UNIVERSIDADE FEDERAL DE RIO DE JANEIRO

Gisel Chenard Díaz

HIDRÓLISE E HIDROGENAÇÃO SIMULTÂNEA (ÓLEO DE SOJA E DE SEBO BOVINO) – EFEITO DO METAL SUPORTADO

Donato Alexandre Gomes Aranda
D. Sc.

Neyda de la Caridad Om Tapanes

D. Sc.

Rio de Janeiro – RJ/Brasil

Maio de 2012

HIDRÓLISE E HIDROGENAÇÃO SIMULTÂNEA (ÓLEO DE SOJA E DE SEBO BOVINO) – EFEITO DO METAL SUPORTADO

Gisel Chenard Díaz

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

Orientadores: Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda
Profa. Dra. Neyda de la Caridad Om Tapanes

Rio de Janeiro – RJ/Brasil
Maio de 2012

HIDRÓLISE E HIDROGENAÇÃO SIMULTÂNEA (ÓLEO DE SOJA E DE SEBO BOVINO) – EFEITO DO METAL SUPORTADO

Gisel Chenard Díaz

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

Aprovada por:

Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda Orientador

Profa. Dra. Neyda de la Caridad Om Tapanes Orientador

Prof. Dr. Nei Pereira Jr.

Profa. Dra. Suely Pereira Freitas

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho

Dra. Yordanka Reyes Cruz

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Maio de 2012

Díaz, Gisel Chenard

Hidrólise e Hidrogenação simultânea (óleo de soja e de sebo bovino) – efeito do metal suportado / Gisel Chenard Díaz – Rio de Janeiro – 2012.
Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ – 2012.

XV, 204 f.:il

Orientadores: Prof. Dr. Donato A. G. Aranda
Profa. Dra. Neyda de la Caridad Om Tapanes

1. Hidrolise e Hidrogenação óleo de soja e sebo bovino. 2. Reforma líquida do Glicerol. 3. Catalisadores Heterogêneos Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. I. Aranda, Donato Alexandre Gomes (Orientador), Tapanes, Neyda de la Caridad Om (Orientador). II. Hidrólise e Hidrogenação simultânea (óleo de soja e de sebo bovino) – efeito do metal suportado .

RESUMO

DÌAZ, Gisel Chenard. **Hidrólise e Hidrogenação simultânea (óleo de soja e de sebo bovino) – efeito do metal suportado.** Orientadores: Donato Gomes Aranda, EQ/UFRJ e Neyda de la Caridad Om Tapanes, TPMEP/UEZO. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

A presente tese estuda a produção de ácidos graxos saturados mediante a hidrólise catalítica do óleo de soja e do sebo. Simultaneamente, a ação de catalisadores metálicos propicia a hidrogenação dos ácidos graxos insaturados durante a reação. O novo processo pode ser inserido como parte de um sistema integral (biorrefinaria) nos processos convencionais de produção de biocombustíveis na indústria oleoquimica. Durante a hidrólise do óleo de soja e do sebo usando catalisadores de níquel e paladio suportados em alumina e silica foi verificado que o glicerol formado tem a função de doador de hidrogênio pela reforma do mesmo, permitindo a hidrogenação de ácidos graxos insaturados produzidos. Este resultado é, sem dúvida, uma grande vantagem, porque minimiza a geração de glicerol, tornando-se matéria-prima para produzir o hidrogênio "in situ", reduzindo os custos operacionais, alem de ser possível a obtenção de um ácido graxo de alto valor comercial. Os catalisadores heterogêneos utilizados foram sintetizados pelo método de via úmida e caracterizados mediante as técnicas de análise textural, difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (XPS), microscopia eletrônica por varredura (MEV) e transmissão (TEM). A metodologia experimental foi realizada através de um planejamento de experimentos fracionário variando: a concentração do catalisador, o tipo de catalisador, o suporte, o tempo de reação e a temperatura. A avaliação estatística dos efeitos principais e de interação foi realizada através da análise de variança (ANOVA) e análise da superfície de resposta (surface plot). O estudo cinético, utilizando as melhores condições operacionais que maximizam a conversão a acido esteárico, nos induzem à suposição que ocorre o mecanismo de Eley Rideal sendo a etapa controladora a reação química. As condições operacionais que maximizam o teor de ácido esteárico, e portanto a hidrogenação in-situ foram: temperatura (290ºC), tempo de reação (1h), concentração de catalisador (25%) para Ni/Al_2O_3 e temperatura (290ºC), tempo de reação (3h), concentração de catalisador (5%) para Pd/Al_2O_3.

ABSTRACT

DÌAZ, Gisel Chenard. **Hydrolysis and hydrogenation simultaneous (soybean oil and tallow) – effect of metal supported.** Guiding: Donato Gomes Aranda, EQ/UFRJ and Neyda de la Caridad Om Tapanes, TPMEP/UEZO.. Rio de Janeiro, 2012. Dissertation (Doctor's degree in Technology of Chemical and Biochemical Processes).

This thesis studies the production of saturated fatty acids by catalytic hydrolysis of soybean oil and tallow. Simultaneously, the action of the catalyst promotes the hydrogenation of unsaturated fatty acids during the reaction. The new process can be insert as part of an integral system (biorefinery) in the conventional processes for producing biofuels in the oleochemical industry. During the hydrolysis of soybean oil and tallow using nickel catalysts on alumina support was verified that the glycerol produced worked as hydrogen donor, allowing the hydrogenation of unsaturated fatty acids produced. This result is undoubtedly an advantage, because it minimizes the generation of glycerol and become into the raw material to produce hydrogen "in situ", reducing operating costs, as well as promotes the obtain of a fatty acid with high commercial value. The heterogeneous catalysts used were synthesized by wet method and characterized by Textural Analysis Techniques, X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy, X-ray Photoelectron (XPS) and Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission (TEM). The experimental methodology was carried out using a Experimental Fractional Factorial Designs, varying: concentration and type of catalyst, support, reaction time and temperature. The statistical evaluation of main effects and interactions was performed by analysis of variance (ANOVA) and analysis of response surface (surface plot). The kinetic study, using the best operating conditions that maximize conversion to stearic acid, lead us to assume that the Eley Rideal mechanism occurs, being the chemical reaction the controlling step. The operating conditions that maximize the stearic acid production, and therefore the hydrogenation in situ, are: temperature (290°C), reaction time (1 hour), catalyst concentration (25%) for Ni/Al_2O_3 and temperature (290°C) reaction time (3 hours), catalyst concentration (5%) Pd/Al_2O_3.

DEDICATORIA

A minha família, por toda a dedicação a minha educação e criação, por acreditarem nos meus sonhos, incentivando-me a não desistir deles, ficando sempre do meu lado e, principalmente por me amarem tanto!

AGRADECIMENTOS

A minha filha Marina que tanto amo, e que me dá forças nos momentos difíceis, pelo amor, compreensão, pela dedicação e por ser uma pessoa da qual sinto muita falta.

Ao meu esposo Vladimir, que me deu forças para atingir mais um objetivo em minha longa caminhada, pelo amor, pela participação indispensável na minha vida, pelas palavras de conforto, pela compreensão e pelo incentivo dado.

Aos meus pais, Yolanda e Rafael, pela educação que me deram, pelo exemplo de vida e honestidade, incentivo em todas as horas e acima de tudo pela amizade e amor em todos os momentos da minha vida.

A minha sogra e mãe de coração Angela, pelo carinho.

Aos meus irmãos Diana, Rafael, Mauro e Jorge pelo amor e carinho e que sempre acreditaram no meu sucesso.

Aos meus grandes amigos e irmãos de coração Bertica, Frank e Laurita, pela amizade incondicional e apoio em todos os momentos.

As minhas amigas Neyda e Yordanka, pela amizade, e terme apoiado nos momentos difíceis e felizes de mi vida, desde minha chegada a este país.

A meus amigos cubanos Angel, Rodolfo e Rene, pelo companheirismo, pela amizade, pessoas estas que me deram uma ajuda imprescindível e por quem tenho um grande carinho.

Aos meus orientadores, Donato Aranda e Neyda Om, pela confiança depositada em min, pelas grandiosas contribuições, as quais foram fundamentais para realização deste trabalho e acima de tudo pela amizade.

Aos colegas, técnicos, mestrandos, doutorantes e alunos do GREENTEC – Laboratório de Tecnologias Verdes, que me receberem com muito carinho, em especial a Luciana, Leonard (Leito), Jussara, Carla, Cristiane, Michele, Chaline e Darlis.

Aos amigos do Ceinpet em Cuba, em especial a Irene Jimenez, Valia Loginopoulo, Alberto Cavado, Lucrecio Perez, Susana Soto, Norma E., Luis Martinez, Guillermina Alfonso e Ricardo Campos, pessoas que tenho sempre no meu coração.

Aos professores e amigos, Luis J. Alemany, Roberto T. Abdala, M. Concepción Herrera, María Ángeles e Irene Malpartida da Faculdade de Ciências da Universidade de Málaga, meu agradecimento pela sua atenção, carinho e valiosos momentos de discussão e esclarecimentos na execução das análises dos catalisadores que foram pertinentes e certamente engrandecem este trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro. Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

"Campeões não são feitos em academias. Campeões são feitos de algo que eles têm profundamente dentro de si – um desejo, um sonho, uma visão."

(Muhammad Ali)

LISTA DE ABREVIATURAS

EMAG	-	Ésteres metílicos de ácidos graxos
CG	-	Cromatografia gasosa
CCD	-	Cromatografia de camada delgada
CLAE	-	Cromatografia líquida de alta eficiência
TG	-	Triacilgliceróis, Triglicerídeos
AG	-	Ácidos graxos
AGS	-	Ácidos graxos saturados
AGI	-	Ácidos graxos insaturados
AGMI	-	Ácidos graxos monoinsaturados
AGPI	-	Ácidos graxos polinsaturados
AGL	-	Ácidos graxos livres
BHD	-	Biodiesel convencional ou hidrogenado
APR	-	Reforma em fase líquida
OS	-	Óleo de Soja
SB	-	Sebo bovino
PNPB	-	Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel
TG/DTG	-	Termigravimetria derivada
DSC	-	Colorimetria diferencial de varredura
ATG	-	Análise termogravimétrica
DRX	-	Difração de raios-X
FRX	-	Fluorescência de raios-X
XPS	-	Espectroscopia Fotoeletrônica por raios-X
MEV	-	Microscopia Eletrônica por Varredura
TEM	-	Microscopia Eletrônica por Transmissão
SI ou S1	-	Seletividade linoléica
SII ou Sln	-	Seletividade linolênica
Si	-	Isomerização específica
St	-	Seletividade triglicerídica
SR		Razão de seletividade
PNPB	-	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
SiO_2	-	Silica
γ-Alúmina	-	gama-Alúmina
Al_2O_3	-	Alúmina
TPR	-	Redução a temperatura Programada
BET	-	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	-	Barrett-Joyner-Halenda
CNH	-	Análise Elementar
ANOVA	-	Análise de variança
LHHW	-	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson
ER	-	Mecanismo Eley-Rideal

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Estrutura geral de um triglicerídeo. R^1, R^2, R^3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo serem iguais ou diferentes..... 12
Figura 2.2- Moléculas de ácidos graxos saturados e insaturados (CHENARD, 2010)..... 16
Figura 2.3- Composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras utilizados no consumo humano e industrial... 18
Figura 2.4- Hidrólise de triglicerídeos: Mecanismo geral..... 19
Figura 2.5- Esquema representativo da hidrólise alcalina..... 21
Figura 2.6- Esquema representativo da hidrólise ácida..... 21
Figura 2.7- Esquema representativo da hidrólise enzimática..... 22
Figura 2.8- Rota simplificada da hidrogenação do linoleato de metila (BOURIAZOS, 2008)..... 27
Figura 2.9- Mecanismo de hidrogenação com catalisador de Níquel (HITZLER, 1998)..... 28
Figura 2.10- Esquema representativo da hidrólise e hidrogenação simultânea..... 34
Figura 2.11- Molécula do Ácido Linoléico (Ácido 9,12-Octadienóico)..... 39
Figura 2.12- Molécula do Ácido Oléico (Ácido 9-Octadienóico)..... 42
Figura 2.13- Exemplos de catalisadores heterogêneos. (a) - octaedros de MnO_6; (b) – zeólito; (c) – superfície (111) de cobre; (d) – células imobilizadas..... 43
Figura 2.14- Arranjo dos átomos nas orientações (100), (110) e (111) dos monocristais dos metais com estrutura tipo cúbica de face centrada (SINFEL, 2002)..... 45
Figura 2.15- Diagrama esquemático dos sítios da alumina (DATTA, 1989)..... 47
Figura 2.16- Fases da alumina em função da temperatura de calcinação (SILVA, 2007a)..... 48
Figura 2.17- Possíveis rotas reacionais da alumina hidratada para formação da γ-Al_2O_3 (PAGLIA, 2004)..... 49
Figura 2.18- Minerais da sílica cristalina: polimorfos nas formas α e β do quartzo, a tridimita, coesita e cristobalita..... 50
Figura 2.19- Distribuição de grupos silanóis na superfície de $1nm^2$ de sílica..... 52
Figura 2.20- Possíveis formas dos grupos silanóis na superfície da sílica, onde o átomo central é o silício, a) silanóis livres b) silanóis vicinais c) silanóis geminais..... 52
Figura 2.21- Formas de ligação entre a água e os grupos silanóis da superfície da sílica através de pontes de hidrogênio..... 53
Figura 2.22- Desidratação da superfície da sílica com a formação de grupo siloxanos..... 53
Figura 2.23- Variação da temperatura da terra: 1000-2100..... 65
Figura 2.24- Projeção da mudança da temperatura na superfície terrestre Fonte: (PORTAL IPCC)..... 66
Figura 2.25- Esquema básico da oleoquímica Fonte: QUIMICA VERDE NO BRASIL 2010 – 2030 (2010)..... 73
Figura 2.26- Esquema básico do processo de hidrólise e hidrogenação simultânea. Adaptado pelo autor (2012)..... 73
Figura 3.1- Análise termogravimétrica (ATG) do precursor: Nitrato de Níquel..... 77
Figura 3.2- Análise termogravimétrica (ATG) do precursor: Cloreto de Paládio..... 77
Figura 3.3- Representação esquemática da síntese de impregnação úmida..... 78
Figura 3.4- Estrutura de um triglicerídeo, com a parte em negrito representando o glicerol..... 86
Figura 3.5- Reator autoclave..... 92
Figura 3.6- Mecanismo de reação heterogênea, proposto por LHHW..... 100
Figura 3.7- Mecanismo de reação heterogênea, proposto por Eley-Rideal..... 101
Figura 4.1- Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos catalisadores de Ni e Pd suportados em Al_2O_3..... 108
Figura 4.2- Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos catalisadores de Ni e Pd suportados em SiO_2..... 108

Figura 4.3- Difratograma de raios X dos catalisadores de Ni suportados em a)Al_2O_3 e b)SiO_2..... 110

Figura 4.4- Difratograma de raios X dos catalisadores de Pd suportados em a)Al_2O_3 e b)SiO_2..... 111

Figura 4.5- Perfis de TPR dos catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 e SiO_2..... 112

Figura 4.6- Perfis de TPR dos catalisadores de Pd suportados em Al_2O_3 e SiO_2..... 113

Figura 4.7- Deconvolução dos sinais registradas nas regiões. a) 2p (Al), b) 1s (O_2) e c) 1s (C) da Alumina..... 117

Figura 4.8- Deconvolução dos sinais registradas nas regiões. a) 2p (Al), b) 2p (Ni), c) 1s (O_2) e d) 1s (C) do catalisador 25NiAl_2O_3..... 118

Figura 4.9- Deconvolução dos sinais registradas nas regiões. a) 2p (Al), b) 3d (Pd), c) 1s (O_2) e d) 1s (C) do catalisador 5PdAl_2O_3..... 119

Figura 4.10- Deconvolução dos sinais registradas nas regiões. a) 2p (Si), b) 1s (O_2) e c) 1s (C) do Sílice..... 122

Figura 4.11- Deconvolução dos sinais registradas nas regiões. a) 2p (Si), b) 2p (Ni), c) 1s (O_2) e d) 1s (C) do catalisador 25NiSiO_2..... 122

Figura 4.12- Deconvolução dos sinais registradas nas regiões. a) 2p (Si), b) 3d (Pd), c) 1s (O_2) e d) 1s (C) do catalisador 5PdSiO_2..... 123

Figura 4.13- Microscopia Eletrônica de Transmissão do catalisador 25NiAl_2O_3..... 125

Figura 4.14- Microscopia Eletrônica de Transmissão (difração) do catalisador 25NiAl_2O_3..... 125

Figura 4.15- Microscopia Eletrônica de Transmissão do catalisador 5PdAl_2O_3..... 125

Figura 4.16- Microscopia Eletrônica de Transmissão (difração) do catalisador 5PdAl_2O_3..... 125

Figura 4.17- Microscopia Eletrônica de Transmissão do catalisador 25NiSiO_2..... 126

Figura 4.18- Microscopia Eletrônica de Transmissão (difração) do catalisador 25NiSiO_2..... 126

Figura 4.19- Microscopia Eletrônica de Transmissão do catalisador 5PdSiO_2..... 126

Figura 4.20- Microscopia Eletrônica de Transmissão (difração) do catalisador 5PdSiO_2..... 126

Figura 4.21- Microanálises por dispersão de energias de raios X (EDXS) dos catalisadores sintetizados..... 127

Figura 4.22- Microscopia Eletrônica de varredura do suporte alumina (Al_2O_3)..... 129

Figura 4.23- Microscopia Eletrônica de varredura do catalisador 25NiAl_2O_3..... 129

Figura 4.24- Microscopia Eletrônica de varredura do catalisador 5PdAl_2O_3..... 129

Figura 4.25- Microscopia Eletrônica de varredura do suporte sílica (SiO_2)..... 130

Figura 4.26- Microscopia Eletrônica de varredura do catalisador 25NiSiO_2..... 130

Figura 4.27- Microscopia Eletrônica de varredura do catalisador 5PdSiO_2..... 130

INDICE DE GRAFICOS

Gráfico 4.1- Variação do teor de ácidos graxos produzidos com a hidrólise da soja sem catalisador e com catalisador $25NiAl_2O_3$ a diferentes temperaturas e tempo reação..... 135

Gráfico 4.2- Variação do teor de ácidos graxos produzidos com a hidrólise do sebo sem catalisador e com catalisador $25NiAl_2O_3$ a diferentes temperaturas e tempo reação..... 135

Gráfico 4.3- Variação do teor de ácidos graxos produzidos com a hidrólise do óleo de soja sem catalisador e com catalisador $5PdAl_2O_3$ a diferentes temperaturas e tempo reação..... 136

Gráfico 4.4- Variação do teor de ácidos graxos produzidos com a hidrólise do sebo sem catalisador e com catalisador $5PdAl_2O_3$ a diferentes temperaturas e tempo reação..... 137

Gráfico 4.5- Influencia das variáveis (T, C e S) no rendimento de ácido esteárico para as reações com OS e SB..... 140

Gráfico 4.6- Superfície de resposta do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do OS, utilizando como catalisador Ni suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t..... 141

Gráfico 4.7- Superfície de nível do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do OS, utilizando como catalisador Ni suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t..... 142

Gráfico 4.8- Superfície de resposta do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do SB, utilizando como catalisador Ni suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t……. 143

Gráfico 4.9- Superfície de nível do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do SB, utilizando como catalisador Ni suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t..... 143

Gráfico 4.10- Influencia das variáveis (T, C e S) no rendimento de ácido esteárico para as reações com OS e SB..... 145

Gráfico 4.11- Superfície de resposta do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do OS, utilizando como catalisador Pd suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t..... 147

Gráfico 4.12- Superfície de nível do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do OS, utilizando como catalisador Pd suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t..... 147

Gráfico 4.13- Superfície de resposta do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do SB, utilizando como catalisador Ni suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t..... 148

Gráfico 4.14- Superfície de nível do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do SB, utilizando como catalisador Pd suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t..... 149

Gráfico 4.15- Curvas de avanço das reações de hidrólise e hidrogenação simultânea de OS e SB com catalisadores de Ni e Pd em Al_2O_3..... 153

Gráfico 4.17- Constantes cineticas da reação modelada pelo mecanismo de Eley Rideal (ER)..... 159

Gráfico 4.18- Constantes cineticas da reação modelada pelo mecanismo de LHHW..... 160

Gráfico 4.19- Correlação entre as constantes cinéticas k e a conversão da hidrólise do OS e SB com diferentes catalisadores..... 161

Gráfico 4.20- Correlação entre as constantes cinéticas k do modelo 1 e as converções da hidrólise do OS e SB com diferentes catalisadores..... 163

INDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Característica de alguns ácidos graxos comuns..... 15

Tabela 2.2- Preços dos principais ácidos graxos no mercado..... 17

Tabela 2.3- Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras..... 18

Tabela 2.4- Catalisadores químicos e inorgânicos..... 20

Tabela 2.5- Características físico-químicas do óleo de soja..... 38

Tabela 2.6- Composição de Ácidos Graxos do óleo de soja..... 38

Tabela 2.7- Características físico-químicas do Sebo bovino..... 41

Tabela 2.8- Composição de Ácidos Graxos do Sebo bovino..... 41

Tabela 2.9- Exemplos de catalisadores heterogêneos e suas funções catalíticas..... 42

Tabela 2.10- Dados cristalográficos das principais estruturas polimórficas da alumina (GARCIA, 2007)..... 50

Tabela 2.11- Preços dos principais óleos vegetais no mercado brasileiro..... 72

Tabela 3.1- Catalisadores sintetizados..... 76

Tabela 3.2- Matriz de experimentos para as reações de hidrólise catalítica..... 90

Tabela 3.3- Condições experimentais da hidrólise catalítica do óleo de Soja e Sebo bovino com catalisador heterogêneo (Ni e Pd suportados em Alumina e Sílica)..... 91

Tabela 3.4- Força Motriz..... 103

Tabela 3.5- Determinação do Termo de adsorção geral:$(1+K_AP_A+K_BP_B+K_RP_R+K_SP_S+K_TP_T)^n$..... 103

Tabela 3.6- Fator Cinético (f_c)..... 103

Tabela 3.7- Expoente de adsorção (n)..... 104

Tabela 4.1- FRX dos catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 e SiO_2..... 105

Tabela 4.2- FRX dos catalisadores de Pd suportados em Al_2O_3 e SiO_2..... 105

Tabela 4.3- Análise textural dos catalisadores de Ni e Pd suportados em Al_2O_3..... 106

Tabela 4.4- Análise textural dos catalisadores de Ni e Pd suportados em SiO_2..... 106

Tabela 4.5- Composição atômica superficial dos catalisadores sintetizados e suportes, expressada em porcentagens relativas..... 114

Tabela 4.6- XPS dos sistemas suportados em Alumina. Energia de ligadura (eV) e concentração atômica dos elementos (%)..... 117

Tabela 4.7- Relação de intensidades metal/suporte dos sistemas suportados em Aluminas obtidas mediante XPS... 117

Tabela 4.8- XPS dos sistemas suportados em Sílica. Energia de ligação (eV) e concentração atômica dos elementos (%)..... 121

Tabela 4.9- Relação das intensidades metal/suporte dos sistemas suportados em Sílica, obtidas mediante XPS..... 121

Tabela 4.10- Composição elementar por EDS dos catalisadores de Ni e Pd sintetizados em alumina, expressada em por cento em peso..... 128

Tabela 4.11- Composição elementar por EDS dos catalisadores de Ni e Pd sintetizados em sílica, expressada em por cento em peso..... 128

Tabela 4.12- Resultados das reações de hidrólise do OS com catalisadores heterogêneos (Ni e Pd suportados em Al_2O_3 e SiO_2)..... 132

Tabela 4.13- Resultados das reações de hidrólise do SB com catalisadores heterogêneos (Ni e Pd suportados em Al_2O_3 e SiO_2)..... 133

Tabela 4.14- Resultados das reações de hidrólise sem catalisador para OS e SB..... 134

Tabela 4.15- Teor de **C**, **H**, **N** e **S** nas matérias primas (OS e SB) e ácidos graxos das reações com catalisadores de 25Ni/Al e 5Pd/Al..... 137

Tabela 4.16- Resultados das reações de hidrólise e hidrogenação simultânea para OS e SB com catalisadores de $NiAl_2O_3$ e $NiSiO_2$ mediante a Tabela da ANOVA..... 139

Tabela 4.17- Resultados das reações de hidrólise e hidrogenação simultânea para OS e SB com catalisadores de $PdAl_2O_3$ e $PdSiO_2$ mediante a Tabela da ANOVA..... 144
Tabela 4.18- Resultados experimentais do estudo cinético com OS catalisador $25NiAl_2O_3$..... 151
Tabela 4.19- Resultados experimentais do estudo cinético com SB catalisador $25NiAl_2O_3$..... 151
Tabela 4.20- Resultados experimentais do estudo cinético com OS catalisador $5PdAl_2O_3$..... 152
Tabela 4.21- Resultados experimentais do estudo cinético com SB catalisador $5PdAl_2O_3$..... 152
Tabela 4.22- Equações das constantes k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 e k_6 para cada modelo assumido..... 157
Tabela 4.23- Resultados do estudo cinético da hidrólise do OS e do SB. Constante de velocidade k, mol/gcat min.... 159
Tabela 4.24- SR dos ácidos linolênico e linoléico durante a hidrólise - hidrogenação de OS, utilizando catalisador $25NiAl_2O_3$ e $5PdAl_2O_3$..... 165
Tabela 4.25- SR do ácido linoléico durante a hidrólise - hidrogenação do SB, utilizando catalisador $25NiAl_2O_3$ e $5PdAl_2O_3$..... 165
Tabela 4.26- Variação da SR com a temperatura da hidrólise do OS, catalisador $25NiAl_2O_3$, tempo de reação 3h..... 166
Tabela 4.27- Variação da SR com a temperatura da hidrólise do SB, catalisador $25NiAl_2O_3$, tempo de reação 3h..... 167

SUMARIO

INDICE DE FIGURAS 1

INDICE DE GRAFICOS 3

INDICE DE TABELAS 4

CAPITULO 1. INTRODUÇÃO 8

1.1 JUSTIFICATIVA 8
1.2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICO 9
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO 10

CAPITULO 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA 12

2.1 ÓLEOS E GORDURAS 12
2.1.1 Ácidos graxos dos óleos e gorduras 14
2.2 HIDRÓLISE E HIDROGENAÇÃO DOS ÓLEOS E GORDURAS 19
2.2.1 Hidrólise de óleos e gorduras 19
2.2.1.1 Mecanismos das Reações de Hidrólise 21
2.2.1.2 Produtos obtidos por Hidrólise 25
2.2.2 Hidrogenação de óleos e gorduras 25
2.2.2.1 Mecanismos da Hidrogenação 27
2.2.3 Seletividade 30
2.2.4 Produção de Hidrogênio a partir do glicerol 31
2.2.4.1 Reforma em fase líquida (APR – Aqueous Phase Reforming) 32
2.2.5 Hidrólise e Hidrogenação simultânea de óleos e gorduras 34
2.2.5.1 Etapas do processo 34
2.2.6 Materias primas 36
2.2.6.1 Óleo de Soja 36
2.2.6.2 Sebo Bovino 39
2.2.7 Catalisadores heterogêneos 42
2.2.7.1 Tipos de catalisadores sólidos 42
2.2.7.2 Suportes catalíticos 45
Óxido de Alumínio (Alumina) 46
Óxido de Silício (Sílica) 50
2.2.7.3 Catalisadores para o processo de hidrólise e hidrogenação simultânea de óleos e gorduras 54
2.2.8 Vantagens ambientais, tecnológicas, sociais e econômicas 64
2.2.8.1 Aspecto ambiental 64
2.2.8.2 Aspecto tecnológico 68
2.2.8.3 Aspecto social 69
2.2.8.4. Aspecto econômico 70
2.3 OLEOQUIMICA 72

CAPITULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS 75

3.1 MATERIAIS 75
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES 76
3.2.1 Método de Impregnação Úmida 78
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 79
3.3.1 Composição Química 79
3.3.2 Análise textural 79
3.3.3 Difração de raios-X (DRX) 79
3.3.4 Análise Termogravimétrica (ATG) 80
3.3.5 Redução a temperatura Programada (RTP) 81

3.3.6 Espectroscopia Fotoeletrônica por raios-X (XPS)..... 81
3.3.7 Microscopia Eletrônica por Varredura e por Transmissão..... 83
3.4 DETERMINAÇÃO PERCENTUAL DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES..... 84
3.5 MÈTODOS ANALÍTICOS..... 85
3.5.1 Acidez..... 85
3.5.2 Glicerol Enzimático..... 86
3.5.3 Índice de Iodo (Método de Hanus)..... 87
3.5.4 Análise Elementar..... 88
3.6 MÉTODOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE ESTATÍSTICA..... 88
3.6.1 Planejamento de experimentos..... 88
3.6.2 Estudo experimental da hidrólise e hidrogenação simultânea do óleo de soja e sebo bovino..... 90
3.6.3 Testes catalíticos..... 91
3.6.4 Analise Estatístico..... 93
3.6.4.1 Análise da Variança..... 93
3.6.4.2 Análise da Superfície de Resposta (surface plot)..... 95
3.7 ESTUDO CINÉTICO - CATÁLISE HETEROGÊNEA..... 96
3.7.1 Mecanismo e cinética de reação..... 96
CAPITULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 105
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES..... 105
4.1.1 Composição Química..... 105
4.1.2 Análise textural..... 106
4.1.3 Difração de raios X (DRX)..... 109
4.1.4 Redução a Temperatura Programada (RTP)..... 111
4.1.5 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS)..... 114
4.1.5.1 Sistemas suportados em Alumina..... 114
4.1.5.2 Sistemas suportados em Sílica..... 119
4.1.6 Microscopia Eletrônica por Varredura e por Transmissão..... 123
4.2 ESTUDO EXPERIMENTAL DA HIDRÓLISE CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA E SEBO BOVINO..... 131
4.2.1. Reações óleo de soja e sebo bovino - catalisadores de Níquel em alumina e sílice..... 138
4.2.1.1 ANOVA - (Variável Resposta = Teor de Ac. Esteárico)..... 138
4.2.1.2 Superfície Resposta..... 141
4.2.2 Reações óleo de soja e sebo bovino - catalisadores de Paládio em alumina e sílice..... 144
4.2.2.1 ANOVA - (Variável Resposta = Teor de Ac. Esteárico)..... 144
4.2.2.2 Superfície Resposta..... 146
4.3 CINETICA DA HIDRÓLISE CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA E SEBO BOVINO..... 150
Determinação das constantes cinéticas..... 155
Estudo de Seletividade..... 163
CAPITULO 5. CONCLUSÕES..... 168
CAPITULO 6. SUGESTÕES..... 173
CAPITULO 7. REFERÊNCIAS..... 174
ANEXOS..... 195

CAPITULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

Nos últimos quinze anos têm surgido um crescente interesse na tecnologia de modificação dos óleos e gorduras por se tratar de uma fonte de energia renovável para a produção de biocombustíveis. Esta tendência pode ser atribuída principalmente ao fato desses materiais serem obtidos de fontes naturais e empregados como importantes matérias-primas para as indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias.

