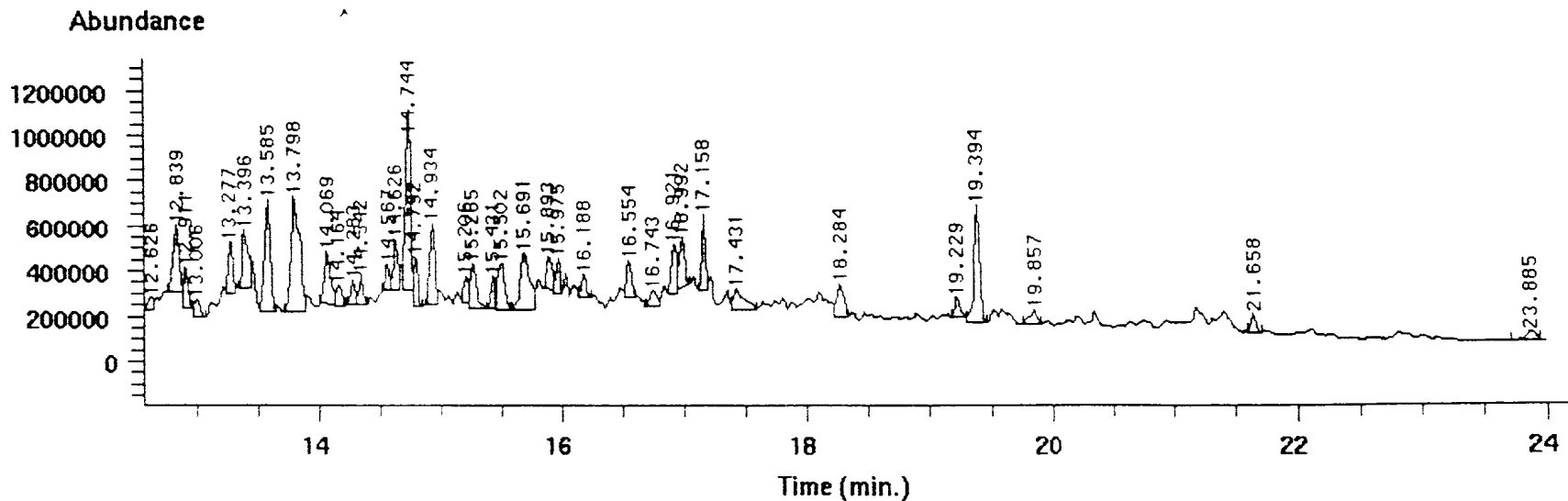
TIC of USY.d
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995