Os componentes mais expressivos dos óleos e gorduras são os triglicerídeos e suas propriedades físicas dependem da estrutura e distribuição dos ácidos graxos presentes. A diferença entre óleos (líquidos, ácidos graxos predominantemente insaturados) e gorduras (sólidas a temperatura ambiente, ácidos graxos predominantemente saturados), reside na proporção e no tipo de ácidos graxos presentes no grupo acila dos triglicerídeos, já que os óleos e gorduras possuem estrutura química composta de 98% de triglicerídeos e uma pequena quantidade de mono e diglicerídeos (MORETTO & FETT, 1998).

Os óleos e gorduras naturais podem ser o único constituinte de um produto ou podem fazer parte da mistura de diversos constituintes em um composto. Existem casos, entretanto, que se torna necessário modificar as características desses materiais, para adequá-los a uma determinada aplicação.

Portanto, o setor industrial de óleos e gorduras tem desenvolvido diversos processos para manipular a composição das misturas de triglicerídeos.

A estrutura básica dos óleos e gorduras pode ser redesenhada, por meio da modificação química dos ácidos graxos (hidrogenação) e pela reversão da ligação éster (hidrólise), processos químicos amplamente estudados na literatura (HEIZIR, 2004).

O processo de *hidrólise e hidrogenação simultânea* é um processo novo e assim artigos relacionados com o tema são muito escassos. Este processo pode ser inserido como parte de

um sistema integral (biorrefinaria) nos processos convencionais de produção de biocombustíveis na indústria oleoquimica, pois favorece a utilização de matérias-primas (óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais, etc) de qualquer teor de ácidos graxos e umidade, minimizando a formação de glicerol ao converter-se este na matéria prima para gerar o hidrogênio "in situ", para a posterior hidrogenação dos ácidos graxos, que pode em ocasiões melhorar a qualidade dos mesmos ou obter um ácido graxo específico de maior valor agregado dependendo dos preços do mercado, não entanto, o novo processo também oferece a possibilidade de obter biodiesel hidrogenado (BHD). Outras das vantagens do processo proposto estão na utilização do mesmo catalisador na reforma do glicerol é na hidrogenação dos ácidos graxos, além do uso de apenas água e catalisador de acordo com a aplicação industrial.

O estudo abordado nesta tese visa à combinação dos processos de hidrólise e hidrogenação em uma única etapa, a partir do óleo de soja e do sebo bovino, avaliando diferentes catalisadores e auxiliando-se de diferentes ferramentas de trabalho, tais como, técnicas de planejamento de experimentos, seguido de estudos cinéticos, laboratoriais e de sintese de diferentes catalisadores químicos. Além disso, uma abordagem cromatográfica sobre as variações estruturais observadas nos produtos formados é inclusa.

1.2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

Estudo do processo de *hidrólise e hidrogenação simultânea* de óleo de soja e sebo bovino visando à obtenção de ácidos graxos de alto valor agregado obtidos pela hidrogenação catalítica dos mesmos com o hidrogênio gerado "in situ" a partir do glicerol.

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

1. Preparação de catalisadores de níquel e paládio suportados em γ-alumina e sílica mediante a metodologia de impregnação úmida;

2. Caracterização dos catalisadores sintetizados mediante as técnicas de Análise Textural, Difração de raios-X (DRX), Fluorescência de raios-X (FRX), Espectroscopia Fotoeletrônica por raios-X (XPS), Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) e Transmissão (TEM);

3. Avaliar a geração de ácidos graxos de alto valor agregado fundamentalmente a conversão a ácido estearico a partir dos resultados no processo de hidrólise e hidrogenação simultânea dos óleos de soja e sebo bovino, utilizando diferentes catalisadores. Avaliação do efeito da temperatura reacional, tempo de reação, tipo de catalisador, tipo de suporte e quantidade de catalisador;

4. Avaliar parâmetros como o índice de iodo, teor de glicerol e conteúdo de ácidos graxos como indicadores de ocorrência do processo de hidrogenação;

5. Analise estatístico e estudo cinético do processo de hidrólise e hidrogenação simultânea.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho é composto por oito capítulos, sumarizados a seguir:

O Capítulo 1 apresenta a motivação que levou ao desenvolvimento deste trabalho, dada à necessidade de propor uma nova tecnologia que permita o processamento de óleos vegetais e gordura animal de variada qualidade (qualquer teor de ácidos graxos e umidade) para produzir ácidos graxos de alto valor agregado. Além do mais, apresenta a justificativa e os objetivos gerais, e específicos do trabalho.

O Capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos necessários para a realização deste trabalho, tais como, abordagem sobre o processo de hidrólise e hidrogenação simultânea de óleos

vegetais e gordura animal de variada qualidade visando à obtenção de ácidos graxos de alto valor agregado, descrevendo seus aspectos tecnológicos, ambientais, econômicos e sociais. Em seguida, são explicadas as matérias-primas usadas no trabalho, os mecanismos das reações de hidrólises e hidrogenação, enfatizando os benefícios da catalises heterogênea, nas características dos catalisadores usados no processo apresentado e aplicações dos produtos na industria oleoquimica.

No Capitulo 3 se apresentam os materiais e métodos, definindo a metodologia experimental, a análise estatística e a metodologia cinética seguida no desenvolvimento da tese.

No Capítulo 4, são apresentados, avaliados e discutidos os resultados do estudo experimental, a análise estatística, assim como ó estudo cinetico desenvolvido nesta pesquisa e comparados com os dados disponíveis na literatura.

Com base nos resultados relevantes do capítulo anterior, se detalham no Capítulo 5 as conclusões da avaliação do processo em estudo.

Finalmente, são apresentadas, no Capítulo 6, as sugestões.

Capítulo 7: cita as diversas referências bibliográficas (livros, páginas da internet, artigos publicados em periódicos internacionais) utilizadas ao longo deste texto.

CAPITULO 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 ÓLEOS E GORDURAS

O termo lipídio designa um grupo heterogêneo de substâncias insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. São três grandes grupos: lipídios simples (ésteres de ácidos graxos e alcoóis), lipídios combinados ou mistos (lipídios simples conjugados com moléculas não lipídicas) e lipídios derivados (produtos da hidrólise lipídica). Os principais constituintes dos óleos e gorduras são os acilgliceróis, ésteres de glicerol e ácidos graxos (BOBBIO & BOBBIO, 1995a). Juntamente com os acilgliceróis, os fosfolipídios são os maiores componentes lipídicos da natureza. Os lipídios contêm pequenas quantidades de diversos componentes menores, impactando significativamente suas propriedades físicas e químicas (RIBERO & SERAVALLI, 2004), tais como os monos e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (BALAT, 2008; REDA, 2007).

Óleos e gorduras encontram-se amplamente distribuídos na natureza, não só no reino vegetal, mas também no animal, são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), formados pelos triacilglicerídios, apresentando-se em diferentes estados físicos à temperatura ambiente (MORETTO & FETT, 1998). Quimicamente, óleos e gorduras (animal e vegetal) consistem de moléculas de triacilgliceróis (TG), as quais são constituídas de três moléculas de ácidos graxos (AG) de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol (Figura 2.1) (GERIS et al., 2007).

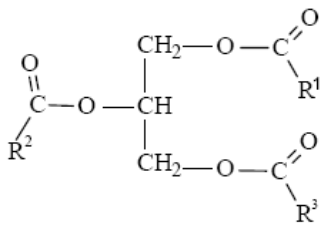


Figura 2.1- Estrutura geral de um triglicerídeo. R^1, R^2, R^3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo serem iguais ou diferentes.

Em princípio, toda matéria prima que contém triglicerídeos em sua composição pode ser usada potencialmente para a produção de biocombustível. Os triglicerídeos são encontrados em (NETO, 2000; SAMPAIO & PARENTE, 2003):

- Óleos e Gorduras de origem vegetal
- Óleos e Gorduras de origem animal
- Óleos e Gorduras Residuais

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídicos, podem ser transformados em biocombustíveis, exemplos de fontes de óleos vegetais: amendoim, milho, soja, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, semente de pinhão manso, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhante às dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicerídicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Desta forma, devido às semelhanças com os óleos vegetais fixos, as gorduras animais também podem ser transformadas em biocombustíveis. Constituem exemplos de gorduras de animais, o sebo bovino, óleos de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, gordura de galinha, entre outras matérias graxas de origem animal, que podem ser obtidas em curtumes, frigoríficos e abatedouros de animais de médio e grande porte (SBRT, 2009).

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima para a produção de biocombustíveis os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais.

2.1.1 Ácidos graxos dos óleos e gorduras

Os ácidos graxos que compõem os óleos e gorduras são compostos formados por uma cadeia de carbonos, de onde se deriva a propriedade lipossolúvel, e um grupo carboxila terminal. São conhecidos ácidos graxos com comprimento de cadeia de carbonos variando entre 2 e 30, porém os mais comuns são aqueles que variam entre 12 e 22 átomos de carbono. (TURATTI; GOMES & ATHIÉ, 2002). A presença ou não de insaturações (duplas ligações na cadeia hidrocarbônica) classifica-os como: saturados (AGS) (não possuem insaturações) e insaturados (AGI) quando apresentam uma insaturação (monoinsaturado, AGMI) ou mais (polinsaturados, AGPI) (GRAFZIOLA; SOLIS & CURI, 2002).

Os ácidos graxos são classificados também de acordo com o número de carbonos presentes em suas moléculas. Ácidos graxos de cadeia curta ou voláteis são os que apresentam 2 a 4 átomos de carbono, como o butírico, o acético; ácidos graxos de cadeia média que formam os triglicerídeos, de 6 a 12 carbonos (caprílico, láurico, capróico, cáprico); ácidos graxos de cadeia longa, de 14 a 24 carbonos (mirístico, palmítico, esteárico) (MAYES, 1990; ROCHA, 2004). Ácidos graxos com 16 a 18 carbonos, com uma dupla ligação, são chamados de monoinsaturados (ácido oléico, elaídico, palmitoléico); e ácidos graxos poliinsaturados são os que possuem de 18 a 24 carbonos com mais de uma dupla ligação (ácidos linoléico, linolênico, araquidônico, eicosapentaenóico, docosahexaenóico) (INNIS, 1991; ROCHA, 2004). Na Tabela 2.1 podemos verificar a estrutura química, a fórmula e o nome de alguns tipos de ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.

Tabela 2.1- Característica de alguns ácidos graxos comuns.

Ácido graxo	Nome IUPAC	Estrutura *(xx:y)	Fórmula
Láurico	Dodecanóico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitico	Hexadecanóico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Esteárico	Octadecanóico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Arachidico	Eicosanóico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behenico	Docosanóico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignocérico	Tetracosanóico	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oléico	Cis-9-Octadedenóico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoléico	Cis-9,cis-12-Octadecadienóico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico	Cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienóico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Erúcico	Cis-1-Docosenóico	22:1	$C_{32}H4_2O_2$

**xx:y* indica *xx* carbonos do ácido graxo com *y* ligações duplas.

Fonte: BALAT, 2008

As propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos que os contenham são largamente determinadas pelo comprimento e pelo grau de insaturação da cadeia hidrocarbônica dos mesmos. A cadeia hidrocarbônica apolar é a responsável pela insolubilidade dos ácidos graxos na água. Logo, quanto maior a cadeia do ácido graxo e menor o número de duplas ligações, menor a solubilidade em água e álcool. De outro modo, o ponto de fusão aumenta com o número de átomos de carbono e diminui com o número de insaturações nos ácidos graxos que compõem o óleo ou gordura (GREGÓRIO & ANDRADE, 2004). A presença de duplas ligações (insaturações) na cadeia faz com que haja uma modificação espacial na cadeia carbonada promovendo seu dobramento no plano o que confere um arranjo mais fraco entre as moléculas o que permite uma dissociação mais fácil, conferindo o estado físico mais liquefeito em relação ao ácido graxo saturado de número de carbonos correspondente (PEREDA et al., 2005). Na Figura 2.2 a seguir podemos observar as moléculas de alguns ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos ou gorduras vegetais.

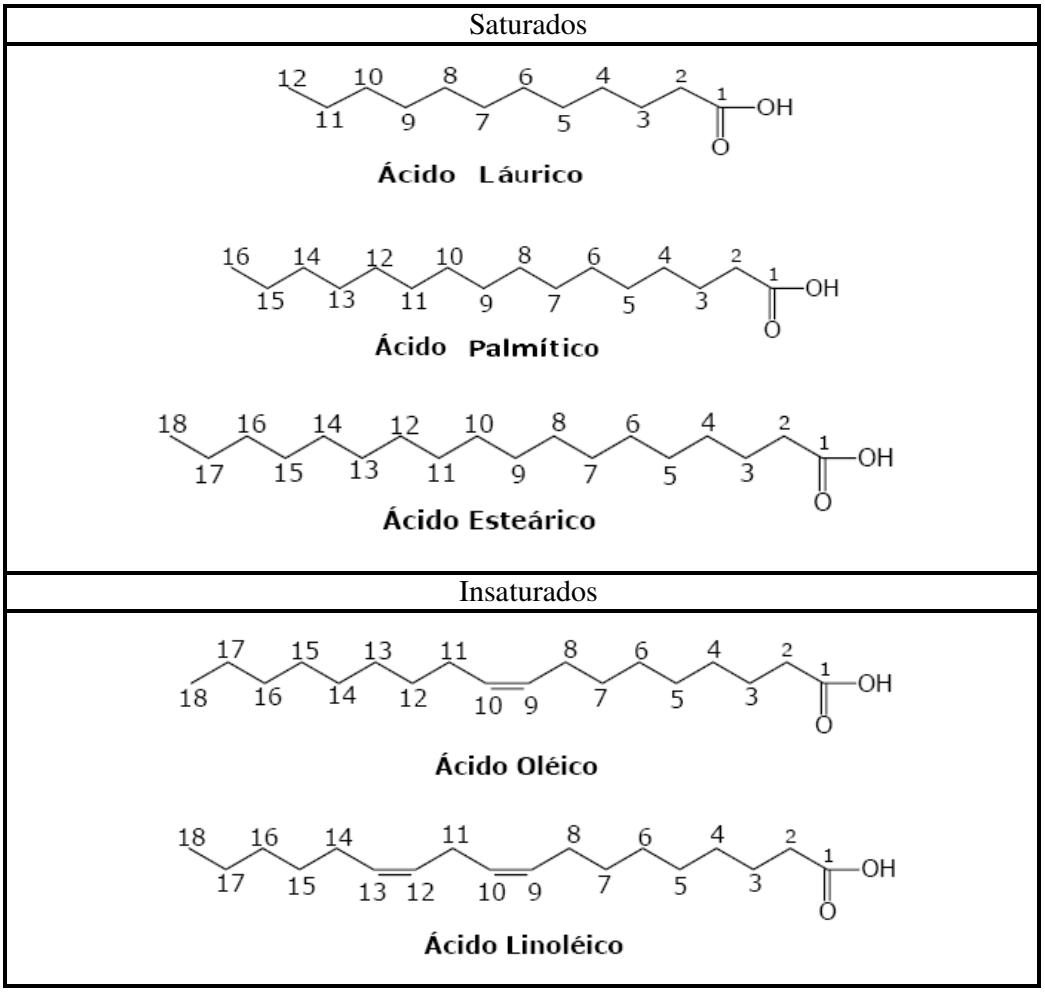


Figura 2.2- Moléculas de ácidos graxos saturados e insaturados. (CHENARD, 2010).

A hidrogenação das duplas ligações de um ácido insaturado leva ao aumento do índice de saturação e, conseqüentemente, ao incremento do ponto de fusão da gordura.

O grau de insaturação influi no ponto de fusão da mistura de ésteres, quanto mais insaturado o ácido, menor o ponto de fusão dos ésteres. As gorduras com elevado teor de ácidos graxos insaturados são líquidas e oleosas (o conceito de oleoso refere-se à consistência e não à estrutura química).

Os ésteres mais saturados são os componentes da gordura. As insaturações podem ser também hidrogenadas pela adição de hidrogênio ativado cataliticamente às duplas ligações. O

ponto de fusão das gorduras eleva-se por esse processo, tanto que as gorduras anteriormente oleosas se tornam sólidas a temperatura ambiente, por isso o termo de solidificação de gorduras. Por tanto se observa, que o fator determinante da denominação de um composto, como óleo ou graxa, é simplesmente seu ponto de fusão (BLUMENAU, 2004).

Na Tabela 2.2 podem ser verificados os altos preços dos principais ácidos graxos destilados no mercado, segundo Informativo Semanal do mês de janeiro de 2012 (www.aboissa.com.br).

Tabela 2.2- Preços dos principais ácidos graxos no mercado.

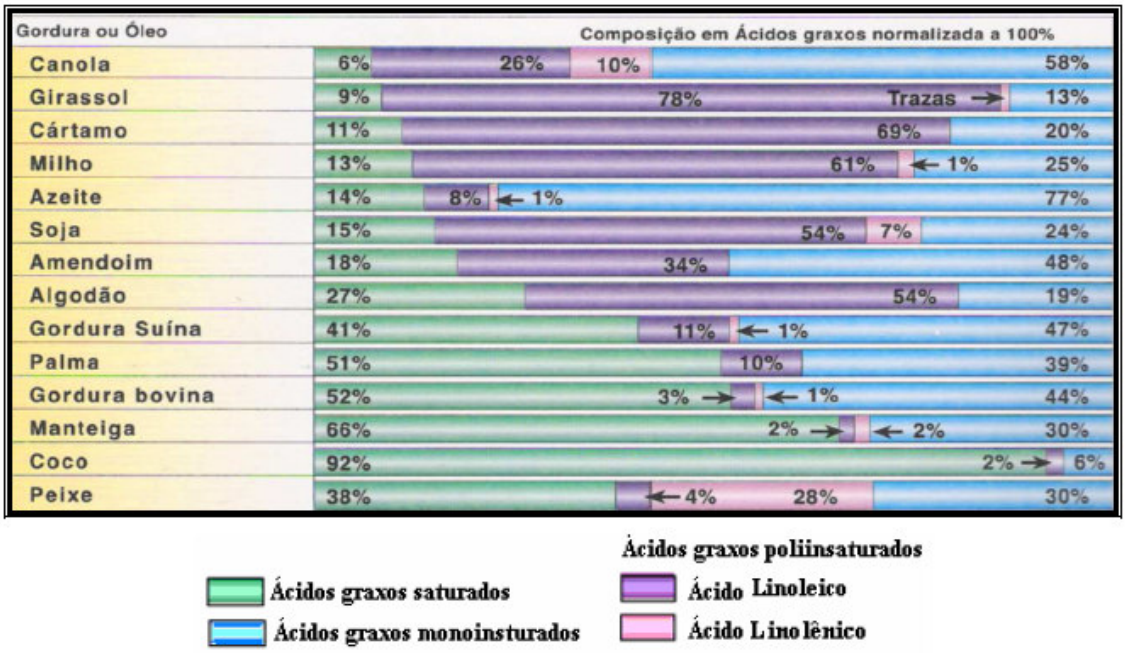
Produto	**Preço (R$/Ton)**	
	Mínimo	Máximo
Ácido graxo destilado de algodão	1.800,00	1.900,00
Ácido graxo destilado de arroz	2.250,00	2.350,00
Ácido graxo destilado de coco	5.500,00	6.500,00
Ácido graxo destilado de girassol	2.500,00	2.600,00
Ácido graxo destilado de mamona	5.500,00	6.000,00
Ácido graxo destilado de palma	2.400,00	2.500,00
Ácido graxo destilado de sebo	2.900,00	2.950,00
Ácido graxo destilado de soja	2.300,00	2.400,00
Ácido oléico animal	3.800,00	3.900,00
Ácido oléico vegetal	USD 1.800,00	USD 2.000,00
Ácido esteárico – dupla pressão	3.200,00	3.300,00
Ácido esteárico – tripla pressão	3.500,00	3.700,00
Ácido esteárico – vegetal	USD 680,00	730,00
Sebo bovino hidrogenado	2.450,00	2.500,00

Como parte integrante dos óleos e gorduras, podemos observar a distribuição (Tabela 2.3), composição e abundância (normalizadas a 100%) Figura 2.3, dos ácidos graxos em alguns óleos comerciais existentes no mercado.

Tabela 2.3- Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras.

Óleo ou Gordura	Composição em ácidos graxos (%)					
	Mirístico $C_{14}H_{28}O_2$	Palmítico $C_{16}H_{32}O_2$	Esteárico $C_{18}H_{36}O_2$	Oléico $C_{18}H_{34}O_2$	Linoléico $C_{18}H_{32}O_2$	Linolênico $C_{18}H_{30}O_2$
Algodão	1,5	22	5	19	50	-
Girassol	-	3,6 – 6,5	1,3 - 3	14 - 43	44 - 68	-
Linhaça	-	6	4	13 - 37	2 - 23	26 - 58
Oliva	1,3	7 – 16	1,4 – 3,3	64 – 84	4 – 15	-
Soja	-	2,3 – 11	2,4 – 6	23,5 – 31	49 – 51,5	2 – 10,5
Sebo	3 – 6	25 – 37	14 – 29	26 – 50	1 – 2,5	-

Fonte: RINALDI, 2007.



Fonte: SILVA, 2005.

Figura 2.3- Composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras utilizados no consumo humano e industrial.

A composição química de ácidos graxos do triglicerídeo é bastante importante visto que influenciam as propriedades físicas essenciais do óleo, como a viscosidade, o ponto de fusão e a estabilidade térmica, permitindo assim prever, o comportamento de cada óleo ou gordura e de seus derivados.

2.2 HIDRÓLISE E HIDROGENAÇÃO DOS ÓLEOS E GORDURAS

2.2.1 Hidrólise de óleos e gorduras

Hidrólise é um termo aplicado a reações orgânicas e inorgânicas em que água efetua uma dupla troca com outro composto.

As primeiras pesquisas sobre a constituição de óleos e gorduras foram realizadas no início do século XIX pelo químico e físico francês Michel-Eugène Chevreul (GUNSTONE, 1967). O cientista mostrou que a hidrólise de óleos e gorduras possibilita a obtenção de ácidos graxos e glicerol (Figura 2.4).

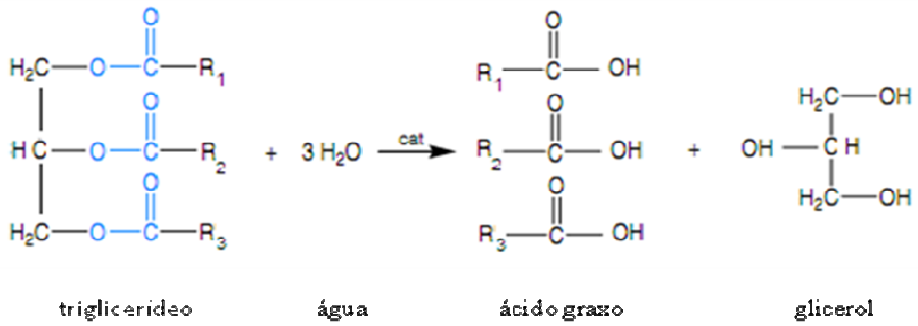


Figura 2.4- Hidrólise de triglicerídeos: Mecanismo geral.

A hidrólise enzimática por lipases é também denominada de lipólise enquanto a hidrólise por catalisador químico é denominada hidrólise química, cisão ou desdobramento (FENNEMA, 1993).

A hidrólise de óleos e gorduras é uma reação de equilíbrio e caracteriza-se por um aumento gradual na velocidade de reação, devido ao aumento da solubilidade da água nos glicerídeos (mono e di). Os principais fatores que afetam esta reação são temperatura, tipo de catalisador, teor de água no meio reacional e a concentração de glicerol liberado na fase aquosa (DIECKELMANN & HEINZ, 1988). A reação procede em estágios, que ocorrem simultaneamente em velocidades diferentes. Nas reações de hidrólise química ou enzimática, os triglicerídeos são convertidos para diglicerídeos e monoglicerídeos e estes em glicerol e ácidos graxos. Todas essas reações são reversíveis.

Na indústria oleoquímica, geralmente são utilizados catalisadores químicos inorgânicos (Tabela 2.4), temperaturas (100 a 280°C) e pressões elevadas (700 psi). O catalisador promove uma maior solubilização dos ácidos graxos em água e um maior contato entre os reagentes, em decurso da formação de emulsões na etapa inicial do processo de hidrólise de glicerídeos (RITTNER, 1996). Na hidrólise química uma menor quantidade de cisão ocorre pela ação da água dissolvida na fase glicerídeo.

Tabela 2.4- Catalisadores químicos e inorgânicos.

Catalisador	**Índice de atividade**
Óxido de zinco	6,0
Óxido de magnésio	3,1
Óxido de cálcio	2,3
Hidróxido de lítio	2,0
Hidróxido de sódio	1,7
Hidróxido de potássio	1,4
Hidróxido de amônia	1,1

Normalmente o rendimento da hidrólise química é superior a 97% e a mistura final deve ser destilada para remover os subprodutos formados durante a reação (RITTNER, 1996). A hidrólise química de óleos e gorduras é de caráter homogêneo e se desenvolve mediante a dissolução de água nos glicerídeos presentes. A água é mais solúvel nos ácidos graxos do que nos glicerídeos e a solubilidade aumenta com o incremento da temperatura (RITTNER, 1996).

A hidrólise enzimática pode ser realizada em condições amenas (20 a 40ºC e pressão atmosférica), reduzindo o gasto enérgico em comparação aos processos físicoquímicos. A produção de ácidos graxos, por cisão enzimática compreende três etapas: preparo da enzima, formação da emulsão e separação do ácido graxo da água. Os ácidos graxos obtidos apresentam cor clara e podem ser separados da fase aquosa com uma solução ácida (RITTNER, 1996).

2.2.1.1 Mecanismos das Reações de Hidrólise

O mecanismo da hidrólise dos óleos e gorduras é o mesmo dos ésteres de ácidos graxos e depende do tipo de catalisador, podendo ser ácidos (ácidos sulfônicos aromáticos), alcalinos (ZnO, MgO, CaO) ou enzimáticos (lipases) (BELITZ & GROSCH, 1985). Na hidrólise alcalina, o íon hidróxido atua como nucleófilo e o mecanismo é de substituição nucleofílica (TORALLES, 1998), conforme esquematizado na Figura 2.5.

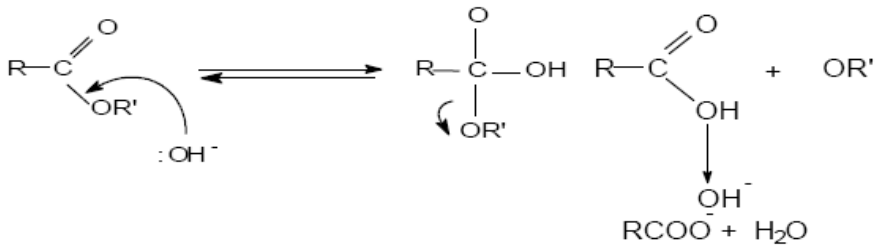


Figura 2.5- Esquema representativo da hidrólise alcalina

Na hidrólise ácida, o mecanismo é praticamente idêntico sendo que os prótons se ligam ao oxigênio da carbonila e tornam a molécula vulnerável ao ataque nucleofílico pela água (TORRALES, 1998), Figura 2.6.

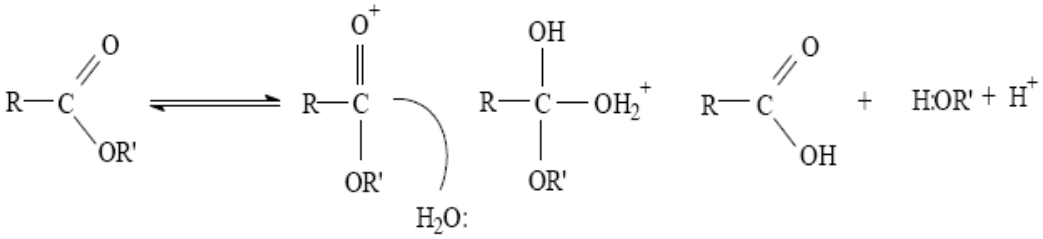


Figura 2.6- Esquema representativo da hidrólise ácida

Na hidrólise enzimática a reação é catalisada por lipases, que compreendem um grupo de enzimas hidrolíticas que atuam na interface orgânica – aquosa, catalisando a hidrólise de ligações éster – carboxílicas de triglicerídeos para liberar ácidos orgânicos e glicerol, podendo a reação inversa (síntese) ocorrer em ambientes pobres em água (JAEGER & REETZ, 1998).

A hidrólise de ésteres de triglicerídeos ocorre por clivagem seqüencial dos grupos acila no triglicerídeo, de tal forma, que num dado momento, a mistura reacional contem não somente

triglicerídeos, água, glicerol e ácidos graxos, como também diglicerideos e monoglicerideos (GUSTONE, 1999; CASTRO et al., 2004), conforme mostrado na Figura 2.7.

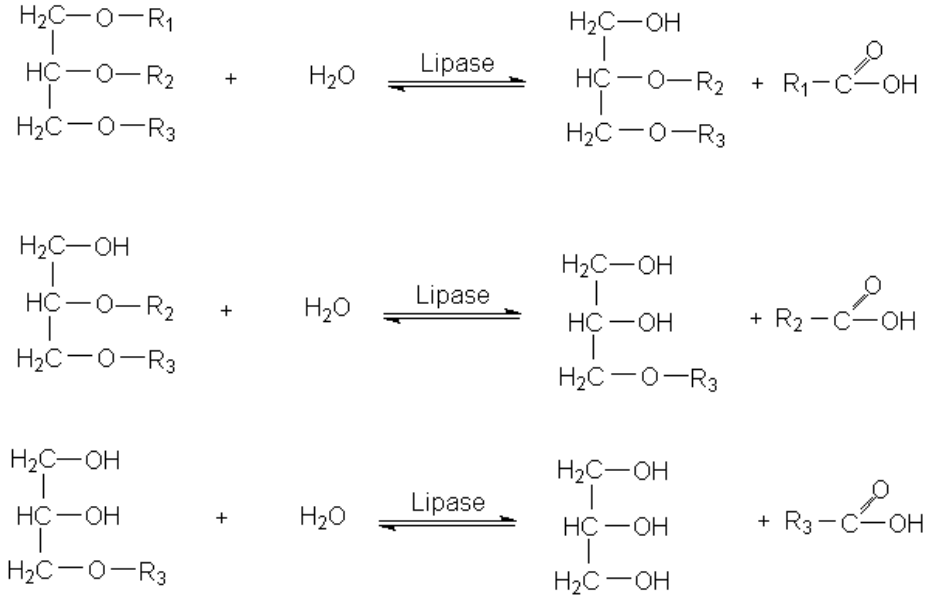


Figura 2.7- Esquema representativo da hidrólise enzimática

Estudos de hidrólise de óleos como pré-etapa na produção de biodiesel são dificilmente encontrados na literatura. MINAMI et al. (2006) realizaram estudos de hidrólise de óleos e gorduras ricos em triacilglicerídeos, através da utilização de água supercrítica. Neste processo puderam observar a existência de três etapas reacionais. Na primeira, o triglicerídeo é transformado em diglicerídeo, na segunda etapa este é transformado em monoglicerídeo, que enfim, na terceira etapa este é hidrolisado para dar origem ao ácido graxo, gerando como subproduto o glicerol.

Este autor e seu grupo observaram que em água supercrítica a reação de hidrólise e a reação reversa ocorrem sem adição de catalisadores, com conversões de ácidos graxos elevadas (em torno de 90%) a 270°C e em aproximadamente 60 minutos de reação.

Segundo RITTNER, (1995) e DARIO, (2006), a eficiência na reação de hidrólise pode atingir 98 a 99% de conversão, em condições de processamento otimizadas. As águas glicerinosas (termo usado para o subproduto formado na hidrólise, uma vez que este se

encontra na presença da água não reagida) contendo 5 – 10% de glicerol, são separadas dos ácidos graxos e submetidas a processamento purificação.

LIMA, (2007) obteve ácidos graxos de mamona e soja a partir da hidrólise de seus respectivos óleos. Este processo foi conduzido na presença de água e ácido nióbico em pó (Nb_2O_5) como catalisador. As melhores conversões encontradas nas reações de hidrólise dos óleos de mamona (82,30%) e de soja (84,32%), foram observadas na razão molar água/óleo igual a 5, conduzida a 300°C com 20% de catalisador. Resultados semelhantes obtiveram CHENARD et al., (2009) ao estudar a hidrólises do óleo de Pinhão Manso puro e em mistura com óleo de mamona para produzir biodiesel. A eficiência da hidrólise foi de 95,6% e 91,7%, respectivamente.

MARTINELLI, 2008, estudou a hidrólise do sebo bovino utilizando semente de mamona que contém a enzima Lipase Ricinius Communis seguido da esterificação de ácidos graxos livres com álcool etílico usando catálise homogênea e heterogênea. A reação heterogênea foi realizada em reator pressurizado durante 120 min. a temperatura de 150°C, relação álcool/óleo 7/1 e 5% de catalisador em relação à massa de ácido graxo. A esterificação homogênea foi realizada em temperaturas de 70°C a 130°C, relação álcool/óleo 5/1 a 9/1 e catalisador de 0,2 a 0,8%. Os resultados mostraram que a hidrólise enzimática durante 24 horas a 40°C, a conversão de triacilgliceróis em ácidos graxos livres (AGL) foi de 90,93%. Na reação de esterificação heterogênea, o catalisador sólido que apresentou melhor resultado foi a Zircônia sulfatada com conversão de 45,3%. Na reação de esterificação homogênea, o rendimento de éster aumentou com o aumento da temperatura, da relação álcool/óleo e da concentração do catalisador. Os melhores resultados foram obtidos a 130°C e com 0,8% do catalisador na relação álcool/óleo de 5/1 ou de 9/1.

Um dos primeiros processos industriais utilizados para a preparação dos ácidos graxos livres por hidrólise de triglicerídeos foi o processo de Twitchell. Nele, o reagente Twitchell

(ácido naftalenoestearosulfonico) foi usado para catalisar a hidrólise de óleos vegetais no ponto de ebulição da água, a pressão atmosférica, utilizando vapor por 36-48h. Por causa do tempo necessário, a grande quantidade de vapor e a utilização de fortes ácidos homogêneos, o processo de Twitchell não é mais de importância comercial (KANOKWAN, 2009).

O processo de batelada autoclave é o método comercial mais antigo atualmente usado para separar a gordura. Esta tecnologia produz misturas de ácidos graxos livres e leva apenas cerca de 6-10 h para todo o processo. O processo de autoclave é mais rápido que o processo de Twitchell devido à operação em alta pressão (1135 kPa). A formação de sabão durante a reação (devido à presença de espécies metálicas adicionadas), o alto consumo de vapor, e a exigência de uma unidade de destilação para continuar a purificar os ácidos graxos estão entre as principais desvantagens deste processo (KANOKWAN, 2009).

O processo contracorrente contínuo, de alta pressão, mais popularmente conhecido como o processo de Colgate-Emery, é o método mais utilizado atualmente para a hidrólise de triglicerídeos. A alta temperatura e pressão utilizadas permitem menor tempo de reação. Embora a tecnologia não catalítica neste processo seja eficaz, exige um elevado investimento de capital e custos operacionais elevados associados com a grande quantidade de vapor necessária para o procedimento ideal (KANOKWAN, 2009).

A relação água-óleo é um fator importante para essa reação. Por exemplo, KING et al., (1999) obtiveram altas conversões em tempos de reação mais curtos do que 10 minutos realizando a hidrólise do óleo de soja em água subcrítica em 270-340°C e 13000 kPa, com uma baixa relação molar óleo-água (1:5). PINTO E LANÇAS, (2006) relataram o efeito do uso de água subcrítica na reação de hidrólise do óleo de milho, utilizando uma relação de massa de óleo-água de 85:15. Nenhuma conversão do óleo foi encontrada a 150 e 200°C, mas a 250 e 280°C conversões de até 80% e 100% foram alcançadas, respectivamente (KANOKWAN, 2009).

2.2.1.2 Produtos obtidos por Hidrólise

Os ácidos graxos obtidos por hidrólise, geralmente podem ser submetidos a processos físicos de separação por destilação simples ou fracionada, solidificação e prensagem, cristalização fracionada direta ou em solventes (SONNTAG, 1984; HARALDSSON, 1991).

Os ácidos graxos purificados podem ainda ser submetidos a vários processos de transformação química como hidrogenação, esterificação, etoxilação, sulfatação, sulfonação, oxidação e condensação (MEFFERT, 1984; MARKLEY, 1960).

O glicerol recuperado é utilizado praticamente em toda a indústria. As principais áreas de aplicação da glicerina (termo que se aplica aos produtos purificados disponíveis comercialmente, normalmente contendo 95% de glicerol em sua composição) são: a alimentícia, a farmacêutica, a produção de bebidas, a cosmética, a indústria do tabaco, as resinas alquídicas, as embalagens, os lubrificantes, os adesivos, as cerâmicas, os produtos fotográficos dentre outras (KNOTHE, 2005) e (CALDEIRA, 2005).

Desta forma a glicerina é um produto que teoricamente possui um grande potencial de mercado, entretanto com o aumento da produção de biodiesel a sua oferta se eleva e o preço do produto cai proporcionalmente. Além disso, é gerado um excedente de glicerina no mercado que pode torná-la um efluente e não um produto com valor econômico.

Têm sido realizados estudos para novas aplicações da glicerina como na indústria petroquímica para a produção de biogasolina e na composição de fluidos e lamas para perfuração de poços de petróleo (uso já aprovado tecnicamente pela Petrobras) (CALDEIRA, 2005) e (CAJAÍBA, 2005).

2.2.2 Hidrogenação de óleos e gorduras

Hidrogenação ou endurecimento de óleos e gorduras é a conversão dos diversos radicais insaturados dos glicerídeos graxos em glicerídeos mais saturados, ou completamente saturados, mediante a adição de hidrogênio em presença de um catalisador.

O hidrogênio gasoso reage com o óleo ou a gordura na presença de um catalisador (platina, paládio ou níquel), industrialmente o níquel, por ser de menor custo. O catalisador adsorve os regentes sobre a sua superfície, rompendo parcialmente as duplas ligações entre os carbonos e a ligação simples entre os hidrogênios, efetivando em seguida a adição dos hidrogênios e a dessorção da superfície do catalisador.

Diversas gorduras e óleos são convertidos por hidrogenação parcial em gorduras de composição mais apropriada para gorduras de cozinha, margarina e outros comestíveis e, também, na fabricação de sabões e outros empregos químicos. O objetivo da hidrogenação está não apenas na elevação do ponto de fusão, mas também em melhorar em grande medida as qualidades de estocagem e propriedades lépticas e aromáticas de muitos óleos.

A hidrogenação na tecnologia moderna de óleos e gorduras naturais é empregada em larga escala para o processamento de óleos comestíveis, graxas lubrificantes, sabão e óleos industriais. A aplicação da hidrogenação na conversão química dos óleos foi a mais importante e a mais significativa de todas as melhorias químicas verificadas na indústria graxa (MARIA, 2007).

Segundo o grau de hidrogenação, será possível obter graxas e produtos diferentes. Temos três tipos de hidrogenação (JESÚS-BLAS, 2009):

- Hidrogenação leve: a reação é rápida, o índice de iodo final pode estar perto de 100.
- Hidrogenação parcial: neste caso a reação se interrompe ao alcançar a curva de sólidos desejada. O índice de iodo final é variável de acordo com a aplicação, mais é comum que esteja entre 50 e 100.
- Hidrogenação completa: seu objetivo final é a saturação de todas as moléculas de óleo, a reação se completa até conseguir esse objetivo. O índice de iodo final está perto de 0 e o ponto de fusão é muito elevado.

2.2.2.1 Mecanismos da Hidrogenação

Quando um alceno é colocado para hidrogenar na presença de catalisador, paralelamente ocorrem reações de isomerização. Para simplificar, na Figura 2.8 estão representadas as reações de hidrogenação e isomerização, apenas do 18:3 (linolenato de metila). As reações no sentido vertical são de hidrogenação, nas quais dois átomos de hidrogênio são adicionados ao regente; as reações na horizontal são de isomerização, nas quais a insaturação tem sua posição ou geometria modificada.

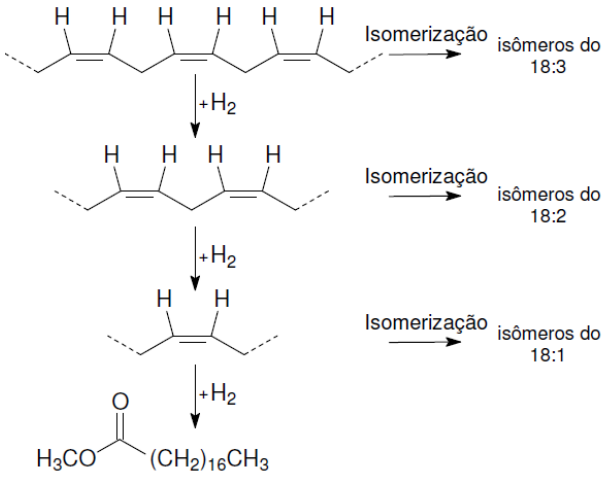


Figura 2.8- Rota simplificada da hidrogenação do linolenato de metila (BOURIAZOS, 2008).

Investigando detalhadamente o porquê desses produtos, faz-se necessário compreender o mecanismo da reação de hidrogenação dos derivados dos ácidos graxos. No mecanismo da reação, os reagentes, hidrogênio e substrato, devem interagir com o metal. A chave desta interação vem do fato de que os metais possuem orbitais 3d deficientes de elétrons. Isto faz com que a superfície do metal seja suscetível a ataques nucleofílicos de outras moléculas. Muitas das moléculas de hidrogênio são dissociadas quando interagem com a superfície metálica (BRUICE, 2003). A interação entre o ácido graxo e o metal pode ser simétrica ou assimétrica (CABRERA, 2006). Na primeira, o orbital π da dupla ligação interage com o

metal; na segunda, apenas um átomo de carbono ou um átomo de hidrogênio interage com o metal. Na primeira interação, a ligação π será quebrada e a molécula pode girar livremente ao redor da ligação σ C-C.

Existem vários mecanismos que podem ser adotados para explicar as observações experimentais tais como a taxa de reação, seletividade, isomerização geométrica e de posição. Porém, o mais aceito foi proposto por COENEN, (1976). A molécula adsorvida (Figura 2.9), na forma de um intermediário semi-hidrogenado, pode passar por quatro rotas mecanísticas: ela pode dessorver sem nenhuma mudança, reagir com outro átomo de hidrogênio e dessorver na forma saturada, isomerizar de cis para trans ou isomerizar a posição da dupla ligação.

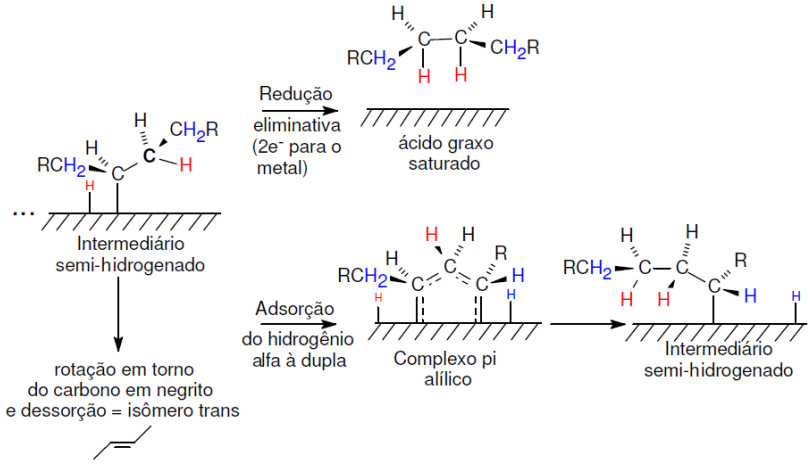


Figura 2.9- Mecanismo de hidrogenação com catalisador de Níquel (HITZLER, 1998)

São formas de isomerização:

a) Isomeria de posição: É o deslocamento da dupla ligação pela cadeia carbônica. Desta forma, se os átomos de hidrogênios na cor azul forem perdidos para o metal, o isômero é formado. A nova dupla ligação será localizada uma posição adjacente à original. Esse processo pode se repetir várias vezes e a dupla pode percorrer toda a cadeia carbônica.

b) Isomeria cis-trans: Se, no estado semi-hidrogenado, o hidrogênio na cor vermelha for adsorvido à superfície do metal, a cadeia sofrerá rotação para uma conformação mais

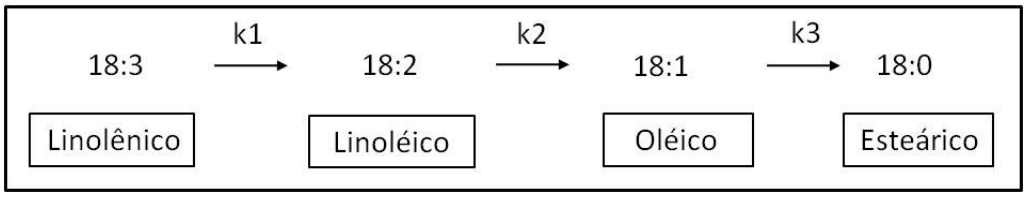
> estável, formando o isômero trans. A formação de isômero trans é resultante das condições de hidrogenação e da natureza da superfície do catalisador. A forma de explicar isso é assumindo que nem todos os sítios ativos do catalisador foram ocupados por átomos de hidrogênio. O tempo de vida do intermediário semi-hidrogenado dependerá da concentração de átomos de hidrogênio adsorvidos. Se eles estão presentes em grande quantidade, o intermediário será hidrogenado completamente e se dissolverá na superfície do metal na forma saturada. Assim, a isomerização será suprimida. Em pequena concentração de hidrogênio, o intermediário semi-hidrogenado estará sujeito à isomerização.

(COENEN, 1976) postulou que, inicialmente, todos os ácidos graxos são adsorvidos à superfície metálica por uma dupla ligação. Em baixas concentrações de hidrogênio, os poliinsaturados podem perder seu hidrogênio metilênico, ficando ligados ao metal por três átomos de carbono. Em seguida, a outra dupla ligação pode ser adsorvida, devido ao favorecimento geométrico. Dessa forma, ocorrerá uma monopolização da superfície metálica pelos ácidos graxos poliinsaturados, resultando numa maior seletividade desses em relação ao 18:1.

Esta teoria de COENEN pôde ser confirmada pelo trabalho de HSU e colaboradores (DUPONT, 2002). Neste trabalho, o óleo de canola foi hidrogenado com catalisador de Paládio suportado em carbono. Segundo os autores, a alta pressão de hidrogênio ocupa praticamente todos os sítios disponíveis na superfície do catalisador e impede que os ácidos graxos poliinsaturados alcancem o estado “poli-adsorvido”, citado no parágrafo acima. Desta forma, o estado inicial do 18:3, 18:2 e 18:1 foram idênticos. Porém, a pressões mais baixas, a teoria postulada por COENEN foi confirmada, de forma que o 18:3 e 18:2 reagiram primeiro que o 18:1, gerando um aumento deste o início da reação.

2.2.3 Seletividade

As reações de hidrogenação podem ser expressas como:



As reações são consideradas de primeira ordem e irreversíveis (ALLEN, 1982).

A seletividade do processo se refere à relação entre as constantes de velocidade de reação de duas espécies participantes de ácidos graxos e corresponde à preferência na hidrogenação de grupos acil trienóicos e dienóicos em relação aos grupos monoenóicos, evitando a consequente formação de ácidos graxos saturados.

Os tipos de seletividade são os seguintes (DRAGUEZ DE HAULT & DEMOULIN, 1984; COENEN, 1974; ALLEN, 1982; HOFFMANN, 1989c; COENEN, 1976):

- *Seletividade linoléica* (SR_I ou Sl): é a relação entre as constantes de velocidade K2/K3. É desejável que Sl seja alta e, consequentemente, altos rendimentos de compostos monoenóicos são formados, com pequena formação de ácido esteárico. Para catalisadores de níquel altamente seletivos, Sl pode atingir 90 - 100, ou seja, ácidos graxos 18:2 são hidrogenados a 18:1 de 90 a 100 vezes mais rápido que os ácidos graxos 18:1 passam a 18:0.

- *Seletividade linolênica* (SR_{II} ou Sln): é a relação entre as constantes de velocidade K1/K2. Para alta Sln, são obtidos altos rendimentos de compostos dienóicos. Para a maioria dos catalisadores de níquel, Sln é próxima de 2, enquanto que catalisadores de cobre atingem Sln na faixa de 6 - 15. Apesar de mais seletivos em relação aos ácidos graxos trienóicos, como o ácido linolênico, os catalisadores de cobre hidrogenam muito mais lentamente que os de níquel. Além disso, são mais sensíveis ao envenenamento e devem ser completamente removidos do óleo para evitar o efeito prejudicial do cobre em relação à oxidação e à estabilidade do sabor e aroma.

- *Isomerização específica* (Si): é a relação entre o número de duplas ligações trans formadas e o número de duplas hidrogenadas. Normalmente, quanto maior a seletividade Sl, maior a formação de isômeros trans e, portanto, maior Si.

- *Seletividade triglicerídica* (St): é uma medida da extensão em que diferentes cadeias de ácidos graxos em um triacilglicerol se comportam independentemente. Para alta St, a proporção de acilgliceróis tri-saturados é baixa, correspondendo a uma formação por acaso. Baixa St geralmente ocorre juntamente com baixa Sl e a combinação produz alta proporção de triestearato.

As seletividades podem ser determinadas por métodos gráficos ou por programas iterativos em computadores, levando em consideração as composições em ácidos graxos dos reagentes e dos produtos e os tempos de reação (ALLEN, 1982; ALLEN, 1983). Na presente tese serão calculadas as seletividades *linoléica* e *linolênica*.

2.2.4 Produção de Hidrogênio a partir do glicerol

A demanda de H_2 está aumentando devido à utilização em refinarias e indústrias químicas e também aos avanços técnicos na indústria de células a combustível. Portanto, é necessário encontrar uma fonte renovável de matéria-prima para a produção de H_2. Atualmente, quase 95% do H_2 é produzido a partir de matérias-primas fósseis baseada nos combustíveis que não são renováveis (SUSHIL, 2008).

O glicerol pode ser usado para produzir uma variedade de produtos químicos e combustíveis, incluindo o hidrogênio. A produção de hidrogênio a partir de glicerol requer clivagem da ligação C-C (LUO, 2008). Tecnologias baseadas em recursos renováveis para produção de hidrogênio são atraentes opções para o futuro, devido à natureza de carbono neutro dessas tecnologias, com poucos efeitos para o ambiente (SUSHIL, 2009).

2.2.4.1 Reforma em fase líquida (APR – Aqueous Phase Reforming)

A reação de reforma em fase líquida (APR – Aqueous Phase Reforming) de orgânicos oxigenados se tornou uma alternativa atraente para a produção de hidrogênio devido às várias ventagens em relação aos métodos tradicionais. As principais ventagens estão relacionadas à economia de energia, pois não há necessidade de vaporização dos reagentes e pelo fato da reação ser conduzida em temperaturas baixas, em torno de 250 - 270°C em comparação com a reforma a vapor que opera em temperaturas superiores a 500°C. A operação a baixas temperaturas evita reações paralelas de decomposição dos compostos oxigenados e ainda favorece a reação de shift, tornando possível a geração de hidrogênio com baixa concentração de monóxido de carbono, em apenas um único estágio. Além disso, os compostos oxigenados utilizados na reação não são inflamáveis nem mesmo tóxicos, permitindo que os mesmos sejam estocados e manipulados sem perigo. No caso de haver necessidade de purificação do hidrogênio produzido, este processo também é favorecido, pois a reação é conduzida sob pressão, tipicamente entre 15 e 50 atm, e nestas pressões o hidrogênio pode ser purificado por processos de adsorção ou por tecnologias que utilizam membranas e o dióxido de carbono pode ser facilmente separado por seqüestro de CO_2 (DAVDA et al., 2005).

O trabalho pionero que demostrou ser possível a produção de hidrogênio a partir de açúcares e álcoois através da reação de reforma em fase líquida, em baixas temperaturas e num único reator, foi apresentado por DUMESIC et al. (2002). Os autores avaliaram a APR de metanol, etilenoglicol, glicerol, sorbitol e glicose. O catalisador de platina suportado em alumina apresentou alta atividade e boa seletividade para produção de hidrogênio a partir destes compostos, porém melhorias são necessárias para tornar o processo mais rentável. Uma das áreas que necessita de mais pesquisas relaciona-se com o desenvolvimento de novos catalisadores, que sejam mais econômicos e que exibam alta atividade em baixas temperaturas para minimizar os efeitos indesejados das reações de decomposição homogênea.

CLAUS E LEHNERT, (2008) estudaram o efeito do tamanho de partícula de Pt e tipo de suporte no processo APR de glicerol puro e bruto (obtido a partir de usina de biodiesel). Foi encontrado que a seletividade do hidrogênio é maior com partículas maiores (3,1 nm, comparado a 1,6 nm). Da mesma forma, a mistura de fases de Al_2O_3 apresentou a maior seletividade em relação a fase γ e boehmita. Além disso, devido às impurezas presentes no glicerol cru, a seletividade a H_2 mostrou-se inferior ao glicerol puro.

NAVARRO et al., (2008) estudaram APR de glicerol em catalisadores de Ni suportados em alumina com vários promotores, tais como, Ce, Mg, Zr e La. Os catalisadores de Ni sofreram desativação grave e a razão era a transformação gradual do estado metálico para o estado oxidado. A maior conversão de glicerol (37%) foi conseguida com catalisadores promovidos com lantânio.

MANFRO, (2010) concluiu que o catalisador Ni/CeO_2 mostrou grande potencial para ser usado na reforma da fase líquida do glicerol, com boa atividade e alta produção de hidrogênio. Usando solução de glicerol de 1%, alcançou uma conversão máxima de 30% de glicerol a 270°C, com fração molar de H_2 maior que 70%. Esses catalisadores suportados em CeO_2 mostraram menor formação de metano do que os catalisadores de níquel suportados em alumina. O aumento na concentração de glicerol de 1 para 10% causou decréscimo na conversão de glicerol e produção de hidrogênio.