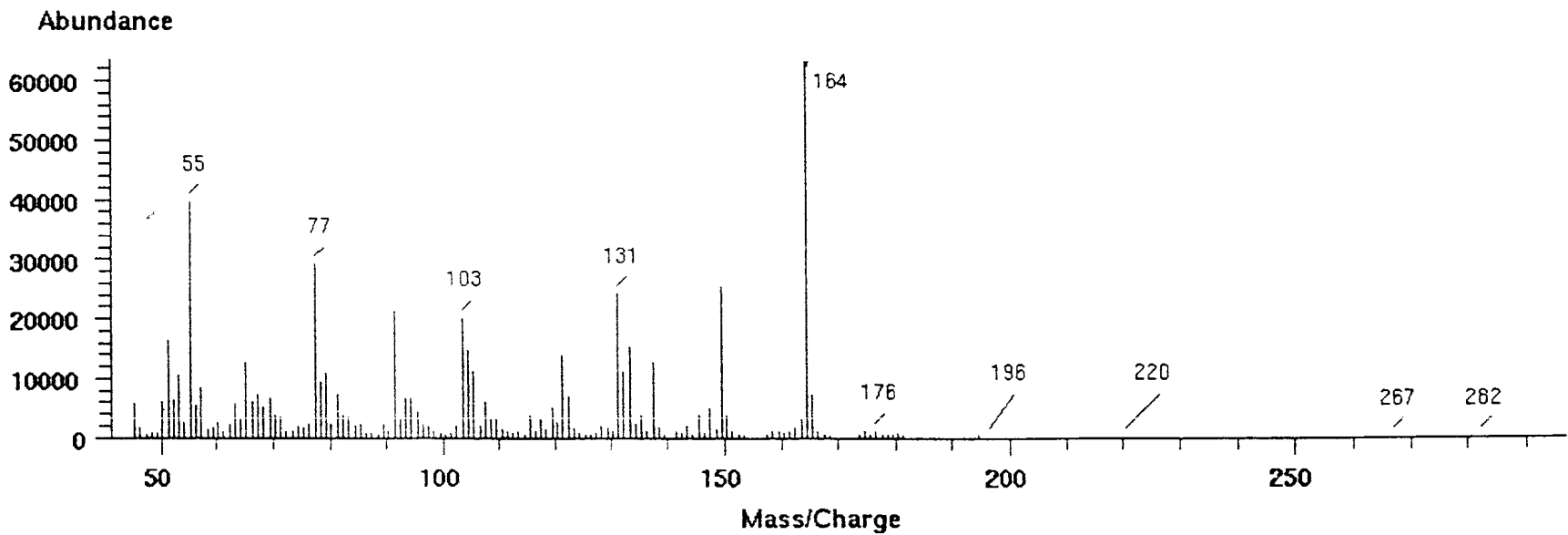
Scan 815 (12.215 min) of USY.d



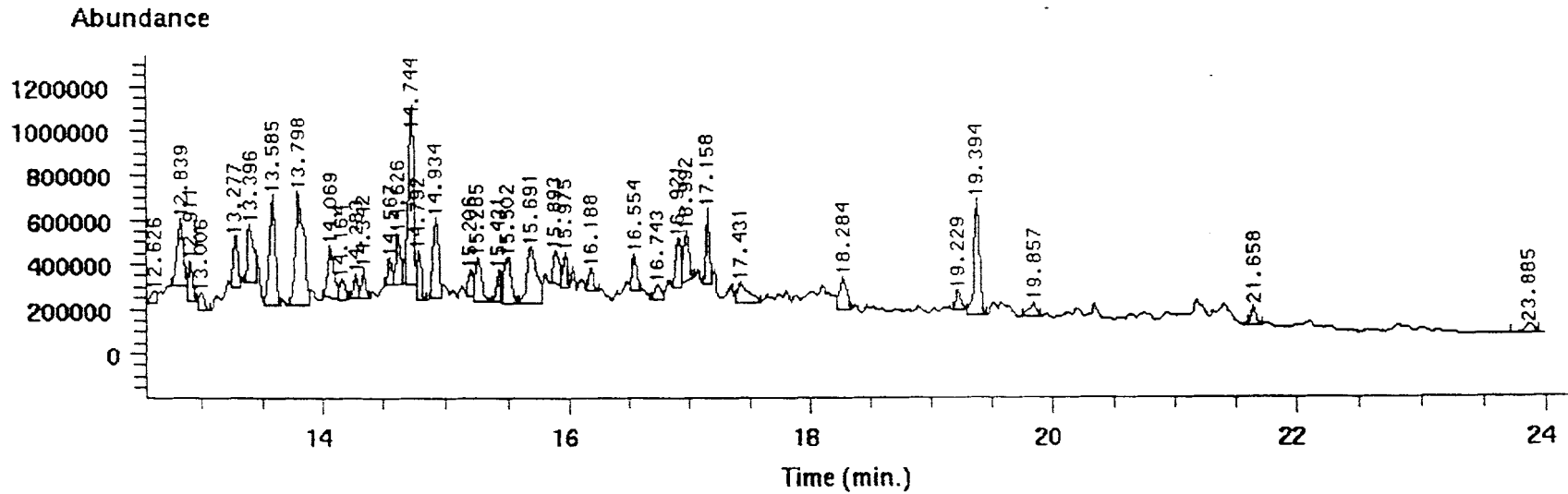
TIC of USY.d
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995