2.2.5 Hidrólise e Hidrogenação simultânea de óleos e gorduras

A hidrólise e hidrogenação de óleos vegetais e gordura animal são processos químicos amplamente estudados na literatura, sobretudo quando se realizam separadamente. Porém encontrar estudos e resultados experimentais do processo integrado é muito escasso.

No entanto, poder realizar ambos os processos em um mesmo sistema sem dúvida constitui uma grande vantagem, porque por uma parte se minimiza a formação de glicerol ao converter-se este na matéria prima para produzir hidrogênio, necessário para a posterior hidrogenação dos ácidos graxos presentes, que pode em ocasiões melhorar a qualidade dos mesmos ou obter um ácido graxo específico de maior valor agregado e por outra parte se evitam os custos de transporte por conceito geração "in situ" do hidrogênio.

Adicionalmente, matérias primas pouco valorizadas como o sebo podem-se tornar opções nada despreciáveis, considerando sua elevada produção e baixo custo de comercialização como importantes fontes de matérias primas para obter produtos de alto valor agregado. A seguir, na Figura 2.10 se mostra o esquema geral da combinação dos processos.

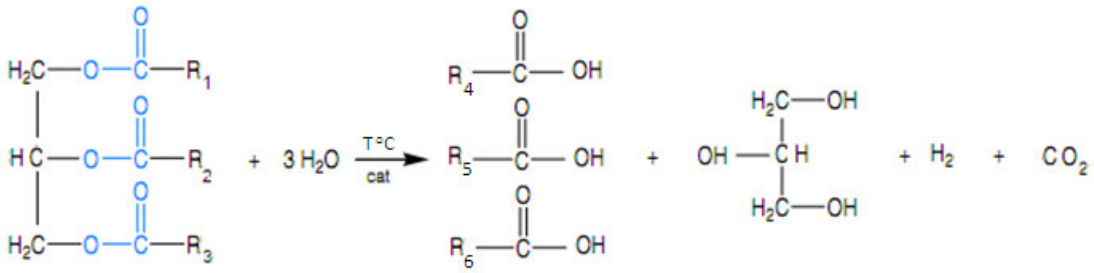


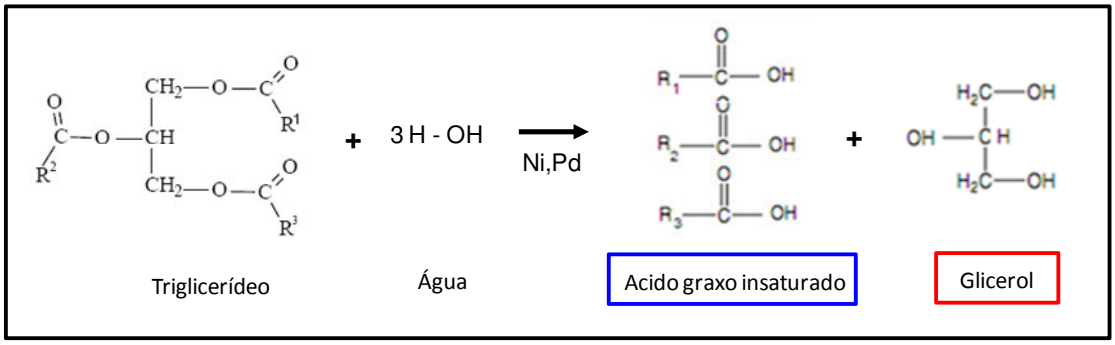
Figura 2.10- Esquema representativo da hidrólise e hidrogenação simultânea.

2.2.5.1 Etapas do processo

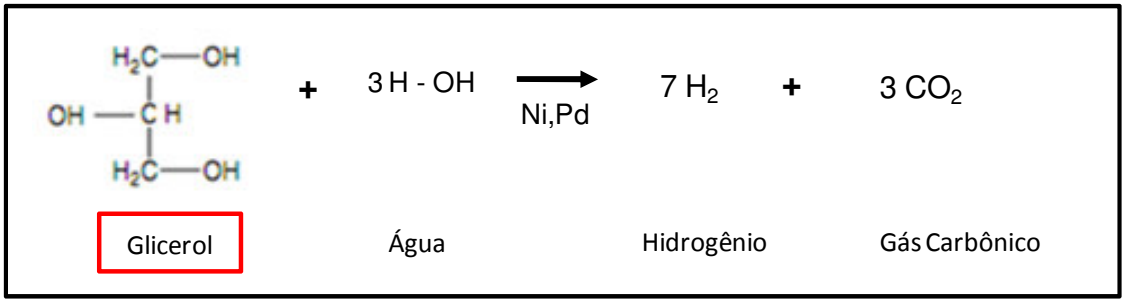
O processo de hidrólise e hidrogenação simultânea envolve basicamente três etapas. As etapas são: hidrólise, reforma em fase liquida do glicerol e hidrogenação. O processo ocorre da seguinte forma:

Etapa 1. Hidrólise do óleo ou gordura: a hidrólise pode ser realizada com ou sem catalisador. Se for usado o catalisador heterogêneo ácido os prótons (H^+) da água se ligam ao oxigênio da

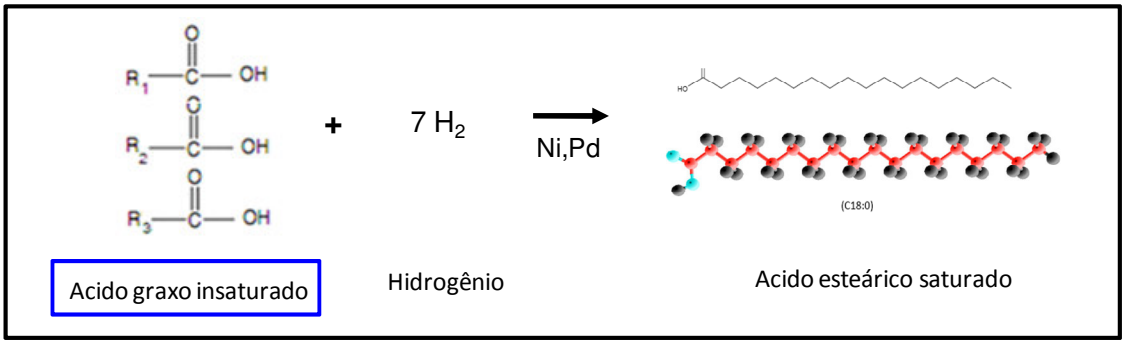
carbonila e tornam a molécula vulnerável ao ataque nucleofílico pela água formando ácidos graxos e glicerol. Caso a reação seja conduzida usado o catalisador básico este reage com o óleo ou gordura gerando ésteres inorgânicos de ácidos graxos e glicerol.



Etapa 2. APR do glicerol: O glicerol gerado na 1ra etapa (hidrólise) em contato com o catalisador sofre a reação de reforma em fase líquida, gerando gás hidrogênio.



Etapa 3. Hidrogenação: O hidrogênio gerado na 2da etapa (reforma) hidrogena as duplas ligações da cadeia carbônica dos ácidos graxos, formando ácidos graxos saturados.



2.2.6 Materias primas.

As reações de hidrólise e hidrogenação dos óleos e gorduras avaliadas nesta tese serão realizadas utilizando como matérias-primas o óleo de soja e o sebo bovino. A seguir serão caracterizadas ambas as matérias.

2.2.6.1 Óleo de Soja

A Soja é um grão rico em proteínas, cultivado comercialmente como alimento tanto para humanos quanto para animais. É uma planta com grande variabilidade genética, tanto no ciclo vegetativo como no reprodutivo, sendo também influenciada pelo meio ambiente. O nome científico é Glycine Max, pertence à família botânica Fabaceae (leguminosa) (CISOJA, 2009).

O óleo de soja é obtido dos grãos da soja. Seu emprego apresenta muitas vantagens, tais como: alto conteúdo de ácidos graxos essenciais; formação de cristais grandes, que são facilmente filtráveis quando o óleo é hidrogenado e fracionado; alto índice de iodo, que permite a sua hidrogenação produzindo grande variedade de gorduras plásticas, e refino com baixas perdas (POUZET, 1996).

O óleo de soja é o mais empregado no processo de hidrogenação. Durante esse processo, o ácido linoléico (C18:2 9c12c) que está na forma cis é reduzido e são produzidos o ácido oléico (C18:19c) forma cis, o ácido elaídico (C18:1 9t) forma trans e o ácido esteárico (C18:0) forma cis (SABARENSE, 2003).

Como a presente dissertação trata da utilização de um método alternativo para hidrogenação de óleos vegetais, é importante caracterizar que o óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3). A composição de ácidos graxos do óleo de soja se mostra a continuação na Tabela 2.6. Observando essa tabela podemos perceber que, em média, mais de 95% dos ácidos graxos são formados por ácidos graxos insaturados

com 18 átomos carbonos na cadeia carbônica. Após o processo de hidrólise e hidrogenação simultânea que foi descrito na Seção 2.2.5, espera-se que esses ácidos graxos insaturados convertam-se em *ácido esteárico*. Esse ácido é amplamente utilizado na indústria química na fabricação de sabão, cosméticos, tintas e vernizes, detergentes, produtos de química fina, materiais plásticos, produtos farmacêuticos, borracha e pneus, velas, fabricação de ração animal, na produção de lubrificante, uso veterinário e conservação de couro, entre outros. O ácido Esteárico apresenta preços no mercado entre R$ 3300 – 3700.

O Brasil, por apresentar clima tropical e subtropical, é favorecido com uma gama de matérias primas para extração de óleo vegetal, além do clima propício, o país possui aproximadamente 90 milhões de hectares de terras disponíveis para o processo produtivo de oleaginosas. Segundo a Embrapa, o Brasil tem grande oportunidade de tornar a agricultura de energia um componente relevante do seu agronegócio (CAMPANHOLA, 2009).

A soja é uma cultura de grande importância econômica. É a espécie oleaginosa mais cultivada no mundo, com estimativa de produção no ano agrícola 2010/2011 de 251,29 milhões de toneladas (EUA, 2010). O Brasil é o segundo maior produtor e exportador mundial, com uma área cultivada de aproximadamente 24,158 milhões de hectares e uma produção ao redor de 74,99 milhões de toneladas de grãos na safra 2010/2011 (CONAB, 2011), o que corresponde a 27% da produção mundial.

A importância econômica dessa cultura está pautada na possibilidade de extrair do grão um óleo de qualidade desejável para a alimentação humana quanto para a produção de biodiesel. Atualmente para o suprimento de uma eventual demanda de óleos vegetais voltados para a produção de combustíveis alternativos, o óleo de soja é a opção mais imediata, responde por 90% da produção de óleo vegetal no Brasil, e já existe uma infra-estrutura instalada considerada adequada para a sua produção nos volumes exigidos à implementação do B5 na matriz energética nacional.

Nas Tabelas 2.5 e 2.6, são apresentadas as principais características físico-químicas e composição de ácidos graxos do óleo de soja de acordo a The United States Pharmacopeia - USP 27; RDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA, respectivamente.

Tabela 2.5- Características físico-químicas do óleo de soja.

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico (25ºC)	g/cm³	0,916 - 0,922
Índice de Refração (25ºC)	-	1,465 - 1,475
Índice de Iodo	g I_2 / 100g	120 - 141
Índice de Saponificação	mg KOH/g	180 - 200
Matéria Insaponificável	%	< 1,0%
Acidez, óleo refinado	g ácido oleico/100g	< 0,3
Acidez, óleo bruto	g ácido oleico/100g	< 2,0
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Fonte: *Valores de Referência: The United States Pharmacopeia - USP 27; RDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.*

Tabela 2.6- Composição de Ácidos Graxos do óleo de soja.

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

Fonte: *Valores de Referência: RDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.*

A composição química do óleo de soja está centrada no alto conteúdo de ácido linoléico (Figura 2.11).

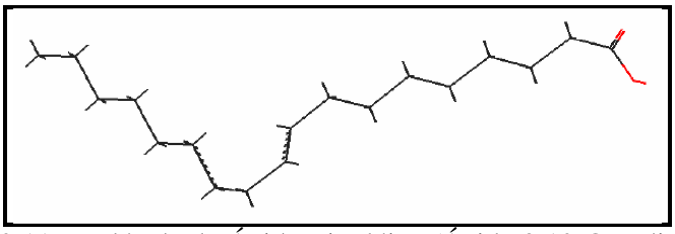


Figura 2.11- Molécula do Ácido Linoléico (Ácido 9,12-Octadienóico).

2.2.6.2 Sebo Bovino

O sebo é uma gordura de origem animal (bovina) com aspecto pastoso à temperatura ambiente, de cor esbranquiçada com odor característico. O sebo pode ser extraído de qualquer parte do animal. A qualidade do produto final está relacionada com a qualidade da matéria-prima utilizada e com um bom controle de qualidade do processo e transporte (CAMPESTRE, 2012).

Gorduras animais, como o sebo bovino, apresentam uma quantidade maior de AGS. SINCLAIR et. al., (1982) ao avaliarem o perfil de ácidos graxos em bovinos encontraram os teores de 49,0; 42,2 e 8,8% para os AGS, AGMI e AGPI, respectivamente. Sendo que os ácidos graxos mais representativos em bovinos são o oléico, o palmítico e o esteárico.

A pecuária brasileira está entre as maiores do mundo. O Brasil possui o segundo maior rebanho de gado bovino do mundo (ANUALPEC, 2010; MARTINS, 2011), esse resíduo gorduroso é constituído por triacilgliceróis que têm na sua composição principalmente ácidos palmítico (~30%), esteárico (~20 – 25%) e oléico (~45%).

Considerando a sua alta produção e baixo custo de comercialização, o sebo bovino apresenta-se como uma opção de matéria-prima para a produção de biodiesel, combustível alternativo ao diesel de petróleo (MOURA et al., 2006). Também é utilizado na fabricação de sabão, cosméticos, tintas e vernizes, na industria química como base para produção de ácido utilizado em pneus, flavorizantes, e a estearina para produção de velas, fabricação de ração animal, na produção de lubrificante, uso veterinário e conservação de couro, entre outros (CAMPESTRE, 2012).

O que consolidou a gordura do boi como uma das principais matérias-primas na obtenção de biocombustível foi sua viabilidade econômica, vantagens energéticas e ambientais. *"O sebo é uma matéria-prima mais barata do que o óleo de soja. É importante aproveitar o resíduo, que antes gerava um passivo com o meio ambiente"*, a utilização do sebo como matéria prima têm as seguintes vantagens (ARANDA, 2009):

- *Não compete com os alimentos,* felizmente, no Brasil é cada vez menor a utilização de gorduras animais na alimentação humana.
- *Transforma-se um resíduo em biocombustível ou em uma fonte importante de ácidos graxos de alto valor agregado,* Sim, à medida que o país se tornou o principal exportador de carne do mundo, o volume de sebo produzido no Brasil passou a ser um subproduto. Antes do PNPB, muitos frigoríficos e curtumes chegaram a enterrar sebo. Outros o queimavam em caldeira, o que certamente produz emissões de acroleína, pela queima da glicerina embutida na gordura.
- *O sebo possui maior estabilidade à oxidação* que o óleo de soja. Em condições adequadas, o sebo pode ser estocado por mais tempo que a soja. Isso ocorre pelo pequeno teor de moléculas com insaturações conjugadas, quase ausentes no sebo e presentes na maior parte dos óleos vegetais.
- *As análises de ciclo de vida* mostram que o sebo é ambientalmente mais favorável que a maioria dos óleos vegetais. Isso significa que, analisando-se toda a cadeia de produção, emite-se menos CO_2 usando sebo do que colza ou soja, por exemplo.
- *O sebo é uma vocação brasileira.* O Brasil será, cada vez mais, o maior provedor de carnes do mundo, e conseqüentemente de gorduras também.
- *Tecnologia nacional.* O Brasil foi o primeiro país no mundo a montar grandes plantas totalmente com sebo. No princípio, muitas grandes empresas estrangeiras questionavam a possibilidade de se fazer biodiesel de sebo. Após a experiência do Brasil, os EUA

aumentaram significativamente o emprego do sebo na produção do biodiesel; fato que poderia ocorrer com outros produtos derivados do sebo

- *O sebo é mais barato.* R$100 a R$200 por tonelada mais barato que o óleo de soja. Essa diferença faz uma planta sair do vermelho e apresentar resultados lucrativos. Assim geram-se empregos e o PNPB se consolida.

Nas Tabelas 2.7 e 2.8, são apresentadas as principais características físico-químicas e composição de ácidos graxos do Sebo bovino de acordo a Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes (catálogo da American Oil Chemists Society, AOCS), respectivamente.

Tabela 2.7**-** Características físico-químicas do Sebo bovino.

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico (25ºC)	g/cm³	0,903 - 0,907
Índice de Refração (40ºC)	-	1,450 - 1,458
Índice de Iodo	g I_2 / 100g	33 - 47
Índice de Saponificação	mg KOH/g	190 - 200
Matéria Insaponificável	%	< 0,5%
Ponto de Fusão	ºC	45 - 48

Fonte: *Valores de Referência: Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes - AOCS.*

Tabela 2.8**-** Composição de Ácidos Graxos do Sebo bovino.

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Mirístico	C14:0	1,0 - 6,0
Ácido Palmítico	C16:0	20,0 - 37,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	1,0 - 9,0
Ácido Margárico	C17:0	1,0 - 3,0
Ácido Esteárico	C18:0	25,0 - 40,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	31,0 - 50,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	1,0 - 5,0

Fonte:*Valores de Referência: Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes - AOCS.*

A composição química do sebo bovino está centrada no alto conteúdo de ácido oléico (Figura 2.12).

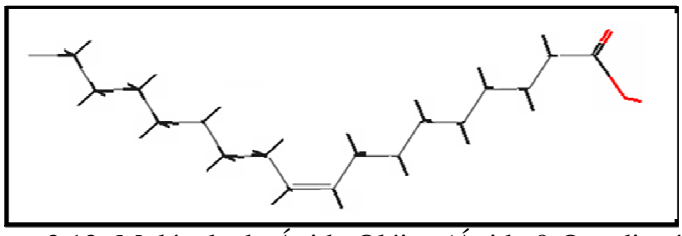


Figura 2.12- Molécula do Ácido Oléico (Ácido 9-Octadienóico).

2.2.7 Catalisadores heterogêneos.

2.2.7.1 Tipos de catalisadores sólidos

A grande maioria das indústrias químicas vem adotando o uso de catalisadores nos seus processos de fabricação. Com os recentes avanços na área da catálise heterogênea e com a necessidade de processos cada vez mais limpos e de alto rendimento na obtenção de produtos, a complexidade química e física dos catalisadores é cada vez maior. A catálise é essencialmente um fenômeno químico e a capacidade de uma substância atuar como um catalisador depende da sua natureza química. Na Tabela 2.9 encontram-se os vários tipos de catalisadores heterogêneos existentes, classificados conforme a sua natureza química. Ver Figura 2.13.

Tabela 2.9**-** Exemplos de catalisadores heterogêneos e suas funções catalíticas.

Classe	**Função**	**Exemplos**
Metais	Hidrogenação	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Óxidos e sulfuretos semicondutores	Oxidação	NiO, ZnO, MnO_2, Cr_2O_3, Bi_2O_3-MoO_3, WS_2
Óxidos isolantes	Desidratação	Al_2O_3, SiO_2, MgO
Ácidos	Polimerização	H_3PO_4, H_2SO_4, SiO_2-Al_2O_3, zeólitos
Células imobilizadas / enzimas	Hidrólise	*arthrobacter, mortierella vinacea, glucose isomerase, penicillina amidase, pseudomona putida*

A Tabela 2.9 mostra que os metais de transição são catalisadores especialmente adequados para reações envolvendo hidrogênio e hidrocarbonetos. Tal deve-se ao fato deste tipo de substâncias adsorverem facilmente em superfícies metálicas. Para a catálise de reações

de oxidação é necessário o uso de metais nobres como a platina, paládio e prata pois o metal terá que ser resistente à oxidação à temperatura de reação e apenas estes possuem tal resistência. Muitos óxidos são também excelentes catalisadores para reações de oxidação. Para reacções de dessulfuração é necessário o uso de sulfetos metálicos.

Óxidos como a alumina, sílica e o óxido de manganésio, são catalisadores muito fracos para reações de oxidação devido à sua fraca interacção com o oxigénio, mas a facilidade com que adsorvem água leva a que sejam usados em reações de desidratação e hidrogenação. Os ácidos são ótimos catalisadores para reações de *cracking* devido à facilidade com que quebram ligações C-C e C-H. Usa-se outro tipo de catalisadores que se baseiam no uso de enzimas e células imobilizadas em substratos de carbono por exemplo para a isomerização da glucose a frutose.

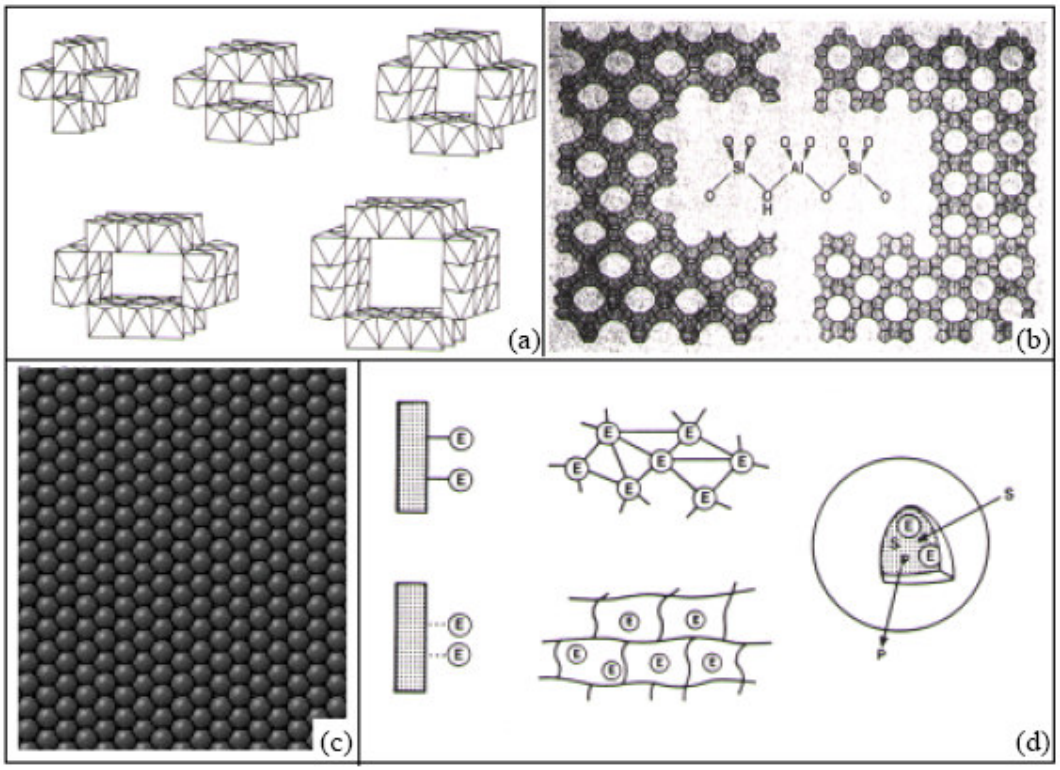


Figura 2.13- Exemplos de catalisadores heterogêneos. (a) - octaedros de MnO_6; (b) – zeólito; (c) – superfície (111) de cobre; (d) – células imobilizadas.

Nos estudos sobre catalisadores heterogenos, a interface entre a superfície metálica e as moléculas adsorvidas é uma das principais etapas nos processos catalíticos. A estrutura e as

propriedades catalíticas da superfície dos catalisadores estão diretamente relacionadas com a quantidade de átomos ao redor de um dado átomo na superfície destes materiais. Desta maneira, a forma, o tamanho e a morfologia das partículas metálicas são importantes variáveis que afetam o comportamento do catalisador e conseqüentemente a interação entre a superfície metálica e as moléculas adsorvidas. O controle da densidade eletrônica dos diferentes sítios catalíticos é muito importante, uma vez que a adsorção, a ativação e a reatividade química dos adsorventes são influenciadas pela interação entre os orbitais de valência das moléculas reagentes e os elétrons dos orbitais *d* do metal.

Em um determinado plano, os átomos de um metal apresentam diferentes arranjos e efeitos eletrônicos que podem estar relacionados às características morfológicas das partículas metálicas e a estrutura da superfície metálica exposta. De acordo com o modelo de BLYHOLDER, 1964, átomos na superfície com número de coordenação mais baixo apresentam sítios do tipo defeitos (degraus ou cantos) com maior densidade eletrônica e os átomos com número de coordenação mais alto apresentam sítios do tipo terraços, de menor densidade eletrônica.

Para os metais que apresentam o empacotamento cúbico de face centrada, como Ni, Pt e Pd, a orientação (111) apresenta um empacotamento mais denso dos átomos, sendo relacionado aos sítios do tipo terraços. Já a orientação (100) apresenta empacotamento menos denso dos átomos, representando os sítios do tipo defeitos (SINFEL, 2002). A Figura 2.14 mostra os diferentes sítios, segundo a orientação da face exposta.

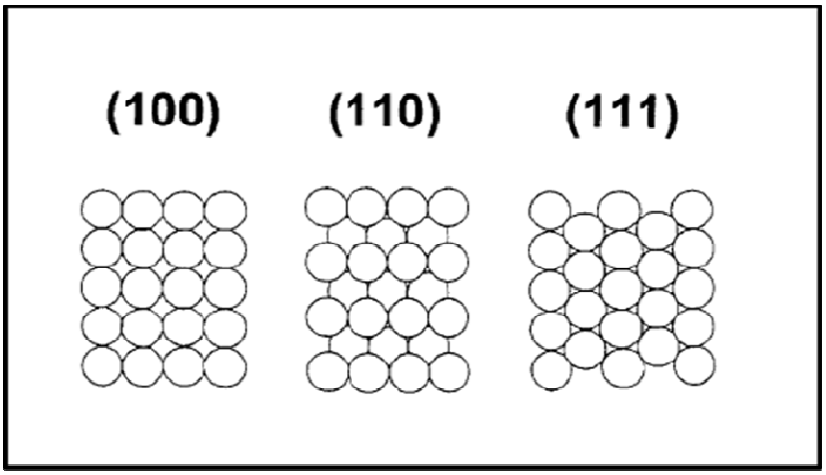


Figura 2.14- Arranjo dos átomos nas orientações (100), (110) e (111) dos monocristais dos metais com estrutura tipo cúbica de face centrada (SINFEL, 2002).

2.2.7.2 Suportes catalíticos

O desempenho dos catalisadores heterogêneos depende fundamentalmente das suas propriedades físico – químicas e dos materiais utilizados. Nos processos catalíticos realizados a altas temperaturas (800 – 1100°C) que envolvem catalisadores metálicos, uns dos maiores desafios têm sido desenvolver catalisadores ativos e seletivos, mas que apresentem também uma alta estabilidade térmica. Para se obter uma alta estabilidade térmica em combinação com uma alta área especifica, muitos sistemas catalíticos consistem na deposição de um metal ativo sobre uma matriz, o suporte.

O suporte deve ser escolhido de modo a melhorar as propriedades mecânicas, geométricas e químicas do catalisador. O suporte não só promove a dispersão do componente ativo, aumentando o número de átomos metálicos superficiais, como também estabiliza os cristalitos metálicos formados. E, além disso, as interações metal – suporte podem alterar o comportamento catalítico do metal. Por isso, a correta escolha do suporte e seu modo de preparação são de fundamental importância para um bom desempenho do catalisador (SOUZA, 2001).

Reações sobre o suporte com conseqüente geração de produtos e/ou subprodutos geralmente afetam o comportamento do sistema. Além de influenciar na seletividade dos produtos obtidos, estas reações podem acelerar ou retardar a desativação do catalisador.

Suportes a base do óxido de alumínio, silício, zircônio, titânio, cério e nióbio entre outros, são freqüentemente usados como suportes de metais com fins catalíticos. Os mesmos possuem características importantes que devem ser levadas em consideração nos diversos processos catalíticos, tais como: atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica (CARREÑO et al., 2002; BRAYNER et al., 2000; FRENI et al., 2000).

Óxido de Alumínio (Alumina)

A alumina é o suporte mais amplamente utilizado em catálise devido a sua elevada área superficial, o que permite obter uma maior dispersão da fase ativa: porém, tende a perder sua área superficial quando submetida a severas condições operacionais. A redução da área superficial da alumina se inicia em temperaturas menores que 800°C, devido á eliminação de microporos. Mas é em temperaturas acima de 1000°C que ocorre perdas críticas da área superficial (CHURCH & CANT, 1993). Além da alta área específica, as aluminas possuem características proeminentes como alta porosidade, boa resistência mecânica e elevada estabilidade térmica, formando assim uma barreira de difusão que impede as partículas da fase ativa migrarem e se aglomerarem formando partículas maiores e com menor atividade (SUZUKI et al., 2002).

Os sítios ativos da alumina são tradicionalmente classificados em relação às hidroxilas (sítio de Bronsted), em relação ao alumínio coordenativamente insaturado (sítios ácido Lewis) e também em relação aos íons de oxigênio (sítio básico de Lewis) produzidos na desidroxilação (DATTA, 1989), como mostra a Figura 2.15.

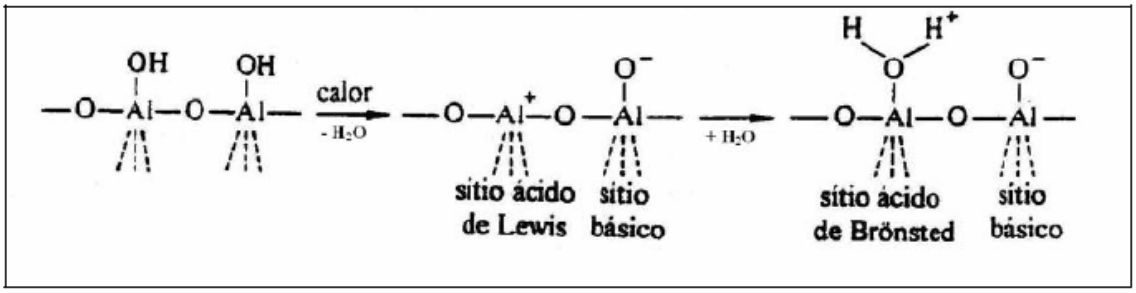


Figura 2.15- Diagrama esquemático dos sítios da alumina (DATTA, 1989).

As aluminas podem se apresentar em diferentes fases, mas a única fase termodinamicamente estável é a fase α, que é o produto final do processo de calcinação.

A alumina apresenta diversas formas cristalinas metaestáveis, chamadas aluminas de transição, que são obtidas em função das diferentes rotas de sínteses ou presença de impurezas (OZAWA et al., 2004). Contudo, a α-alumina apresenta baixa área específica e, portanto, o seu uso como suporte catalítico não é muito interessante, já que baixa área não favorece a dispersão da fase ativa. Assim, a melhor escolha é trabalhar com aluminas de transição (γ-alumina, χ-alumina, etc.), pois possuem alta área específica, ideal para empregar como suporte catalítico.

Na Figura 2.16 observamos as diversas transformações das aluminas de transição, em função do hidróxido precursor e da temperatura de calcinção. Estas seqüências de transformações podem mudar dependendo do precursor, da granulometria do material de partida, da presença de impurezas e das condições de tratamento térmico (tempo e temperatura) que afetam notavelmente a temperatura na qual ocorre cada transformação. Do ponto de vista da catálise, as aluminas gama e eta são as mais estudadas, havendo vasta literatura acerca da caracterização de suas propriedades superficiais e estruturais (MACÊDO, 1999).

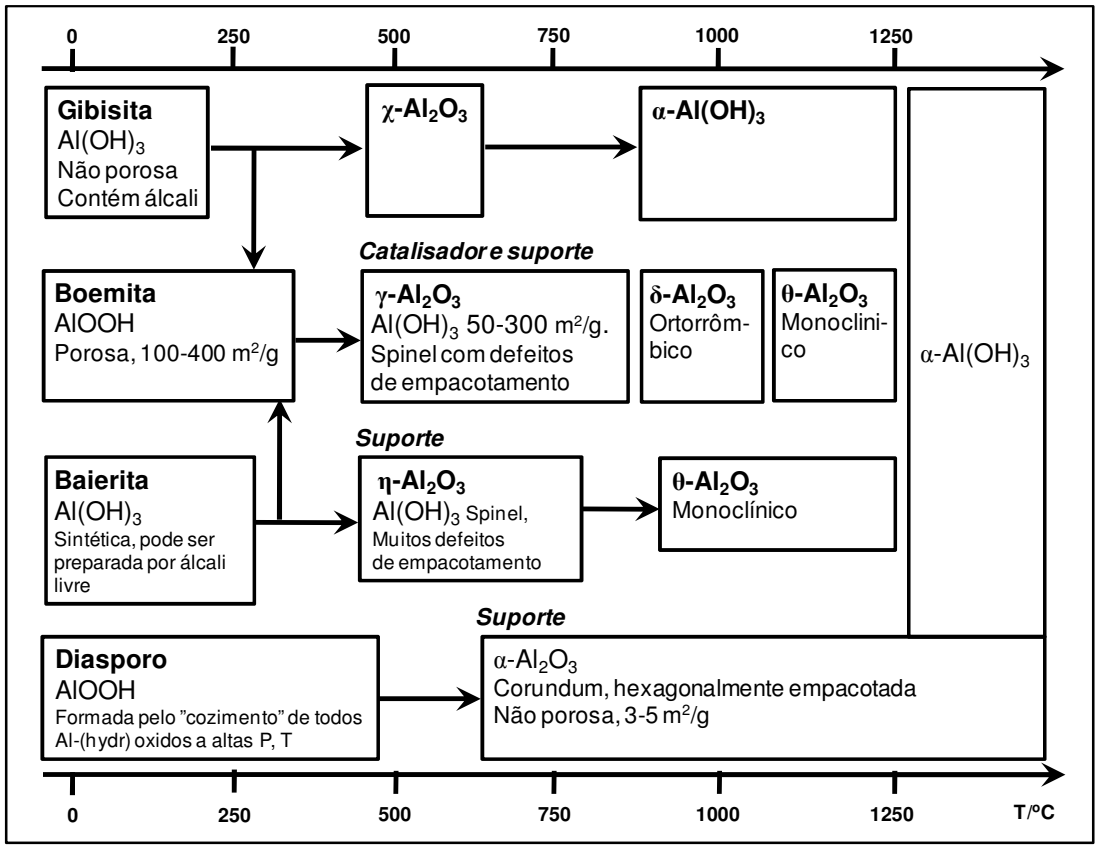


Figura 2.16- Fases da alumina em função da temperatura de calcinação (SILVA, 2007a).

A natureza destas transformações de fase é estudada há muitos anos. Os caminhos envolvidos na calcinação, como mostra a Figura 2.16, incluem: gibisita $\longrightarrow$boemita $\longrightarrow$ γ-alumina (γ-Al_2O_3) $\longrightarrow$ δ-alumina (δ-Al_2O_3) $\longrightarrow$ θ-alumina (θ-Al_2O_3) $\longrightarrow$ α-alumina (α-Al_2O_3), com cada transição de fase possuindo um distinto padrão de Difração de Raios-X.

A clasificação inicial das aluminas de transição foi feita pelo pesquisador Ulrich em 1925 atribuido o prefixo γ para uma alumina ainda não descrita na litertura. Este prefixo foi subseqüentemente usado para todas as próximas aluminas encontradas e não descritas. Todas estas formas de alumina foram encontradas durante o tratamento térmico do hidróxido de alumínio em baixa temperatura. As novas formas, à medida que foram sendo identificadas, foram recebendo um prefixo de letra grega. O prefixo γ tem sido empregado para designar a estrutura obtida da desidratação da boemita. Várias outras formas da alumina de transição são atualmente identificadas por η, θ, κ, β e χ (PAGLIA, 2004).

As rotas de preparação das aluminas de transição, mostradas na Figura 2.17, indicam que a γ-Al_2O_3 forma-se a partir da desidratação do precursor (boemita ou gibisita) e também da cristalização da fase amorfa da alumina. A formação da γ-Al_2O_3 ocorre em baixa temperatura, na faixa de 300 a 450°C. Pequenas quantidades da fase η também são encontradas em altas temperaturas de calcinação da boemita ou da fase amorfa. Na Figura 2.17 sumarizamos os caminhos da reação para a formação da γ-Al_2O_3 a partir do precursor tri-hidróxido e mono-hidróxido de alumínio, com diferentes graus de cristalinidade (PAGLIA, 2004).

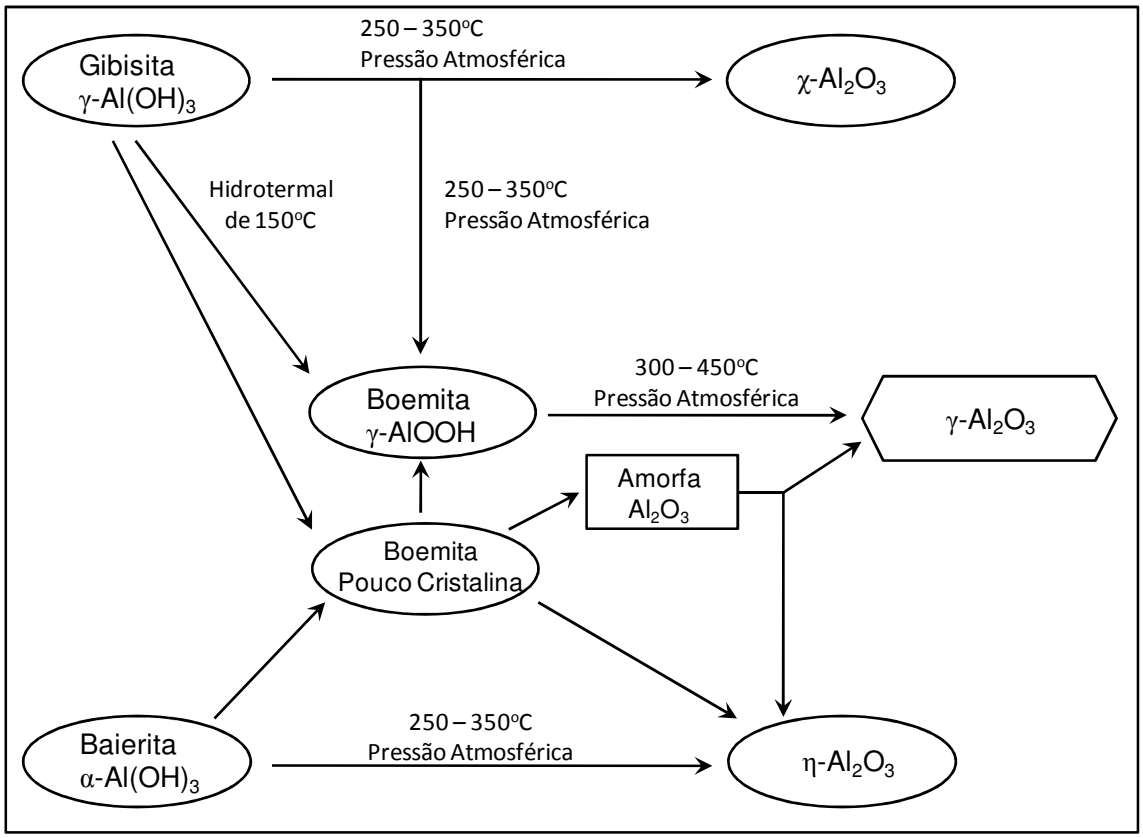


Figura 2.17- Possíveis rotas reacionais da alumina hidratada para formação da γ-Al_2O_3 (PAGLIA, 2004).

Na Tabela 2.10 são exibidos os parâmetros cristalográficos das principais fases da alumina. Alguns campos dessa tabela ainda não possuem dados disponíveis.

Tabela 2.10- Dados cristalográficos das principais estruturas polimórficas da alumina (GARCIA, 2007).

Forma	Sistema	Grupo Espacial	Parâmetros de rede (Å)	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)
Alfa (α)	Romboédrico	R-3c	a= 4,7587 c= 1,29929	3,98
Gamma (γ)	Tetragonal		a= 0,562 b= 0,780	3,2
Eta (ε)	Cúbico	O^7_h	a= 0,790	2,5 ~ 3,5
Theta (θ)	Monoclínico	C^3_{2h}	a= 1,124 b= 0,572 c= 1,174	3,56
Chi (χ)	Cúbico		a= 0,795	3,0
Kappa (k)	Hexagonal		a= 9,710 c= 1,786	3,1 ~ 3,3

Óxido de Silício (Sílica)

A sílica (SiO_2) pode ser natural ou sintética, cristalina ou amorfa. A sílica natural também pode ser encontrada na forma de silicatos incluindo o talco, vermiculita, montimorrilonita, caolinita, entre outros. A sílica cristalina apresenta polimorfos nas formas α e β do quartzo, a tridimita, coesita e cristobalita (DEGENS, 1976) Figura 2.18.

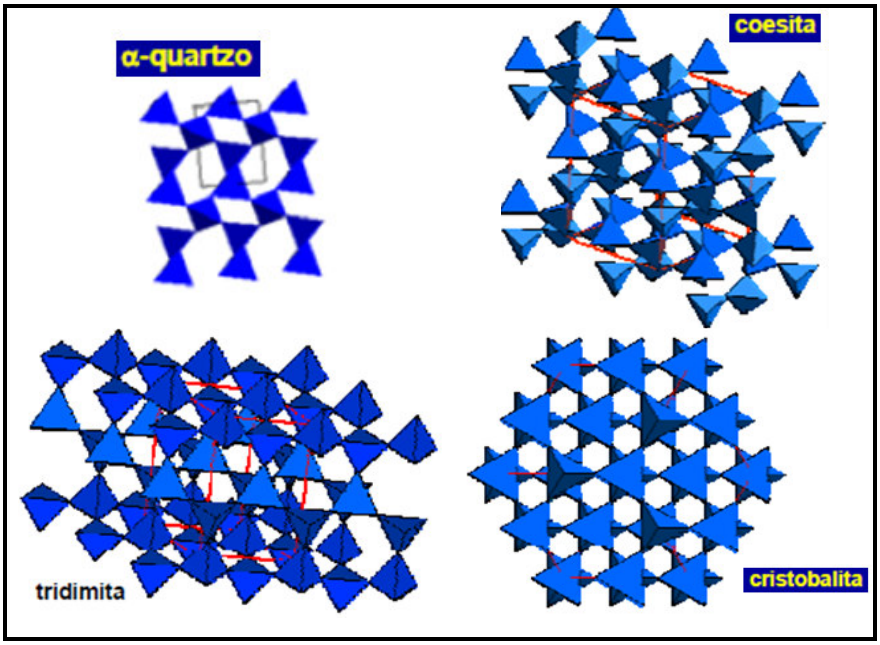


Figura 2.18- Minerais da sílica cristalina: polimorfos nas formas α e β do quartzo, a tridimita, coesita e cristobalita.

O silício é um dos mais abundantes elementos da face terrestre também se encontra como traço em muitos animais e vegetais, e é considerado elemento essencial para alguns organismos vivos. Na natureza o silício nunca é encontrado isolado, mas combinado com oxigênio. O silício na forma elementar tem a mesma estrutura do diamante (ILER, 1979).

Os minerais cuja composição química contém unicamente silício como cátion, SiO_2 denominam-se genericamente por sílica (BARBA, 1997). Atualmente, existem diversos fabricantes de sílica que utilizam denominações próprias para o produto, bem como diversas formas de comercialização, conforme os métodos de produção e as necessidades de uso.

O silício é encontrado como sílica amorfa, com diferentes graus de hidratação sendo representado através da fórmula: $SiO_2.nH_2O$. O dióxido de silício pode ser natural ou sintético, cristalino (quartzo e cristobalita) ou amorfo. Silicatos do tipo Mg_2SiO_4, K_2SiO_4, $[BaTi(Si_3O_9)]$ e o aluminossilicato caolinita, $Al_2(OH)_4Si_2O_5$, são compostos de silício de ocorrência natural.

BERZELIUS, (1823), foi o primeiro a isolar o silício mas a primeira amostra cristalina deste elemento foi preparada por Henri Saint-Claire Deville em 1854. Atualmente o método mais utilizado para obter silício puro, entre 96,0 e 99,0%, é através da seguinte reação: $SiO_2 + C = Si + 2\ CO$ (ILER, 1979).

Um dos principais fatores determinantes da reatividade da superfície da sílica é a distribuição dos grupos silanóis que não se apresenta da forma regular, cuja representação esquemática de distribuição aleatória pode ser vista na Figura 2.19, gerando uma irregularidade na densidade eletrônica, acarretando um comportamento ácido, conhecido como ácido de Brϕnsted, cuja acidez exibe um pka~7 (GATES, 1992). Os sítios ácidos assim formados são responsáveis pelo controle de reatividade que ocorre na superfície da sílica.

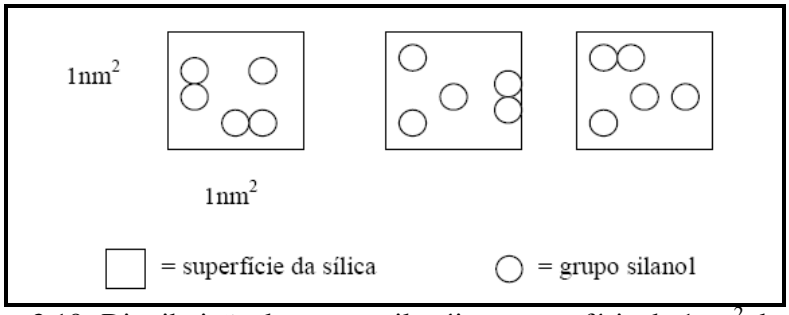


Figura 2.19- Distribuição de grupos silanóis na superfície de $1nm^2$ de sílica.

Os grupos silanóis podem ser classificados em três categorias: silanóis livres (ou insolados), geminais e vicinais, sendo que estes últimos apresentam-se ligados através de ligações de hidrogênio, conforme pode ser observado na Figura 2.20.

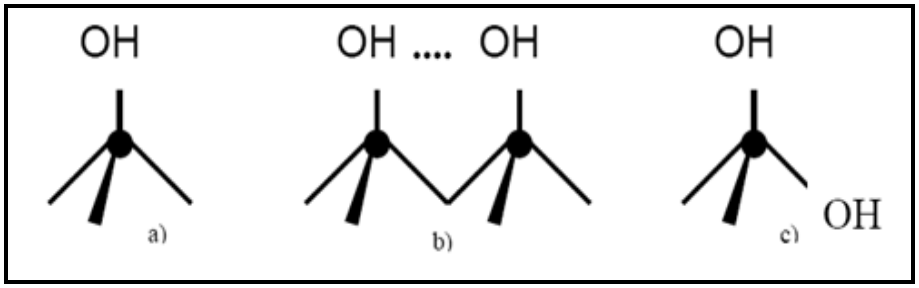


Figura 2.20- Possíveis formas dos grupos silanóis na superfície da sílica, onde o átomo central é o silício, a) silanóis livres b) silanóis vicinais c) silanóis geminais.

Como estes sítios ácidos são responsáveis pela reatividade da superfície, tenta- obter a maior quantidade possível de grupos silanóis livres na superfície. Assim uma etapa muito importante nesse processo de funcionalização é a ativação da sílica. Esta consiste em aquecimento para se retirar as moléculas de água físissorvidas (TAKEI, 1998) e (CLARCK, 1974), além de retirar possíveis impurezas da sílica. As formas nas quais a água está presente na superfície da sílica são mostradas na Figura 2.21.

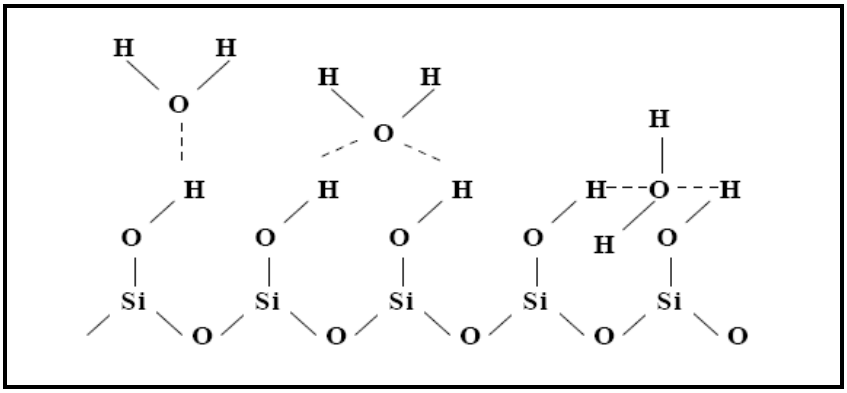


Figura 2.21- Formas de ligação entre a água e os grupos silanóis da superfície da sílica através de pontes de hidrogênio.

A desidroxilação da superficie da sílica ocorre da seguinte forma: Aquecendo-se até ~130°C, a água fisissorvida é removida, acima desta temperatura, os grupos silanóis começam a condensar-se, produzindo água (ILER, 1979), conforme mostra a Figura 2.22, formando assim os grupos siloxanos.

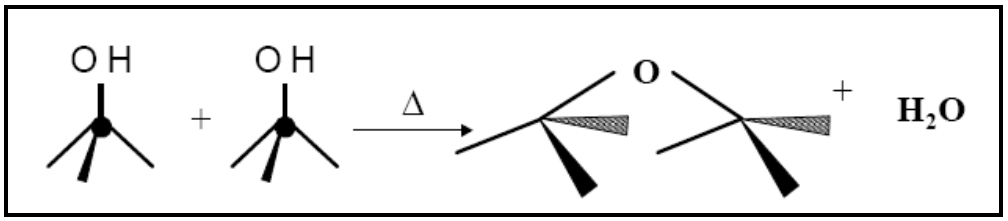


Figura 2.22- Desidratação da superfície da sílica com a formação de grupo siloxanos.

Alguns cuidados devem ser tomados na ativação da sílica, pois a temperaturas acima de 200°C (473°K) os grupos silanóis se condensam formando os grupos siloxanos (VAN DER VOORT et al., 1990) e (CAMAN, 1940).

À baixas temperaturas de pré-tratamento, a superficie da sílica apresenta uma pequena quantidade de grupos silanóis, mas aquecendo-se até cerca de 700°C, a superfície passa a ser formada basicamente por hidroxilas livres (VOORT et al., 1990), sendo que, acima de 800°C, a condensação dos silanóis é irreversível (LOCHMULLER et al., 1988) e (HAIR, 1986).

Os grupos silanóis, para a maior parte das moléculas adsorvidas, costumam apresentarem-se como sítios de adsorção mais fortes, e às baixas pressões (HAIR, 1969). Os siloxanos também podem mostrar-se reativos em alguns tipos de reações, como na adsorção

dissociativa do diborano, B_2H_6 (GILLIS-DHAMERS et al., 1990), sendo que após essa adsorção do diborano nos grupos siloxanos, o borano reage com os silanóis da sílica liberando hidrogênio.

A utilização de sílica como suporte para imobilizar grupos organofuncionais apresenta algumas ventagens quando comparada com os suportes orgânicos: a) a sílica pode ser modificada por uma variedade de agentes sililantes (DESCHLAR et al., 1986); b) os grupos organofuncionais ancorados na sílica reagem mais rapidamente do que quando ancorados em suportes orgânicos; c) a sílica tem pequena tendência ao inchamento, quando comparado aos suportes orgânicos poliméricos; d) a sílica organofuncionalizada possui uma elevada estabilidade térmica, mecânica e resistência à radiação (LISICHKIM et al., 1983). Catalisadores de níquel suportados em SiO_2 são usados em reações catalíticas de hidrogenação, hidrogenólise e reforma do metano.

2.2.7.3 Catalisadores para o processo de hidrólise e hidrogenação simultânea de óleos e gorduras.

Metais suportados são amplamente utilizados na catalise heterogênea. Segundo RAO E MISHRA (2003), o suporte pode influenciar as propriedades catalíticas das partículas de metais suportadas, pela transferência de elétrons ou por formação de ligações químicas. A interação entre o metal e o suporte passou a ser extensivamente estudada a partir do desenvolvimento de técnicas de quimissorção desenvolvida por TAUSTER et al. (1978).

A hidrogenação tem sido amplamente estudada usando catalisadores compostos por metais do Grupo VIII (Rh, Ru, Ni, Pt, Pd, Ir, Co, Fe) suportados ou não suportados. Al_2O_3, MgO, SiO_2, ZrO_2, TiO_2 e La_2O_3 são freqüentemente usados como suportes de metais com fins catalíticos nos processos de reforma e hidrogenação.

Catalisadores de níquel e paládio apresentam uma vasta aplicação em vários processos industriais de relevância econômica devido a sua natureza inerte do metal ao óleo, sendo sua

estrutura física e química objeto de muitos estudos na literatura (CHEN & SHIUE, 1988: TSANG et al., 1995), embora industrialmente os catalisadores de níquel sejam mas atrativos devido a seu baixo custo. Os catalisadores de níquel (aproximadamente 20% de níquel) são suportados por uma substância inerte (terra diatomácea, sílica ou alumina) e protegidos por gordura hidrogenada (FREZZA et al., 1995; ALLEN, 1982; HOFFMANN, 1989c; BECKMANN, 1983).

Uma das principais utilizações dos catalisadores de níquel e paládio é no processo de hidrogenação. Também são utilizados no processo Three-Way Catalysts (TWC) no controle da emissão dos gases automotivos NO, CO e hidrocarbonetos, na hidrogenação seletiva do fenol em cicloxanona (SCIRE et. al., 2002), na decomposição do metanol em gás de síntese, para o uso em células a combustível (YANG et. al., 2001), e na produção de H_2 a partir de hidrocarbonetos (GROPPI et. al., 1999; CRACIUN et. al., 2002).

Bons catalisadores podem ser usados mais de uma vez, embora a seletividade diminua e seja necessário usar um pouco mais para compensar a redução de atividade (GUNSTONE & NORRIS, 1983).

Muitos estudos podem ser encontrados na literatura especializada sobre o processo de hidrogenação convencional de óleos e gorduras utilizando catalisadores de níquel e metais nobres. No entanto, estudos sobre catalisadores utilizados no processo de hidrólise e hidrogenação simultânea são muito escassos.

CHENARD et al., (2009) estudaram o processo da hidrólise e hidrogenação simultânea do sebo bovino e óleo de soja com catalisador comercial de 54% de níquel sem previa redução, a temperaturas de 250 - 270°C e tempo de reação de 3 horas. A hidrogenação in situ foi confirmada com a análise de cromatografia gasosa, ocorrendo hidrogenação preferencial dos ácidos graxos com maior grau de insaturação. A conversão máxima de ácidos graxos saturados (ácido estearico), critério da hidrogenação foi atingida a temperatura de 270°C, logrando-se

conversões para o óleo de soja 80% e 74% para o sebo bovino. Os autores observaram resultados semelhantes de hidrogenação aos obtidos com o catalisador de 54% de níquel usando catalisador de 5% de paládio e óleo de soja. O aumento do teor de ácido esteárico foi de 87.92% para um tempo de 3 horas e temperatura de 270°C.

CHENARD et al., (2011) estudaram a hidrólise – hidrogenação do óleo de soja e o sebo. Os catalisadores utilizados nas reações heterogêneas foram níquel e paládio: níquel suportado em gamma alumina (5%NiO/Al_2O_3, 10%NiO/Al_2O_3 e 25%NiO/Al_2O_3) e o catalisador comercial de paládio sobre carbono (5%Pd/C). Os resultados foram diferentes em função do catalisador utilizado. O glicerol formado durante a hidrólise se comporta como um doador de hidrogênio. A reforma do glicerol gera o hidrogênio in situ, hidrogenando os ácidos graxos produzidos. Nas reações utilizando como catalisadores 25% NiO/Al_2O_3 e comercial de 5% Pd/C foram observados alta seletividade da hidrogenação do ácido linoléico e linolênico. Não foi observada a hidrogenação de ácidos graxos insaturados durante a hidrólise utilizando 5 e 10% NiO/Al_2O_3 como catalisador. Estes efeitos foram observados com 3 horas de reação e temperatura de 270°C.

KARABULUT et al., (2002) estudaram as mudanças que ocorrem em algumas propriedades químicas e físicas durante a hidrogenação do óleo de soja utilizando um catalisador de níquel, encontrando-se decrescimentos importantes no índice de iodo e índice de refração. No entanto, o conteúdo total de ácidos graxos trans aumentou e atingiu um 56.76% e 22.3% o conteúdo total de ácidos graxos saturados.

FERNANDEZ (2007) utilizou níquel comercial para avaliar sob diferentes condições operacionais o comportamento da hidrogenação de óleo de girassol e analisou o efeito de quatro variáveis sobre a atividade catalítica (temperatura de reação, dispositivo borbulhador de hidrogênio, velocidade de agitação e desenho do agitador).