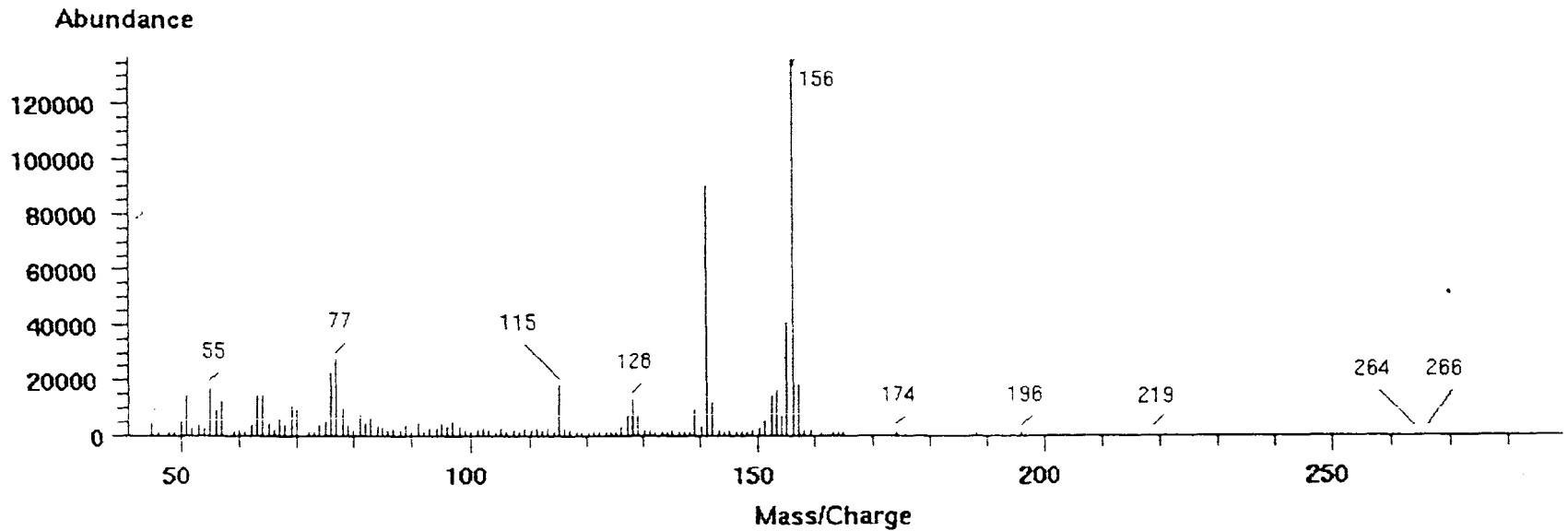
Scan 868 (12.839 min) of USY.d



TIC of USY.d
Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995

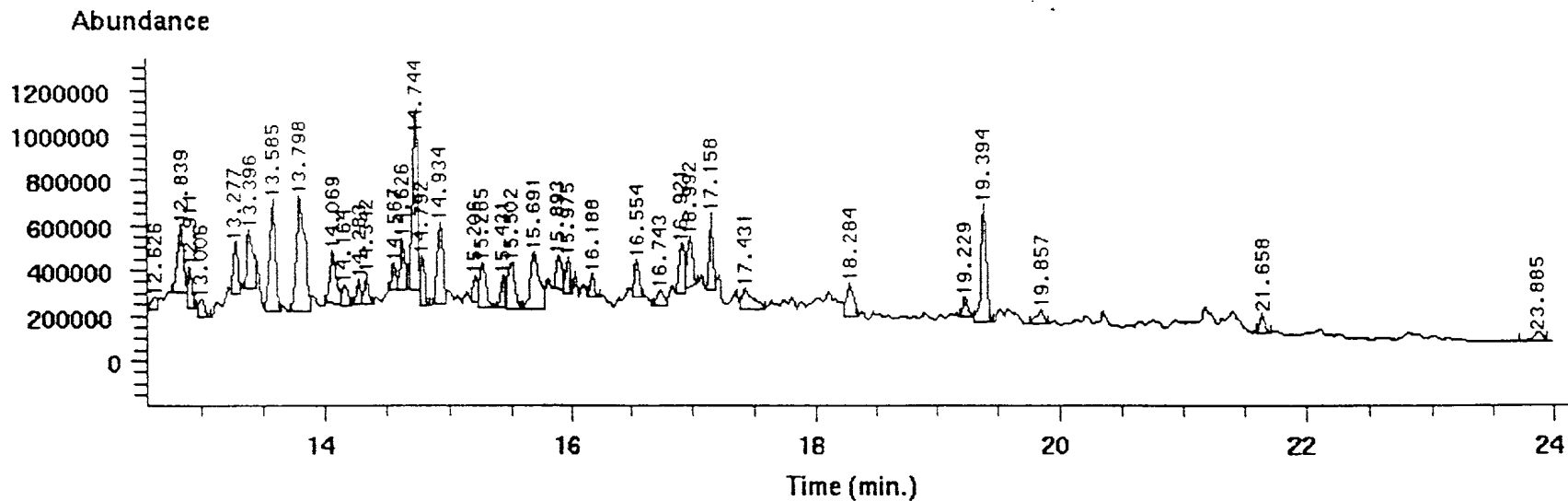


Scan 931 (13.585 min) of USY.d



TIC of USY.d

Run at 09:02 AM PDT on Tue Sep 05, 1995



Scan 949 (13.798 min) of USY.d