JOVANOVIC et al., (1998) estudaram a hidrogenação de sebo, óleo de soja e girassol utilizando um catalisador de níquel suportado em sílica e preparado pelo método de precipitação. O catalisador contém aproximadamente 55% de níquel. Os resultados experimentais obtidos mostram que este catalisador apresenta muito boas propriedades catalíticas para gorduras e demonstrou ser altamente seletivo durante a hidrogenação dos ácidos linolênico, linoléico, oléico e esteárico respectivamente.

SANTANA et al., (2006) estudaram a hidrogenação de óleo de girassol em um processo continuo usando paládio como catalisador e fluidos supercríticos (propano ou dióxido de carbono). Em 1990 TACKE et al. e HARROD & MOLLER mostraram que a reação é extremamente rápida e a formação do isômero trans é praticamente (C18) eliminada. Logo, KING et al., 1999, usando dióxido de carbono supercrítico e catalisador de níquel, em um processo descontinuo encontrou que as condições de reação têm uma forte influencia sobre as características do produto final.

PIQUERAS (2006) estudou a hidrogenação em condições supercríticas com óleo de girassol e catalisadores de Pd suportados em alumina, usando propano como solvente e 5% de hidrogênio. Os autores encontraram uma influencia direta sobre os isômeros trans, ácidos monoinsaturados e saturados quando o tamanho das partículas metálicas decresce.

RAMÍREZ (2011) estudou a hidrogenação do óleo de girassol em solventes supercríticos utilizando 0.5% de paládio como catalisador. O autor demonstrou que a otimização da seletividade e o rendimento em isómeros trans, dependem de vários fatores, como temperatura, tipo de fluxo no reator, tipo de suporte catalítico, modo de transferência do calor no reator, vazão de hidrogênio alimentado e tempo.

WRIGHT et. al., (2003) estudaram a hidrogenação do óleo de canola utilizando paládio como catalisador e adicionando níquel com o objetivo de melhorar a seletividade cis e atividade do catalisador de paládio na reação. As condições estudadas foram 50ppm Pd,

70°C e 5.2 MPa. Como resultado obteve-se que a adição de 100ppm de Ni incrementa a atividade de hidrogenação (de 2,12 para 2,49 10^{-2} min^{-1}). No entanto a adição por acima de 1000ppm não melhora a atividade. Os conteúdos de isômeros trans do óleo hidrogenado com Pd e com Pd/Ni foram semelhares.

JHON et. al. (2011) exploraram a viabilidade de introduzir melhoras na conversão do processo convencional de hidrogenação do óleo de girassol usando catalisadores estruturados de paládio. A reação foi conduzida a 100°C e 413 kPa. O catalisador monolítico de paládio mostrou ser muito ativo e converteu o 50% das duplas ligações em 30 minutos. Quando fizeram testes consecutivos observaram perdida de atividade catalítica atribuída à presença de resíduos de carbono.

FERNÁNDEZ (2009) estuda a atividade e seletividade do paládio em diferentes suportes na hidrogenação do óleo de girassol. Os resultados mostraram que o catalisador de maior atividade foi 0,78%Pd suportado em γ-Al_2O_3 e 60% de dispersão, além de produzir menores quantidades de isômeros trans que o catalisador de Ni. No entanto, foi menor a produção de compostos saturados, sendo mas seletivo á formação de ácidos graxos monoinsaturados.

SANTANA et al., (2007) estudaram a hidrogenação do óleo de girassol com catalisador de paládio suportado alumina em solventes supercríticos. O autor obteve com catalisador de 0,5%Pd/Al_2O_3 em condições supercríticas e utilizando dimetileter como solvente uma seletividade similar ao linoleato e decrescimento significativo no valor de isomerização. No entanto, este fato só foi observado a valores altos de índices de iodo.

SANTANA et al., (2008) estudaram o comportamento da fusão de seis amostras de gordura hidrogenadas com catalisadores de paládio utilizando dois sistemas (uno convencional 2%Pd/C e outro sobre casca de ovo 0,5%Pd/Al_2O_3) em dimetileter e propano como solvente e condições supercríticas. A hidrogenação foi conduzida a 484 K, pressões

entre 20 e 28 MPa e vazão de H_2 entre 4 e 9%. Os resultados mostraram que a hidrogenação supercrítica com o catalisador não convencional (0,5%Pd/Al_2O_3) produz um perfil de fusão melhorado com relação ao catalisador de 2%Pd/C. Além disso, as condições supercríticas exercem maior influência sobre o comportamento da fusão que a hidrogenação convencional.

ADHIKARI (2009) estudou a conversão do glicerol a hidrogênio mediante a reforma a vapor empregando catalisadores de Pt/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3, Ru/Al_2O_3, Rh/Al_2O_3. O experimento foi realizado a razão do fluxo de alimentação 0,15/0,5 ml/min; temperatura: 600-900°C e razão molar vapor:carbono= 1/3-3,0. Foi alcançado com o catalisador de Ni/Al_2O_3 cerca de 80% de seletividade do hidrogênio, entretanto 71% foi obtido com Pd/Al_2O_3 a razão molar vapor:carbono= 3, 900°C e razão do fluxo de alimentação 0,15ml/min.

ADHIKARI (2009) obteve seletividade em H_2 de 70% e Conversão à gás de 100% no estudo da reforma a vapor do glicerol com catalisador de Pd/Al_2O_3, temperatura 880°C; 0,12mol/min fluxo de glicerol por kg de catalisador, razão molar vapor:carbono= 2,5.

SWAMI E ABRAHAM, (2006) compararam os processos de reforma autotérmica e reforma a vapor do glicerol sobre catalisador Pd/Ni/Cu/K suportado em γ-Al_2O_3. As condições operacionais foram de 550-850°C, razão vapor/carbono (S/C)= 3.0 e oxigênio/carbono (O/C)= 0,3. O processo de reforma autotérmica produziu maiores quantidades de hidrogênio, o que estava em contraste com estudos anteriores (RIOCHE, 2005). No entanto, altas temperaturas favorecem a produção de hidrogênio em ambos os casos.

GROPPI (1999) observaram que o paládio pode converter-se reversivelmente na forma de $PdO \leftrightarrow Pd^o$ dependendo da temperatura de hidrogenação, e que a atividade catalítica depende da composição PdO/Pd^o. CRACIUN e colaboradores 2002, observaram que o paládio apresenta-se na forma de Pd^o, Pd^+ e Pd^{2+} nos catalisadores de Pd/CeO_2-Al_2O_3 utilizados na

reação de reforma, sem previa redução. Entretanto, após redução em H_2 por 2 horas a 200°C, observaram-se apenas espécies de Pd^o.

A atividade e seletividade dos catalisadores de platina e paládio forem testadas mediante a hidrogenação de óleo de soja por CHOO et al., (2002). O paládio e a platina apresentam diferentes velocidades para a hidrogenação das duplas ligações. A platina mostrou baixa seletividade pelo oleato deixando de produzir produtos saturados, no entanto mostrou menores teores do isômero trans comparados com os teores ao utilizar-se paládio.

LI et al. (2006) estudaram catalisadores de níquel suportados em alumina preparados por metodologias de coprecipitação e impregnação, calcinados a 600°C. Os autores observaram nestes catalisadores a presença de apenas um pico de redução. Para o catalisador preparado por coprecipitação a redução ocorreu na faixa de 650 a 1000°C, com pico máximo em 870°C, enquanto para o impregnado a redução ocorreu na faixa entre 500 a 920°C, com máximo em 760°C. Portanto, o Ni_{2+} é mais facilmente reduzido no catalisador impregnado, pois os resultados de difração de raios-X (DRX) mostraram que na impregnação ocorre a formação das fases de óxido de níquel (NiO) e do espinélio de aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$), enquanto que na coprecipitação somente a fase do $NiAl_2O_4$ é formada, sendo a redução da fase do espinélio mais difícil que a do NiO. Resultado semelhante também foi encontrado por LI e CHEN, 1995, que verificaram a presença do espinélio de $NiAl_2O_4$ em todas as amostras preparadas pela metodologia de coprecipitação.

NICHIO et al. (2000) estudaram catalisadores de níquel suportados em alumina aplicados ao processo de reforma do metano. A desativação dos catalisadores de níquel através da deposição de carbono seguramente é o mecanismo mais importante de desativação no processo de reforma de metano. Neste trabalho o catalisador Ni/Al_2O_3 promovido com estanho apresentou uma maior resistência á deposição de carbono, maior seletividade e atividade. Os autores observaram ainda que a adição de estanho reduz a temperatura de redução em

aproximadamente 100°C, baixando de 600°C para o catalisador Ni/α-Al_2O_3, para temperaturas entre 480 a 500°C nos catalisadores Sn-Ni/α-Al_2O_3. Este comportamento foi atribuído a uma modificação na interação entre o óxido de níquel e o suporte, como conseqüência de uma forte afinidade entre os íons de níquel e de estanho.

RIBERO et al. (2008) estudaram as características morfológicas e a ativação do catalisador $NiAl_2O_4$, preparado pela metodologia de combustão, aplicado a reação de reforma do metano com CO_2. Este trabalho analisou a influência da quantidade de combustível (uréia) nas propriedades dos materiais sintetizados. A quantidade de uréia foi de 1, 1,5 e 2 da quantidade estequiométrica, determinada segundo a teoria química do propelente RINGUEDÉ et al., (2001). As características finais dos materiais, como a área superficial e oxidante (nitrato de níquel e nitrato de alumínio). O catalisador preparado com quantidade estequiométrica de combustível apresentou isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. Os catalisadores preparados com excesso de uréia, 1,5 e 2 da quantidade estequiométrica, apresentam isoterma do tipo II, característica de materiais não porosos ou macroporosos. O catalisador preparado com a quantidade estequiométrica apresentou uma área BET de 186 m^2/g, que é dificilmente obtida utilizando os métodos tradicionais de preparo. Os catalisadores preparados com excesso de combustível apresentaram área BET menor que $10m^2/g$. A explicação dada para esta diferença está relacionada a maiores temperaturas alcançadas durante a síntese quando se utiliza excesso de combustível, e as altas temperaturas favorecem a sinterização das partículas e por conseqüência redução da área.

Resultados similares também foram encontrados por SAHLI et al., (2006), que estudaram a influência da temperatura de calcinação na área superficial dos espinélios de aluminato de níquel, observando uma grande redução da área em temperaturas de calcinação entre 800 e 900°C.

A conversão do glicerol a hidrogênio através da reação de reforma a vapor empregando catalisadores de níquel foi estudado por ADHIKARI et al., (2008). Os catalisadores de níquel foram preparados com três diferentes suportes, CeO_2, MgO e TiO_2, através da metodologia de impregnação úmida. Nos testes catalíticos, a conversão total do glicerol foi alcançada com Ni/CeO_2 e Ni/MgO em todas as temperaturas estudadas, 550^oC, 600^oC e 650^oC, e a seletividade máxima em hidrogênio foi obtida com uso do catalisador Ni/CeO_2 e aumentos na seletividade foram verificados com aumento da temperatura de reação nos três catalisadores. Este fato ocorre principalmente devido ao processo de reforma do metano, que forma-se durante a reação de reforma do glicerol. No entanto, foi verificado que a seletividade em metano aumenta nos catalisadores Ni/TiO_2 e Ni/MgO, e diminui para Ni/CeO_2, isto ocorre provavelmente devido ao fato do Ni/CeO_2 ser mais ativo na reforma do metano comparado aos demais. A formação de coque nos catalisadores foi analisada e os resultados mostraram que o catalisador Ni/CeO_2 apresenta a menor formação de coque, no entanto Ni/TiO_2 mostrou a maior formação de coque devido à acidez do suporte.

ROBINSON (2009) estudou a conversão do glicerol a hidrogênio através da reação de reforma em fase líquida empregando catalisadores de níquel. Os catalisadores de níquel foram preparados com três diferentes suportes, Al_2O_3, CeO_2 e ZrO_2, através das metodologias de impregnação úmida, coprecipitação e combustão. As caracterizações dos catalisadores mostraram que as propriedades morfológicas e estruturais são fortemente influenciadas pela metodologia de preparação. As análises de fissorção de N_2 mostraram que os catalisadores sintetizados por combustão apresentaram as menores áreas BET, sendo que todas as amostras são mesoporosas (diâmetro médio do poro de 20 a 500 Å) com isotermas do tipo IV e histerese do tipo H3. As análises de redução da temperatura programada mostraram que os catalisadores suportados em óxido de alumínio apresentam um grau de redução inferior a 100%, indicando que não houve redução completa do níquel a níquel metálico, no entanto o grau de redução dos

demais catalisadores apresenta valores acima dos 100%, indicando redução adicional do suporte, principalmente no caso dos catalisadores suportados em cério. Os resultados mostraram ser possível obter altas concentrações de H_2 em temperaturas de reação ao redor dos 250^oC na reforma em fase liquida do glicerol, e a maior conversão obtida foi de 50%, utilizando o catalisador de Ni/Al_2O_3 preparado por impregnação. Nos testes comparativos com catalisadores de Pt, os de Ni apresentaram uma maior atividade catalítica. Análises de difração de raios X mostraram que os catalisadores de Ni sofrem sinterização, aumentando o tamanho do cristal de Ni após a reação.

CZERNIK et al., (2002) utilizaram catalisador comercial baseado em Ni para a produção de H_2 a partir da reforma do glicerol. Os experimentos a 850°C procederam-se muito bem com apenas flutuações ocasionais da taxa de alimentação líquida, que foram atribuídos a não homogeneidade da alimentação. A produção de hidrogênio foi em torno de 77% do potencial estequiométrico, que igualou a alimentação de 23,6 g/100 g.

GIGOLA et. al., (1990) hidrogenando uma mistura de acetileno em metano, livre de etileno, investigaram a atividade e seletividade de vários catalisadores de paládio suportados em alumina (Pd/Al_2O_3). Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida. Por outro lado DUCA et. al., (1996) investigando o comportamento da reação de hidrogenação seletiva de acetileno com relação à composição da mistura reacional e empregando catalisadores de (Pd/Al_2O_3) e (Pd/SiO_2), encontraram que a dispersão metálica não influencia a seletividade para as razões H_2/C_2H_2 de 130, 140 e 2. Embora não seja clara a dependência do comportamento da seletividade com relação à dispersão metálica, uma recente publicação (MOLNAR, 2001) cita um considerável número de trabalhos indicando que os catalisadores com baixa dispersão são mais seletivos.

JOONGJAI et al., (2004) Estudou as características e propriedades catalíticas dos catalisadores de Pd/MCM-41 e Pd/SiO_2 para a hidrogenação em fase liquida do 1-hexene e a

desativação do catalisador. As reações de hidrogenação foram conduzidas a temperatura de 25°C e 1 atm de pressão num reator Parr com aproximadamente 1g de catalisador de Pd suportado e previamente reduzido com H_2 a temperatura ambiente por 2h. O H_2 consumido foi monitorado cada 5min. Altas dispersões de Pd foram observadas com catalisador de Pd/MCM-41 favorecendo a hidrogenação não sendo assim para o catalisador de Pd/SiO_2. Os resultados mostraram que entre os quatro tipos de catalisadores de paladio suportados estudados, o catalisador de Pd/MCM-41 foi o que apresentou mas alta dispersão e velocidade de hidrogenação com a menor perdida do metal.

2.2.8 Vantagens ambientais, tecnológicas, sociais e econômicas.

Os benefícios do processo de hidrólise e hidrogenação simultânea são importantes quando analisamos certos aspectos que reforçam ser inserido como parte de um sistema integral (biorrefinaria) nos processos convencionais de produção de biocombustivéis, oferecendo maior flexibilidade ao mesmo e influenciando na matriz energética brasileira:

2.2.8.1 Aspecto ambiental

A questão ambiental é a verdadeira força motriz da produção de combustíveis limpos. O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo apresenta um impacto significativo na qualidade do meio ambiente. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis. A poluição do ar das grandes cidades é, provavelmente, o mais visível impacto da queima dos derivados de petróleo. Tal poluição é decorrente principalmente da emissão de gases tais como CO_2, CO, NO_x e SO_x (HOLANDA, 2004) (SHAHID e JAMAL, 2008).

O efeito da maior concentração desses gases na atmosfera é um agravamento do efeito estufa de forma que a temperatura média da Terra tende a aumentar trazendo graves conseqüências para a humanidade (Figura 2.23). Segundo relatório do Painel

Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, a temperatura média do planeta subirá de 1,8 a 4°C até 2100, provocando um aumento do nível dos oceanos, inundações e ondas de calor mais freqüentes (RICHARDS, 2007).

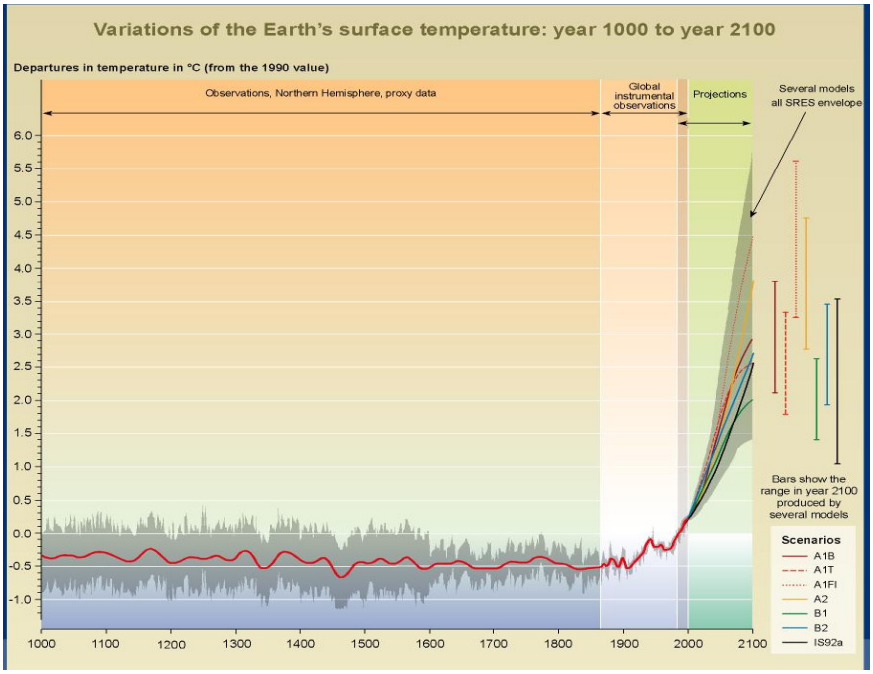


Figura 2.23- Variação da temperatura da terra: 1000-2100

As projeções das mudanças climáticas futuras (Figura 2.24) mostram que está previsto um aquecimento global no século 21, esperado como o maior na terra, sendo mais alto em latitudes norte, e menos intenso sobre o oceano sul e partes do norte do oceano Atlântico.

O IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) analisou as projeções em dois cenários B1 e A1B (PORTAL IPCC). O primeiro descreve um mundo convergente com a mesma população global, com introdução de tecnologias eficientes limpas e renováveis. O segundo cenário descreve um mundo futuro do crescimento econômico muito rápido com introdução de novas e mais eficiente tecnologias, no sistema de energia com contrapeso através de todas as fontes (fontes fósseis intensivas e fontes de energia não-fósseis).

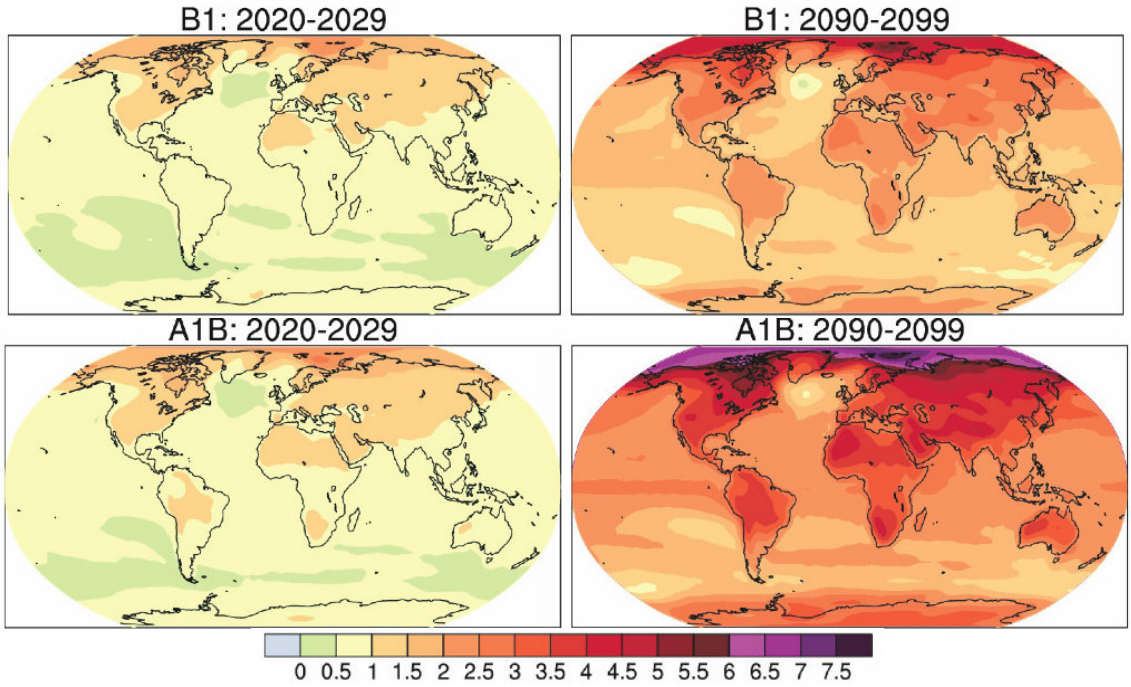


Figura 2.24- Projeção da mudança da temperatura na superfície terrestre
Fonte: (PORTAL IPCC)

No Brasil, o 4º relatório do IPCC revela os impactos causados pelas mudanças climáticas. No nordeste, as áreas semi-áridas e áridas vão sofrer uma redução dos recursos hídricos. A vegetação semi-árida provavelmente será substituída por uma vegetação típica da região árida. Nas florestas tropicais, é provável a ocorrência de extinção de espécies. Além disso, a recarga estimada dos lençóis freáticos irá diminuir dramaticamente em mais de 70% (comparado aos índices de 1961-1990 e previsões para década de 2050). As chuvas irão aumentar no sudeste com impacto direto na agricultura e no aumento da freqüência e da intensidade das inundações nas grandes cidades como Rio de Janeiro e São Paulo (PORTAL WWF).

No futuro, o nível do mar, a variabilidade climática e os desastres provocados pelas mudanças climáticas devem ter impactos nos mangues. De 38 a 45% das plantas do cerrado correm risco de extinção se a temperatura aumentar em 1,7°C em relação aos níveis da era pré-industrial. Hoje, o planeta já está 0,7ºC mais quente que na época pré-industrial (PORTAL

WWF). Na Amazônia, eventos climáticos extremos altamente inusitados já foram relatados, como a seca de 2005. Grandes perdas de biodiversidade ocorrerão com um aquecimento de 2,0°C a 3,0°C acima dos níveis pré-industriais (PORTAL WWF).

Dessa forma, o consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo tem um significativo impacto na qualidade do meio ambiente, motivando a busca por fontes renováveis e menos poluidoras. Para superar o desafio de atender à crescente demanda por energia, de forma sustentável, é necessário buscar alternativas energéticas que levem à produção de combustíveis de segunda e/terceira geração. A utilização de matérias-primas renováveis e menos poluidoras de origem vegetais e animal (soja e sebo) proporcionam produtos mais ecocompatíveis verdadeira força motriz para a produção de combustíveis limpos, o que reduziria em muitos os riscos ambientais.

Motivado pelas preocupações sobre a poluição atmosférica, produção de energia segura e alterações climáticas, a noção de *economia de hidrogênio* é movida para além da área dos cientistas e engenheiros, ela é tema de questões políticas e tratadas por líderes empresariais. O interesse no hidrogênio, o elemento mais simples e mais abundante no universo, está aumentado devido aos avanços tecnológicos em células a combustível, potencial sucessor das baterias portáteis em eletrônicos, centrais de energia e dos motores de combustão interna (DUNN, 2002).

Várias alternativas de combustíveis, tais como hidrogênio, etanol e biodiesel são explorados atualmente com o intuito de desenvolver energia sustentável. Para que o hidrogênio se torne uma fonte de energia realmente sustentável, deve-se promover a sua produção a partir de recursos renováveis. No entanto, mais de 95% do hidrogênio produzido atualmente provém de fontes não-renováveis, baseados em combustíveis fósseis (ADHIKARI et al., 2008).

A geração in situ do hidrogênio no processo de hidrólise e hidrogenação simultânea, torna-se uma fonte de energia realmente sustentável com seus consequentes benefícios

ambientais (redução de consumo de combustíveis fósseis por o conceito de transportação o que reduziria também as emissões de CO_2, amenizando o problema do aquecimento global.

A utilização de glicerol vem despertando grande interesse no Brasil e no mundo, pois o glicerol é um subproduto da produção de biodiesel, com o aumento da mesma é esperada uma abundância de glicerol no mercado mundial. Portanto, é importante encontrar aplicações alternativas para este excesso de glicerol. O processo de hidrólise e hidrogenação simultânea é uma alternativa promissória, minimiza a formação de glicerol ao converter-se este na matéria prima para produzir o hidrogênio.

Estudos do Laboratório Nacional de Energia Renovável, dos EUA (NREL); mostra matérias primas como o sebo bovino para biodiesel ambientalmente mas favorável que a maioria dos biodieseis vegetais, por exemplo emite menos NOx (óxidos nitrosos) e CO_2 do que o biodiesel de soja analisando-se toda a cadeia de produção. A implementação desta tecnologia eliminaria práticas antigas como enterrar sebo e queimar- lho em caldeira, o que certamente produz emissões de acroleína, pela queima da glicerina embutida na gordura.

2.2.8.2 Aspecto tecnológico

O setor industrial de óleos e gorduras, tem desenvolvido crescente interesse nas tecnologias de modificação dos óleos e gorduras por se tratar de uma fonte de energia renovável para a produção de biocombustíveis, tendência atribuída principalmente ao fato desses materiais serem obtidos de fontes naturais.

O processo de hidrólise e hidrogenação simultânea do ponto de vista tecnológico apresenta as seguintes ventagens:

- Integração no mesmo processo das etapas: hidrólise, geração de hidrogênio e hidrogenação, com a utilização de o mesmo catalisador na reforma do glicerol é na hidrogenação dos ácidos graxos e ainda possibilita a reutilização da água.

- Possibilidade de utilização de matérias-primas (óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais, etc) de qualquer teor de ácidos graxos e umidade.
- Possibilidade de ser inserido nos processos convencionais de produção de biocombustíveis, fortalecendo a indústria nacional, oferecendo maior flexibilidade ao mesmo e influenciando na matriz energética brasileira. Por exemplo: Obtenção de um ácido graxo específico de maior valor agregado ou biodiesel hidrogenado (BHD) dependendo dos interesses do mercado.

Por ultimo, o Brasil foi o primeiro país no mundo a montar grandes plantas totalmente com sebo. No inicio, muitas grandes empresas estrangeiras questionavam a possibilidade de se fazer biodiesel de sebo. Após a experiência do Brasil, os EUA aumentaram significativamente o uso do sebo na produção do biodiesel; ou seja que o novo processo pode-se também converter em uma tecnologia nacional.

2.2.8.3 Aspecto social

Alimento e energia têm concorrido ao longo do tempo por recursos econômicos/naturais em todo o mundo. O uso da energia e a produção de alimentos, por sua vez, levam a impactos ambientais, os quais demandam empenho para produzir energia mais limpa (biocombustíveis, por exemplo), que então compete com a produção de alimentos e assim por diante. Porem, ter uma matéria prima como o sebo bovino que não compete com os alimentos é uma grande vantagem (Felizmente, no Brasil é cada vez menor a utilização de gorduras animais na alimentação humana).

O Brasil historicamente tem sido um dos grandes produtores de carne bovina. Nos últimos cinco anos o Brasil, tornou-se o maior exportador mundial dessa carne. Segundo a FAO, um em cada cinco quilos de carne bovina comercializada no mundo é de origem brasileira. O volume exportado chega a 1,3 milhões de toneladas, gerando recursos em torno de US$3 bilhões. Isso representa cerca de 15% da produção nacional. O restante da produção é direcionado ao mercado interno. O volume total de recursos movimentado pela venda de carne

bovina no Brasil ultrapassa a casa de 10 bilhões de dólares por ano (ZEN, 2005) e (MARTINS, 2011).

No aspecto social, as produções agrícolas e pecuárias são uma vocação brasileira, porém tecnologias que valorizem tais atividades têm sucesso garantido. Além disso, a utilização do novo processo exigirá necessariamente a qualificação e emprego de pessoal técnico.

O agronegócio da soja gera empregos diretos para 4,7 milhões de pessoas em diversos segmentos, de insumos, produção, transporte, processamento e distribuição, e nas cadeias produtivas de suínos e aves. Trata-se de uma produção de 52 milhões de toneladas em 20 milhões de hectares, no total, diretos e indiretos, quatro hectares por pessoa.

A pecuária de corte, dentro da porteira, gera cerca de 360 mil empregos diretos e também milhares de empregos entre os fornecedores de insumos, movimentando quase R$2 bilhões em insumos nacionais, e gera mais de 1 milhão de empregos fora da porteira.

2.2.8.4. Aspecto econômico

O processo de hidrólise e hidrogenação simultânea do ponto de vista econômico apresenta as ventagens seguintes, evitam-se os custos de transporte por conceito geração “in situ” do hidrogênio.

Matérias primas como o sebo podem-se tornar opções nada despreciáveis considerando sua elevada produção e baixo custo de comercialização. O sebo é uma matéria-prima mais barata do que o óleo de soja (R$100 a R$200 por tonelada mais barato). Essa diferença faz uma planta sair do vermelho e apresentar resultados lucrativos. De modo geral, quanto menor a taxa de cambio (Real valorizado, por volta de R$ 1.50/US$), maior o subsídio para a produção de bicombustíveis: para o etanol, isso agrava a pressão das tarifas dos EUA; para o biodiesel, isso pode simplesmente inviabilizar a produção de soja no longo prazo. Por isso a importância

estratégica de contar com uma matéria prima como o sebo que garanta a permanência do Brasil no escenario mundial de produção de biocombustíveis.

De cada boi abatido, são retirados cerca de 20 quilos de sebo. O Brasil é um dos maiores exportadores de carne e detém o maior rebanho de gado de corte do mundo, formado por cerca de 200 milhões de cabeças. O biodiesel de sebo de boi tem se mostrado viável economicamente. Dá lucro e se constitui em mais um uso para o subproduto.

São Paulo, abriga as duas maiores usinas: Biocapital e BrasBiodiesel do Grupo JBS/Bertin. A Biocapital é a maior usina de biodiesel que utiliza prioritariamente gordura animal, sua capacidade autorizada de produção é de 274 mil m³ por ano, mais que o dobro da segunda colocada, a BrasBiodiesel com capacidade para produzir 125 milhões de litros por ano. A maior unidade de processamento de sebo bovino do País usa um mix de matérias-primas, sendo cerca de 70% sebo de boi e 30% de óleo de soja. Hoje não há sebo sobrando no mercado. Quem está jogando esse subproduto no lixo não é sustentável. Está perdendo dinheiro.

Adicionalmente o processo valoriza ambas as matérias-primas. O preço da tonelada do óleo de soja refinado e sebo bovino oscilam entre R$ 2600 e 2100 respectivamente, um preço nada desprezível para uma matéria que até agora só era considerado um resíduo (ONG Repórter Brasil).

Na Tabela 2.11 pode ser verificado os altos preços dos principais óleo vegetais e do sebo animal no mercado brasileiro, segundo cotações diárias do mês de fevereiro de 2012 (www.uniamericabrasil.com.br & www.aboissa.com.br).

Tabela 2.11- Preços dos principais óleos vegetais no mercado brasileiro.

Produto	**Preço (R$/Ton)**	
	Mínimo	Máximo
Óleo de Palma RBD	3.000,00	3.020,00
Óleo de Soja Bruto Degomado	2.370,00	2.450,00
Óleo de Soja Refinado	2.600,00	2.640,00
Óleo de Palmiste Bruto	3.800,00	3.850,00
Óleo de Palmiste RBD	2.950,00	4.010,00
Sebo Bovino (Acidez 3% Máx.)	2.100,00	2.150,00
Óleo de Mamona Nr.1	5.300,00	5.400,00
Oleo Bruto de Babaçu	4.200,00	4.300,00

A alta de preços dos principais óleos vegetais no Brasil e no mundo tem provocado à procura de novas matérias primas, principalmente não alimentícias. Mesmo sem incentivos fiscais do governo federal, o uso do sebo bovino desponta como uma das opções mais interessantes para a produção de biodiesel competitivo e em grande escala no Brasil.

2.3 OLEOQUIMICA

Com a crescente preocupação com a preservação do meio ambiente e a busca pela sustentabilidade em termos de materias-primas e processos, a oleoquímica está sendo requisitada por faixas de mercado nos produtos de consumo, começando assim, a disputar algumas aplicações industriais. Dentro deste contexto, a oleoquímica engloba os diversos processos de transformação de óleos vegetais e/ou gorduras animais em produtos de alto valor agregado e bicombustíveis alternativos ao diesel. Estes materiais são fontes renováveis, biodegradáveis e apresentam-se na forma de substratos diversificados e de baixo custo. Em geral, são ésteres, cujas aplicações dependem das famílias de oleaginosas: láuricos, oléicos, ricinoleicos, poliinsaturados, entre outras.

A Figura 2.25 mostra o esquema básico da oleoquímica para chegar ao ácido esteárico, e na Figura 2.26 representamos como poderia ser inserido o processo proposto nesta tese *hidrólise e hidrogenação simultânea*, como parte de um sistema integral (biorrefinaria) nos

processos convencionais de produção de biocombustíveis na indústria oleoquimica. A comparação desses dois esquemas ilustra a diferença entre o processo tradicional e o proposto.

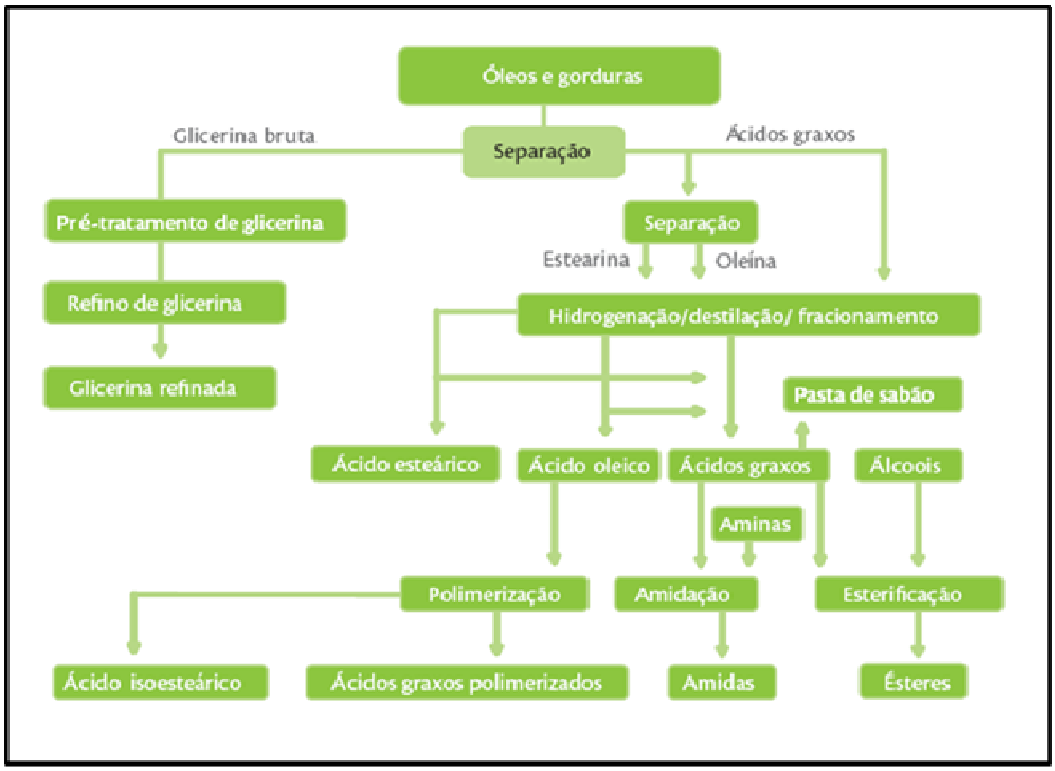


Figura 2.25- Esquema básico da oleoquímica
Fonte: QUIMICA VERDE NO BRASIL 2010 – 2030 (2010).

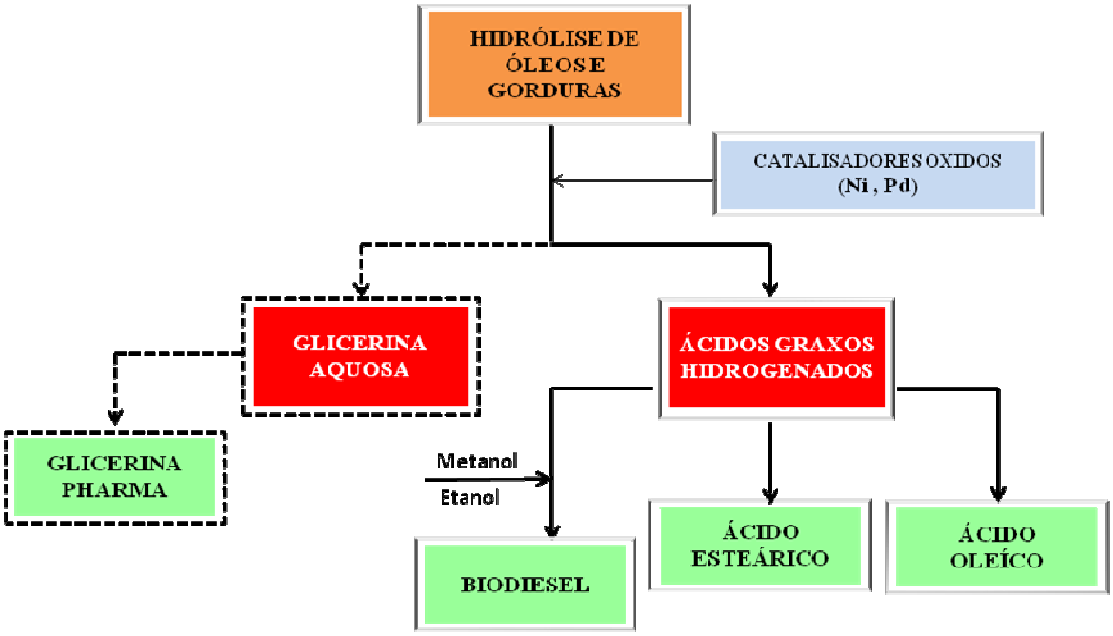


Figura 2.26- Esquema básico do processo de *hidrólise e hidrogenação simultânea.*
Adaptado pelo autor (2012).

Este novo processo favorece a utilização de matérias-primas (óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais, etc) de qualquer teor de ácidos graxos e umidade, minimizando a formação de glicerol ao converter-se este na matéria prima para gerar o hidrogênio, no próprio meio, para a posterior hidrogenação dos ácidos graxos, que pode em ocasiões melhorar a qualidade dos mesmos ou obter um ácido graxo específico de maior valor agregado dependendo dos preços do mercado, não entanto, o novo processo também oferece a possibilidade de obter biodiesel hidrogenado (BHD). Outras das vantagens do processo proposto estão na utilização do mesmo catalisador na reforma do glicerol é na hidrogenação dos ácidos graxos, além do uso de apenas água, catalisador de acordo com a aplicação industrial.

CAPITULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como objetivo descrever os procedimentos experimentais e a metodologia cinética utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Detalhando-se o método de preparação dos catalisadores e as técnicas utilizadas para a caracterização físico-química dos materiais sintetizados e nos testes catalíticos.

3.1 MATERIAIS

Na execução dos experimentos foram utilizados basicamente os seguintes materiais:

Matérias primas

- Óleo de Soja (OS), fornecido pelo laboratório GreenTec da Escola de Química/UFRJ
- Sebo bovino (SB), fornecido pela empresa Fertibom.

Suportes

- Sílica (SiO_2), tipo Aerosil-200, cedida pelo Centro de Pesquisas do Petróleo de Cuba, com área especifica de 141,70m^2/g.
- Alúmina (Al_2O_3), do tipo γ-Alúmina, fornecida pela Fabrica Carioca de Catalisadores (FCC), com área especifica de 188,44m^2/g.

Precursores

- Cloreto de Paládio 20% ($PdCl_2$), fornecido pela empresa Umicore Brasil Ltda
- Nitrato de Níquel ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$), fornecido pela empresa VETEC

Outros materiais foram utilizados, tais como:

- Balanças analítica e semi-analítica;
- Mufla;
- Estufa;
- Utensílios diversos como béqueres, erlenmeyers, buretas, espátulas, funis de separação, etc.

E os compostos químicos:

- Álcool etílico 99,9% (Tédia Brasil);

- Solução alcoólica de fenolftaleína (10%);
- Solução 0,25N de NaOH;
- Clorofórmio (p.a);
- 25 mL de brometo de iodo SR (20g de brometo de iodo R em ácido acético glacial R até atingir 1000 mL);
- 30 mL de iodeto de potássio SR (16,5g de iodeto de potássio em água a 100 mL);
- Tiossulfato de sódio 0,05M SV (25g de tiossulfato de sódio pentahidratado e 200 mg de carbonato de sódio em água fervida e resfriada, a 1000 mL);

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Para o desenvolvimento deste trabalho se utilizaram como suporte catalítico: Alumina (γ-Al_2O_3) e a Sílica (SiO_2). Nestes suportes, pela metodologia de impregnação úmida, foram adicionados as massas dos precursores metálicos nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) e cloreto de paládio 20% ($PdCl_2$), calculada visando obter concentrações de 5 e 25% de óxido de níquel (NiO) e de 1 e 5% de óxido de paládio (PdO) nos catalisadores sintetizados. Os cálculos realizados para determinar estas quantidades são apresentados na Seção A (Anexo I). Na Tabela 3.1 mostram-se os diferentes catalisadores sintetizados.

Tabela 3.1- Catalisadores sintetizados.

Suporte	**Catalisadores**
Al_2O_3	$5\%NiAl_2O_3$ $25\%NiAl_2O_3$ $1\%PdAl_2O_3$ $5\%PdAl_2O_3$
SiO_2	$5\%NiSiO_2$ $25\%NiSiO_2$ $1\%PdSiO_2$ $5\%PdSiO_2$

Os precursores foram submetidos à análise termogravimétrica (ATG) em atmosfera oxidante, com o resultado apresentado na Figura 3.1 e 3.2. Com base nesta análise foi possível

definir a temperatura de calcinação dos catalisadores para se obter uma decomposição total dos precursores metálicos e calcular as quantidades necessárias para a preparação das amostras.

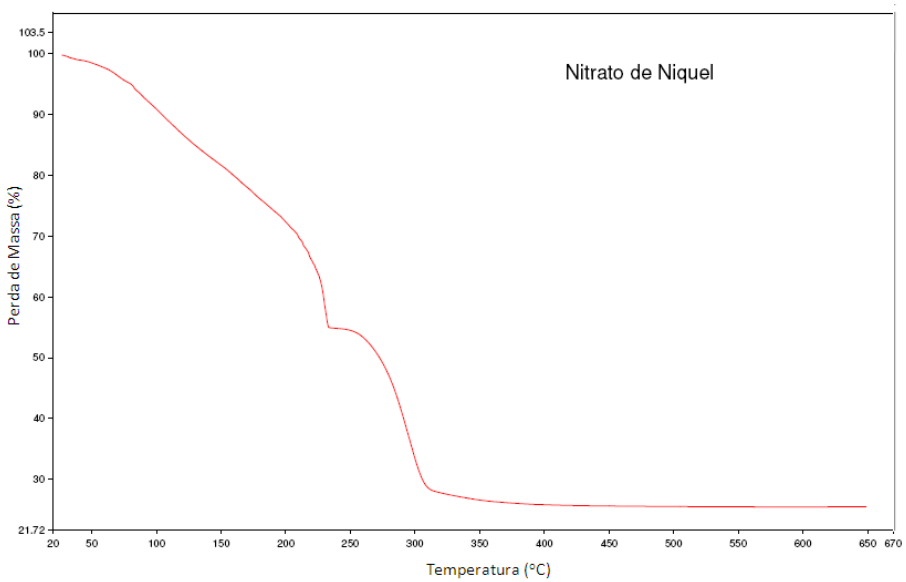


Figura 3.1- Análise termogravimétrica (ATG) do precursor: Nitrato de Níquel.

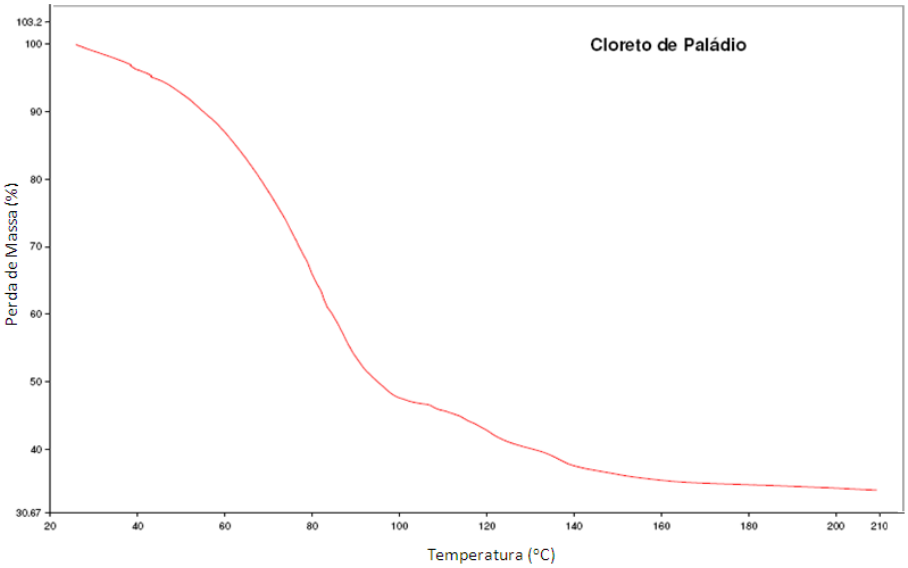


Figura 3.2- Análise termogravimétrica (ATG) do precursor: Cloreto de Paládio.

3.2.1 Método de Impregnação Úmida

O método de impregnação úmida consiste em impregnar o suporte como uma solução de algum composto da espécie catalítica. Primeiramente, prepara-se uma solução do composto de uma concentração apropriada para obter grãos ou cristalitos do tamanho desejado na superfície. A proporção adequada de promotor também é dissolvida na solução. Tanto o composto que gera a espécie ativa como o promotor devem se decompor facilmente a temperaturas não muito elevadas.

Em seguida, coloca-se o suporte formando uma suspensão, sob agitação em um evaporador rotativo BioVera – RV06-ML, para evaporar suavemente (60 – 80°C) a água até se obter a deposição dos solutos sobre o suporte. O sólido é seco na estufa a 110°C (12h) e calcinado a 500°C (3h), com taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1} sob fluxo de ar (60mL.min^{-1}). Às vezes, evapora-se até quase a secagem, obtendo-se a precipitação de todo o soluto sobre o suporte. A Figura 3.3 representa o esquema do processo de síntese pelo método de impregnação úmida utilizado. Os suportes antes de ser utilizado foram calcinado por 1 hora a 500°C para remoção de água e de possíveis materiais orgânicos indesejáveis.

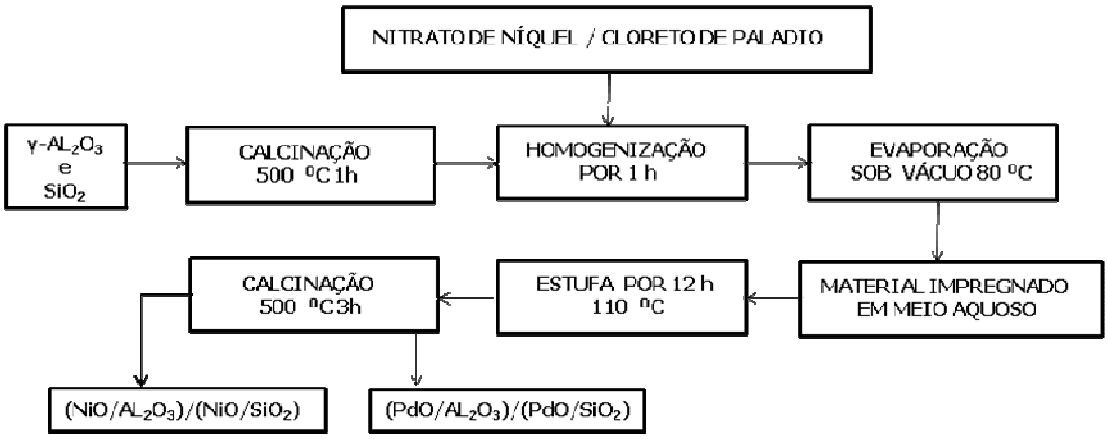


Figura 3.3- Representação esquemática da síntese de impregnação úmida.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores foi realizada no Laboratório de Tecnologia Verde (GreenTec), Laboratório de Termoanálise e Reologia da Escola de Química/UFRJ e no Laboratório de Serviço Central de Apoio à Pesquisa (SCAI) da Universidade de Málaga, Espanha.

3.3.1 Composição Química

Para determinação da composição química dos catalisadores foi utilizada a técnica de Fluorescência de raios-X (FRX). Foi utilizado um espectrômetro da marca BRUKER modelo S4 Explorer, dotado de tubo gerador de raios X de ródio (Rh). Para realização das análises, as amostras calcinadas eram prensadas em forma de pastilha.

3.3.2 Análise Textural

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de N_2. As análises foram realizadas num equipamento Tristar 3000 Surface Area and Porosimetry Analyzer da Micromeritics. A área específica foi obtida utilizando o método de BET (Brunauer, Emmet e Teller), o volume específico e o diâmetro de poros foram obtidos pelo método BJH a partir da isoterma de adsorção/dessorção.

As amostras após a pesagem eram submetidas a um tratamento térmico de secagem a 300°C sob vácuo de $5x10^{-3}$ torr, por um período de 90 minutos, depois resfriadas até temperatura ambiente e novamente pesadas para iniciar a análise numa temperatura de -196°C, obtendo assim as isotermas de adsorção/dessorção de N_2, em diferentes pressões parciais de N_2.

3.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

Na difração de raios-X pelo método do pó a amostra a ser analisada é reduzida a um pó fino e submetida a um feixe de raios-X monocromático. A radiação refletida é registrada e o

registro é conhecido como difratograma, o qual é um gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (2θ). Nele, uma série de picos aparece, os quais constituem uma característica própria da substância estudada, possibilitando sua identificação (WEST, 1985).

A técnica de difração de raios-X permite determinar às fases cristalinas dos compostos sintetizados. As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex com radiação de CuKα (30 kV e 15 mA). O intervalo analisado foi de $5 \leq 20 \leq 90^oC$ com passo de $0,05^o$, utilizando um tempo de contagem de 2 segundos por passo. A identificação das fases foi realizada com base nos dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

A partir dos difratogramas de raios-X dos catalisadores calcinados é possível determinar o diâmetro médio dos cristais utilizando a equação de Scherrer (Equação. 3.1) (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2000).

$$\bar{d} = \lambda / \beta.cos(\theta) \qquad \text{(Equação 3.1)}$$

Onde:

$\bar{d}$ ⟶ Tamanho médio do cristalito.

λ ⟶ Comprimento de onda da fonte de raios X (para Cu Kα, λ= 1,5488 Å)

β ⟶ Largura do pico a meia altura, em radianos.

θ ⟶ Ângulo formado entre o feixe de raios X e a normal ao plano de reflexão ($\theta=0^o$).

3.3.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

Na análise termogravimétrica (ATG) é feito o controle da variação da massa de uma amostra, em uma atmosfera controlada, em função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (SKOOG, 2002).

A análise termogravimétrica (ATG) foi conduzida em um equipamento Pyris TGA – Perkin Elmer. As amostras foram submetida a um aquecimento até 650^oC com taxa de $10^oC.min^{-1}$ sob fluxo de 70 $mL.min^{-1}$ de N_2 e 8 $mL.min^{-1}$ de O_2.

3.3.5 Redução a Temperatura Programada (RTP)

Esta técnica tem como finalidade obter informações sobre a redutibilidade das espécies óxidas, usualmente óxidos de metais dispersos sobre o suporte, através da passagem de uma mistura gasosa contendo gás redutor e um diluente sobre a mostra, enquanto a temperatura do sistema é variada com uma velocidade de aquecimento constante. Acoplado ao equipamento está um detector de condutividade térmica (TCD) que mede a variação da concentração do gás redutor na corrente. Por meio da integração das curvas geradas, consumo de gás redutor por temperatura, chega-se a um valor de área que pode ser transformado em número de mols de H_2 consumido para a redução dos óxidos metálicos.

Para a análise introduziu-se a amostra em um reator tubular de quartzo, o qual foi colocado em um forno com módulos de programação de rampas de aquecimento e de controle de temperatura.

As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics Autochem TPR-2920 Cryocooler II utilizando 30 mg de catalisador e uma rampa de temperatura de (25 a 1000°C) para os catalisadores de Ni e de (-100 a 800°C) para os catalisadores de Pd, uma velocidad de aquecimento de 10°C.min^{-1}, sob fluxo da mistura padrão de hidrogênio e um gás inerte (10% H_2/Ar) na vazão de 50mL.min^{-1}.

O abaixamento inicial da temperatura até aproximadamente -100ºC adotado nas análises para os catalisadores de Pd se fez necessário devido à possibilidade da redução das fases óxidas de Pd ocorrer a temperaturas inferiores à temperatura ambiente.

3.3.6 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS)

A técnica explicada a seguir foi realizada na Universidade de Málaga em Espanha, e devido â restrita possibilidade do uso de equipamento só foi possível analisar os catalisadores de maior concentração do metal para cada suporte. Os catalisadores avaliados foram: *25%$NiAl_2O_3$, 5%$PdAl_2O_3$* e *25%$NiSiO_2$, 5%$PdSiO_2$*.

Os espectros de XPS (*Photoelectron Spectroscopy,* X-Ray) registraram-se em um espectrômetro Physical Electronic 5701 equipado com fonte de raios X dual equipada com dois ânodos, um de MgKα e outro de AlKα, e um analisador eletrônico hemisférico modelo PHI 10-360 com lente Omni focus III.

A análise se realizou numa câmera de ultra-vácuo onde os sólidos se irradiam com raios X procedentes da emissão Kα do magnésio (*hv* = 1253'6 eV). As amostras peneiradas se colocam em um porta-amostra, que são uns cilindros de aço inoxidável com uma superfície irradiada de até 0'5 cm^2 que se introduzem inicialmente numa câmera para desgaseificação que alcança um vácuo residual próximo a 10^{-9} torr, (1 torr =133'33 Nm^{-2}) e posteriormente se transferem à câmera de análises. Geralmente, se usa algum padrão interno para calibração que pode ser, inclusive, algum componente da amostra, registrando-se o espectro pela linha correspondente ao fotoelétron do carbono 1s (C1s) do carbono adventicio em todas as análises a uma energia de 284,8 eV, com erro médio para os valores de energia de ±0.2 eV.

Em todas e cada uma das amostras registrou-se a contribuição das diferentes espécies químicas incorporadas na formulação do catalisador. Como conseqüência da assimetria apresentada nas reações estudadas, as bandas resultantes da contribuição de mais de uma espécie, permitem determinar uma população relativa superficial estabelecendo-se uma estratégia previa para a deconvolução matemática consistente numa distribuição gaussiana-lorenztiana ao redor do 80 e 20%, respectivamente, até alcançar um erro de x^2 mínimo (C.D. WAGNER et al., 1979). A contribuição de cada sinal em relação à global se expressa como porcentagem relativo e o máximo da distribuição é o valor associado á Energia de Ligação (Binding Energy, BE, eV), relacionado com o estado de oxidação correspondente. As regiões estudadas tem sido C_{1s}, O_{1s}, Al_{2p}, $Si_{2p,}$ Ni_{2p}, Pd_{3d}.

3.3.7 Microscopia Eletrônica por Varredura e por Transmissão.

Do mesmo modo que a analise de XPS, estas técnicas foram realizadas na Universidade de Málaga e avaliados os mesmos catalisadores, já mencionados na seção anterior.

No microscópio eletrônico de varredura obtiveram-se as imagens de elétrons secundários, utilizando o Detector de energia dispersiva (*Energy-Dispersive Detector*, EDS) para determinar os elementos presentes em cada fase.

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Emission Microscopy*, SEM) se realizou no equipamento Jeol 840. Previamente as amostras foram metalizadas com ouro no equipamento Jeol-JFC 1100-Sputer mediante sputtering, para assegurar sua condução. A análise por EDS se realizou no mesmo microscópio, para determinar a análise semi-quantitativa dos catalisadores estudados.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microsopy*, TEM) se realizou no equipamento Philips CM 200 de 200 kV. Neste equipamento é possível realizar uma análise pontual dos diferentes catalisadores sintetizados. As amostras se prepararam usando como meio dispersante etanol e se depositaram em uma grade de cobre recoberta com uma capa de carvão transparente à radiação. O micro-análises por dispersão de energias de raios X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDXS) é uma técnica rápida e eficiente para detectar a composição elemental de uma amostra a nível micro e submicrométrico, com faixa de detecção do Boro em adiante. A difração de elétrons (*Selected Área Electrón Diffraction*, SAED) proporciona uma valiosa informação cristalográfica sobre a amostra observada, permitindo obter os parâmetros fundamentais do ordenamento geométrico de seus átomos no espaço.

A diferença fundamental entre o SEM e o TEM está na forma em que conformam e melhoram a imagem. Isto faz que a informação que se obtêm em cada um seja diferente. O

TEM permite o estudo da ultra-estrutura de amostras delgadas e o SEM possibilita conhecer a morfologia superficial.

3.4 DETERMINAÇÃO PERCENTUAL DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

Os produtos obtidos nas reações de hidrólise e hidrogenação simultânea de soja e sebo (fase orgânica) foram analisados segundo o teor de ácidos graxos na amostra com o intuito de prever, de maneira qualitativa e quantitativa, o quanto de triglicerídeo pode ser transformado em ácido graxo e assim, observar o desempenho da reação nas condições reacionais avaliadas em quanto à hidrogenação dos ácidos graxos, no planejamento experimental.

O método de analise desenvolvido consistiu em preparar os ésteres metílicos a partir dos ácidos graxos do óleo vegetal e da gordura animal, através de uma metanólise conforme metodologia descrita por YOO et al., (2010), utilizando 2mL de metanol com 5% de HCL à 75ºC por 10 minutos em banho Maria. Esta etapa foi realizada em frasco fechado para evitar evaporação.

Depois, a fase contendo os ácidos graxos metilados foi separada com a adição de 2mL de água destilada e 2mL de hexano P.A. A fase superior de hexano foi recolhida com pipeta automática e transferida para frasco de vidro, seguidamente colocado em estufa à 60ºC para a evaporação do solvente e concentração da amostra.

Após a metanólise determina-se o percentual de ésteres metílicos de ácidos graxos, por Cromatografia Gasosa mediante o método EN 14103. Foi necessária a diluição da amostra em Heptano na proporção de 0,05:1 (m/m). Em seguida 1µL desta amostra foi injetada no cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-2010 com Injetor split/splitless, detector de ionização de chama (FID), coluna Carbowax (30m x 0,32mm x 0,25µm), marca Quadrex, com as seguintes condições: 200ºC isotérmico, Injetor: 250ºC, Detector: 250ºC, Pressão de gás de arrastre: 1,9 mL/min. As análises foram realizadas durante 30 min.

Os teores dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (EMAG) são expressos em percentagens de área no total de ésteres metílicos. Para o percentual de ácidos graxos se utilizou a Equação 3.2, que converte o teor de ésteres em ácidos graxos:

$$\textit{Ácidos Graxos (\%)} = \frac{PM_{ac.graxo}}{PM_{ester}} \; x \; \textit{Éster(\%)} \qquad \text{(Equação 3.2)}$$

Onde: *Ácidos Graxos (%)* é o percentual do ácido graxo; $PM_{ac.graxo}$ é o peso molecular do ácido graxo; $PM_{éster}$ é o peso molecular do respectivo éster; e *Éster (%)* é o percentual do éster.

3.5 MÈTODOS ANALÍTICOS

3.5.1 Acidez

A acidez livre é expressa pela percentagem de ácidos graxos livres de uma gordura ou óleo. Geralmente, são expressas em ácido oléico todas as gorduras e óleos exceto os de palmiste e copra (expressos em ácido láurico) (DARIO, 2006).

Para análise de acidez, uma amostra contendo os ácidos graxos livres é pesada diretamente em um erlenmeyer contendo uma mistura de solventes neutros (50mL de álcool etílico, gotas de NaOH 0,1N e 1mL de fenolftaleína), onde é dissolvida. Estes ácidos são neutralizados pela solução alcalina de NaOH 0,25N, previamente padronizada, através de titulação, até que se atinja, por no mínimo 30 segundos, o ponto de viragem do indicador usado, a fenolftaleína, cuja mudança de cor atinge o rosa após o ponto de equivalência. O índice de acidez percentual (I) foi calculado em relação à massa do ácido oléico, conforme a Equação 3.3 abaixo.

$$I = [V \times 7{,}05] / Ma \qquad \text{(Equação 3.3)}$$

Onde:

"V" é o volume (mL) de NaOH 0,25mol/L gasto da titulação, "7,05" é uma constante (g/mL) obtida pela multiplicação entre a concentração do álcali (0,00025mol/mL), a massa de ácido oléico (282g/mol) e o valor 100 (para obter o resultado já em porcentagem), e Ma é a massa da amostra (g).

3.5.2 Glicerol Enzimático

O teor de glicerol, foi calculado conforme metodologia da patente PI 0504024-8 /2005 que será explicada a seguir (SAMPAIO, 2005).

A Figura 3.4 mostra a estrutura de um triglicerídeo (óleos vegetais). O glicerol consiste na parte em negrito desta figura, da qual cada átomo de oxigênio encontra-se ligado a um átomo de hidrogênio. O glicerol ($C_3H_8O_3$) apresenta massa molecular igual a 92 g/mol. O óleo vegetal possui massa molecular aproximada de 860 g/mol, visto que os radicais R_1, R_2 e R_3 têm, geralmente, 16 ou 18 átomos de carbono ligados aos seus respectivos átomos de hidrogênio. Podemos dizer, então, que o óleo vegetal é composto por, aproximadamente, 10,5% de glicerol.

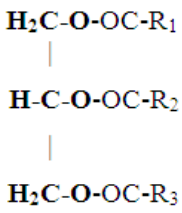


Figura 3.4- Estrutura de um triglicerídeo, com a parte em negrito representando o glicerol.

A conversão é determinada através do uso da Equação 3.4:

$$X = 1 - \frac{G}{10,5} \times 100 \qquad \text{(Equação 3.4)}$$

Nesta equação, X representa a conversão do triglicerídeo do óleo vegetal e G representa o teor de glicerol remanente na amostra depois da separar a fase glicerinosa (percentual). Quando o valor de G for nulo, o valor de X fica igual a 1, representando conversão total do

óleo vegetal. Já se tivermos um valor de G igual a 10,5, obtemos um valor nulo de X, concluindo que trata-se de um óleo não-reagido (SAMPAIO, 2005).

O teor de glicerol total foi medido por análise colorimétrica em um espectrofotômetro marca Quimis, modelo Q-108D. O comprimento de onda utilizado nas análises foi de 500 nm.

3.5.3 Índice de Iodo (Método de Hanus)

Define-se índice de iodo como a quantidade, em g, de iodo absorvido sob condições determinadas, por 100g de matéria graxa, esterificados e livres, presentes na amostra.

A técnica descrita baseia-se na incorporação da quantidade exata de mistura de iodo e bromo à amostra; parte é adicionada às duplas ligações das cadeias dos ácidos e o excesso de iodo, liberado pela adição ao meio da quantidade correspondente de iodeto de potássio, é titulado com solução padrão de tiossulfato de sódio.

O valor encontrado na determinação é sugestivo do grau de pureza do material ensaiado assim como da presença de adulterantes: óleos secantes (óleos de linhaça e de fígado de bacalhau, por exemplo) apresentam índices de iodo elevados, acima de 120, enquanto óleos não secantes (azeite de oliva, por exemplo) geralmente fornecem índices inferiores a 100 e gorduras animais, tipicamente saturadas, apresentam índices de iodo reduzidos, abaixo de 90.

Para análise do índice de iodo, é transferido cerca de 800 mg de gordura (sólida) ou 200 mg de óleo, exatamente pesados, para frasco de iodo de 250 mL e juntar 10 mL de clorofórmio para dissolução. Adicionar 25 mL de brometo de iodo SR, tampar o frasco e deixá-lo em repouso ao abrigo da luz durante 30 min, sob agitação ocasional. Em seguida, adicionar 30 mL de iodeto de potássio SR e 100 mL de água (nessa ordem) e titular o iodo liberado com tiossulfato de sódio 0,05M SV. Próximo à viragem (a solução titulada adquire cor amarela pálida), juntar 3 mL de amido SR e prosseguir titulando até desaparecimento da cor azul. Executar branco paralelo e proceder à necessária correção do volume do titulante consumido para a amostra. O índice de iodo é obtido pela Equação 3.5:

$$Índice\ de\ I_2 = \frac{V.f.1{,}269}{m} \qquad \text{(Equação 3.5)}$$

Onde:

V = volume corrigido de tiossulfato de sódio 0,05M SV consumido

f = fator de correção, se houver, do tiossulfato de sódio SV

m = massa, em g, da tomada de ensaio

A tomada de ensaio deve ter grandeza adequada para consumir até cerca de 50% da solução de brometo de iodo. Do contrário, o resultado da determinação não é confiável, sendo necessário repeti-la com tomada de ensaio menor.

3.5.4 Análise Elementar

O teor de **C** (carbono), **H** (hidrogênio), **N** (nitrogênio) e **S** (enxofre) medido em percentagem em relação ao peso da amostra foram analisado mediante análise elementar (CNH) utilizando o equipamento "Elemental Analyzer Perkin-Elmer 2400 CHN".

A técnica de análise se sustenta na combustão completa da amostra, em condições ótimas 950 a 1300 ºC e atmosfera de oxigênio puro, para converter os elementos antes mencionados em gases simples (anidrido carbônico, nitrogênio, água e anidrido sulfuroso). Estes gases, depois de ser separados por cromatografia ou infravermelho, são medidos e processados considerando o peso da amostra e os dados proporcionados pela amostra padrão, obtendo-se de este modo o teor percentual de cada elemento na amostra.

3.6 MÉTODOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

3.6.1 Planejamento de experimentos.

Para determinar as melhores condições experimentais para as reações de hidrólise e hidrogenação simultânea a partir de óleo de soja e sebo bovino, o efeito de algumas variáveis

do sistema reacional foi investigado através do uso da metodologia de planejamento fatorial fracionário.

Em diversas aplicações reais são encontrados sistemas com grande quantidade de variáveis ou fatores relevantes. À medida que o número de fatores em um planejamento completo tipo 2k aumenta, o número requerido de experiências aumenta rapidamente (MONTGOMERY 2003). MOEN et al. (1999) acrescenta que o número de experimentos necessários em um planejamento fatorial completo de experimentos cresce geometricamente com o aumento do número de fatores. Planejamento fatorial com 2 ou 3 fatores é uma eficiente ferramenta para estudar as características de um sistema, porém a medida que os fatores crescem também crescem as interações de ordem mais alta, onde existem confundimentos de 3 ou mais fatores (MOEN et al. 1999).

Na maioria dos casos estas interações têm valores pequenos e são destituídas de qualquer relevância prática. Os efeitos principais (1ª ordem) tendem a serem superiores comparados com as interações de dois fatores (2ª ordem), que por sua vez são de maior importância que as interações de três fatores, e assim por diante (NETO et al. 2003). Isto leva a crer que determinar o valor da interação de ordens altas não justifica a realização de todos os experimentos, considerando-os fontes desnecessárias de informação.

MONTGOMERY (2003) cita que, um experimento fatorial completo 2^5 requer 32 testes. Nesse planejamento, 1 grau corresponde a média, 5 graus correspondem aos efeitos principais e 10 graus de liberdade correspondem a efeitos de 2ª ordem. Os dezesseis graus de liberdade restantes são utilizados no estudo das interações de ordem superior, que como já citado, normalmente não são relevantes. MOEN et al. (1999) diz que a notação entre o fatorial completo e o fatorial fracionário muda bastante.

MOEN et al. (1999) diz que a escolha correta dos fatores a considerar depende do nível de conhecimento do profissional que está planejando o experimento, não somente

conhecimento de estatística e do planejamento de experimento, mas também do sistema que é objeto de estudo. O autor propõe que para um conhecimento moderado do sistema num planejamento fracionário 2^{5-1} podem ser realizados 16 experimentos dos 32 requeridos.

3.6.2 Estudo experimental da hidrólise e hidrogenação simultânea do óleo de soja e sebo bovino.

A metodologia de planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}, de 2 níveis envolvendo 5 variáveis (fatores) foi aplicada nesta tese, para estudar o efeito conjunto desses fatores sobre a variável de resposta (conversão de ácidos graxos insaturados a esteárico na reação). A Tabela 3.2 mostra a matriz de experimentos.

Tabela 3.2- Matriz de experimentos para as reações de hidrólise catalítica.

Variável investigada	*Hidrólise catalítica*	
	Níveis	
	-1	+1
Temperatura (°C)	250	290
Concentração de Catalisador (% peso)	Mínimo*	Máximo*
Tempo de reação (h)	1	3
Tipo de Catalisador	Ni	Pd
Tipo de suporte	Al	Si

*Ni (5-25%peso) e Pd (1-5%peso)

Realizada a combinação entre variáveis independentes com os seus respectivos níveis tem-se um planejamento experimental constituído de 32 experimentos, para cada uma das matérias primas, em que T, C, t, Tc e Ts são as variáveis estudadas nos experimentos, relativas à temperatura, à concentração de catalisador, ao tempo de reação, ao tipo de catalisador e tipo de suporte, respectivamente.

Foi utilizado o software STATISTICA 7.0 para definir o planejamento fracionado com 16 experimentos para cada matéria prima. Na Tabela 3.3 se mostram aleatoriamente os experimentos definidos a realizar.

Tabela 3.3- Condições experimentais da hidrólise catalítica do óleo de Soja e Sebo bovino com catalisador heterogêneo (Ni e Pd suportados em Alumina e Sílica).

Exp.	*Temperatura,°C (T)*	*Concentração de catalisador, % (C)*	*Tempo de reação, h (t)*	*Tipo de catalisador (Tc)*	*Tipo de suporte (Ts)*
1	250(-1)	5(+1)	1(-1)	Pd(+1)	Al(-1)
2	290(+1)	1(-1)	3(+1)	Pd(+1)	Si(+1)
3	290(+1)	1(-1)	1(-1)	Pd(+1)	Al(-1)
4	250(-1)	1(-1)	3(+1)	Pd(+1)	Al(-1)
5	290(+1)	5(-1)	3(+1)	Ni(-1)	Al(-1)
6	290(+1)	25(+1)	3(+1)	Ni(-1)	Si(+1)
7	250(-1)	5(+1)	3(+1)	Pd(+1)	Si(+1)
8	290(+1)	5(-1)	1(-1)	Ni(-1)	Si(+1)
9	250(-1)	25(+1)	1(-1)	Ni(-1)	Si(+1)
10	250(-1)	5(-1)	1(-1)	Ni(-1)	Al(-1)
11	290(+1)	25(+1)	1(-1)	Ni(-1)	Al(-1)
12	250(-1)	1(-1)	1(-1)	Pd(+1)	Si(+1)
13	250(-1)	5(-1)	3(+1)	Ni(-1)	Si(+1)
14	290(+1)	5(+1)	1(-1)	Pd(+1)	Si(+1)
15	250(-1)	25(+1)	3(+1)	Ni(-1)	Al(-1)
16	290(+1)	5(+1)	3(+1)	Pd(+1)	Al(-1)

3.6.3 Testes catalíticos.

Todas as reações se realizaram no Laboratório de Tecnologia Verde (GreenTec) da Escola de Química/UFRJ, em um reator tipo autoclave (Parr Instruments Inc. - Modelo 4842), de aço inoxidável, com volume útil de 300 mL e pressão máxima de trabalho de 3,000 psi. Este reator tem controlador de temperatura e pressão. Também agitação e manta externa para aquecimento (Figura 3.5).

Figura 3.5- Reator autoclave

Nos experimentos foram utilizados 30g de óleo de soja e sebo bovino, velocidade de agitação de 500 rpm e como agente hidrolisante água destilada (Razão óleo:água = 1:1). Catalisadores de Ni e Pd suportados em γ-alumina e sílica, nas concentrações de 5 e 25% de níquel e 1 e 5% de paládio foram empregados nas reações (Razão óleo:catalisador = 3:1).

Com o objetivo de aumentar a atividade catalítica durante a reação, os catalisadores sintetizados por impregnação úmida foram reduzidos, com base nos resultados obtidos nas análises de Redução a Temperatura Programada (TPR) (Ver Seção 3.3.5). A redução dos catalisadores foi realizada *ex situ*, utilizando-se duas diferentes metodologias:

1) *catalisadores de níquel (Ni)*: foi usada uma mistura de 20% H_2/N_2 com fluxo de 75 $mL.min^{-1}$ e com taxa de aquecimento de $10^oC.min^{-1}$. Após permanecer na temperatura máxima (900^oC) por 30 min, foram resfriados até a temperatura ambiente sob fluxo da mistura redutora ($20\%H_2/N_2$).
2) *catalisadores de paládio (Pd)*: a redução foi realizada com H_2 puro a 10 bar de pressão, no próprio reator batelada, com taxa de aquecimento de $10^oC.min^{-1}$ até atingir a temperatura de 250°C. Após permanecer na temperatura máxima (250^oC) por 1 hora o sistema foi resfriado até atingir a temperatura ambiente.

Os produtos das reações de hidrólise e hidrogenação simultânea, foram analisados em relação a sua composição de ácidos graxos conforme a metodologia desenvolvida Seção 3.4, índice de iodo, glicerol enzimático e acidez conforme foi descrito na Seção 3.5.

3.6.4 Análise Estatística.

Os resultados obtidos do planejamento experimental foram analisados utilizando o software Statistica 07. A avaliação estatística dos efeitos principais e de interação foi realizada através da análise de variança (ANOVA), análise da superfície de resposta (surface plot) e gráfico de nível (Contour plot). Não foi possível propor um modelo matemático da influencias das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes devido à presença de duas variáveis qualitativas (Tipo de catalisador e suporte).

3.6.4.1 Análise da Variança.

A análise de variança (*Analysis of Variance*, ANOVA) é um poderoso método estatístico para a comparação de medias de diferentes níveis de um ou mais fatores, a partir da decomposição ou análise da variabilidade total em diferentes fontes, de maneira que se possa estudar o efeito, que sobre a variável objeto de estudo tem os fatores de interesse. Esta técnica tem como hipótese que os termos relacionados aos erros são normais e independentemente distribuídos com média zero e variância constante (MONTGOMERY, 2001).

Ao combinar níveis de dois fatores surge um fator adicional chamado interação. A presença de interações é decisiva na análise dos resultados, e geralmente é realizada por métodos gráficos. Segundo MONTGOMERY (2001), a interação é a falha de um fator em produzir o mesmo efeito na resposta a diferentes níveis de outro fator. MONTGOMERY e RUNGER (2003) dizem que há interação quando a diferença na resposta entre os níveis de um fator não é a mesma em todos os níveis dos outros fatores. Assim, a interação faz com que a resposta à aplicação de dois tratamentos não seja a mera soma das respostas a cada tratamento.

Quando a interação entre os fatores é grande, os efeitos principais correspondentes apresentam pouco significado prático, pois podem estar mascarados, assim, o conhecimento da interação é mais útil.

Na ANOVA a variação total da resposta é definida como a soma quadrática de dois componentes: a soma quadrática da regressão (SQregr) e a soma quadrática dos resíduos (SQres). A soma quadrática da variação total, corrigida para a média (SQtotal) pode, assim, ser escrita como a Equação 3.6.

$$SQ_{total} = SQ_{regr} + SQ_{res} \qquad \text{(Equação 3.6)}$$

Em que SQ_{regr} e SQ_{res} são apresentadas com mais detalhes nas Equações 3.7 e 3.8, respectivamente.

$$SQ_{regr} = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{ri} (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \qquad \text{(Equação 3.7)}$$

$$SQ_{res} = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{ri} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 \qquad \text{(Equação 3.8)}$$

Da Equação 3.7, m é o número total de níveis do planejamento, isto é, pontos experimentais do planejamento; $\hat{y}_i$ é o valor estimado pelo modelo para o nível i e $\bar{y}$ é o valor médio das replicatas (r). No entanto, como há somente replicatas no ponto central, a média das replicatas nos níveis (+) mais e (-) menos é o próprio valor observado do ensaio naquele nível. Note que o segundo somatório indica que se deve fazer o quadrado das diferenças inclusive com cada repetição.

As replicatas no ponto central deixarão um resíduo para cada observação y_i. A soma quadrática destes resíduos fornece a soma quadrática residual somente no nível zero.

A Equação 3.8 indica que o quadrado da diferença entre o valor de cada observação (y_i) e o valor estimado ($\hat{y}_i$) e, inclusive das replicatas (y_i) em cada nível (m), fornece a soma quadrática residual de todos os níveis.

Para cada fonte de variação (regressão, resíduos, falta de ajuste, erro puro e total), é necessário obter o número de graus de liberdade. A divisão da soma quadrática de cada fonte de variação pelo seu respectivo número de grau de liberdade fornece a média quadrática (MQ). A razão entre a média quadrática da regressão (MQregr) pela média quadrática dos resíduos (MQres), que nada mais é do que a razão entre duas variâncias, pode ser usada para comparar tais fontes de variação através do teste *F* (*distribuição de Fisher*), levando em consideração seus respectivos números de graus de liberdade.

Outros parâmetros para observar se toda variação em torno da média foi explicada pela regressão são o valor do coeficiente de variação R^2 (Equação 3.9). O valor de R^2 representa a fração da variação que é explicada pela falta de ajuste do modelo. Quanto mais próximo de 1 o valor do coeficiente estiver, melhor estará o ajuste do modelo às respostas observadas.

$$R^2 = \frac{SQ_{total} - SQ_{exp}}{SQ_{total}} \qquad \text{(Equação 3.9)}$$

Na pratica, e de uma forma genérica, valores acima dos 80% são considerados bastante razoáveis, mas tudo depende da aplicação e objetivos em causa.

3.6.4.2 Análise da Superfície de Resposta (surface plot).

Para MONTGOMERY (2001), a Análise de Superfície de Resposta (Response Surface Analysis – RSA), é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são úteis para modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por várias variáveis e o objetivo seja otimizar essa resposta. Na maioria dos problemas em superfície de resposta, a forma do relacionamento entre as variáveis dependentes e independentes é desconhecida. Segundo MONTGOMERY e RUNGER (2003), a primeira etapa da MSR é encontrar uma aproximação adequada para a verdadeira relação entre a resposta (Y) e as variáveis independentes.

A superfície de resposta é definida por $y= f (X_1, X_2, X_3,....) + \varepsilon$, onde ε representa o ruído branco ou os erros aleatorios observados na resposta *y*. O valor esperado da resposta *E(y),* é dado por $E(y) = f (X_1, X_2, X_3,....) = n$, então a superfície representada por $n= f (X_1, X_2, X_3,....)$ é chamada de *superfície de resposta*.

De um modo geral, polinômios de baixo grau são empregados para modelar alguma região das variáveis independentes. Esses polinômios podem, por exemplo, ser uma função linear das variáveis independentes, então a função de aproximação será o modelo de primeira ordem da Equação 3.10 onde β, são os coeficientes das variáveis independentes e ε é o termo do erro aleatório.

$$Y = \beta_o + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + ... + \beta_k x_k + \varepsilon \qquad \text{(Equação 3.10)}$$

Caso haja curvatura na superfície de resposta do sistema, pode-se usar um modelo de segunda ordem com a função de aproximação dada pela função quadrática da Equação 3.11.

$$Y = \beta_o + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{i\,i} x_i^2 + \sum_{i} \sum_{\substack{j \\ i<j}} \beta_{i\,j} x_i x_j + \varepsilon \qquad \text{(Equação 3.11)}$$

A superfície de resposta Y (variável resposta) se representa graficamente em função dos níveis X_1 e X_2, como uma superfície sólida num espaço tridimensional. No entanto também pode ser representada bi-dimencionalmente, denominadas como curvas de nível ou curvas de contorno.

3.7 ESTUDO CINÉTICO - CATÁLISE HETEROGÊNEA

3.7.1 Mecanismo e cinética de reação

A cinética das catálises heterogênea e homogênea é diferente. Na catálise heterogênea, além da reação química, estão envolvidas outras 6 etapas (FOGLER, 1992):

1. Difusão dos reagentes do seio do fluido até a superfície do catalisador (externa)

2. Difusão dos reagentes da superfície externa para o interior dos poros

Nesta etapa, ocorre a aproximação dos reagentes em relação aos sítios ativos do catalisador, onde ocorrerá a adsorção química.

3. Adsorção química ou física

A adsorção pode ser química ou física, de acordo com a natureza das ligações estabelecidas entre o adsorvente e o adsorbato. Se as ligações são fracas, sem modificações na natureza química da espécie adsorvida, então ocorre uma fisissorção; se são ligações químicas, então o fenômeno é uma quimissorção. De qualquer forma, uma ou mais substâncias reagentes ficam presas à superfície do catalisador, nos sítios ativos do catalisador.

4. Reação

Na maioria dos casos de cinética heterogênea, esta etapa é a controladora da cinética química (etapa lenta).

5. Dessorção

Processo inverso ao de adsorção. Os produtos formados durante a reação são difundidos dos sítios ativos do catalisador.

6. Difusão dos produtos do interior dos poros para a superfície externa

7. Difusão dos produtos da superfície externa para o seio do fluido

Enquanto as etapas 1, 2, 6 e 7 são de natureza física, as etapas 3, 4 e 5 são de natureza química e dependem fundamentalmente da natureza do sólido utilizado como catalisador.

A expressão da taxa global de reação das reações heterogêneas inclui termos que levam em conta a transferência de massa entre as fases, além do termo correspondente à cinética química em si. A formulação da equação levará, além da reação, aos fenômenos de adsorção e dessorção, o que é freqüentemente feito na catálise heterogênea com o conjunto de

formulações do modelo geral de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW) (HOUGEN & WATSON, 1959).

Este modelo assume que:

- Para o equilíbrio, o número de sítios adsorvidos é fixo.
- Apenas uma entidade adsorvida pode ser ligada em cada sítio ativo superficial.
- A adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros ativos e é independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança. (Equivale a considerar o mesmo calor de adsorção para todos os centros ativos da superfície, independente da abertura superficial).
- Não há interação entre as moléculas adjacentes adsorvidas; as reações que ocorrem nos sítios ativos são reversíveis.

Existem vários estudos na literatura sobre a cinética dos processos de hidrólise e hidrogenação de óleos vegetais e gordura, sobre todo quando se realizam separadamente. Entretanto existe muito pouca informação cinética sobre estudos desses dois processos ocorrendo simultaneamente.

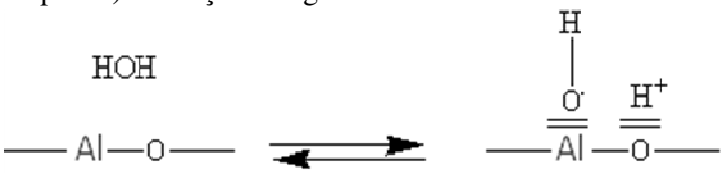
Dois mecanismos têm sido propostos, obtidos do conjunto de formulações do modelo geral de LHHW, que tentam descrever o conjunto de transformações químicas e físicas que ocorrem na catálise heterogênea:

- Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW), (HOUGEN & WATSON, 1959; YANG & HOUGEN, 1950).
- Mecanismo Eley-Rideal, (ELEY & RIDEAL, 1940)

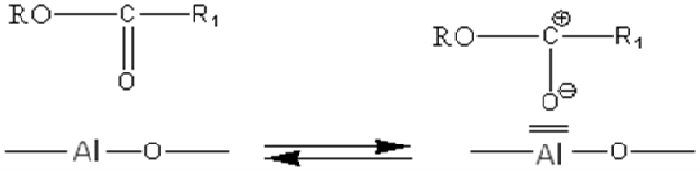
Mecanismo LHHW: Este mecanismo propõe que a reação de hidrólise e hidrogenação simultânea consiste em 3 etapas: na primeira ocorre a adsorção dos reagentes nos sítios ativos; na etapa 2 ocorre a reação química na superfície e os produtos ficam adsorvidos; na etapa 3 ocorre a dessorção dos produtos.

Considerando que $\mathbf{R_1}$ é o radical do ácido oléico, $\mathbf{R_1'}$ é o radical do ácido esteárico e **R** é o anion do glicerol, a seguir é apresentado o mecanismo utilizando como catalisador heterogêneo Ni e Pd suportados (Figura 3.6).

Etapa 1 a) Adsorção do água

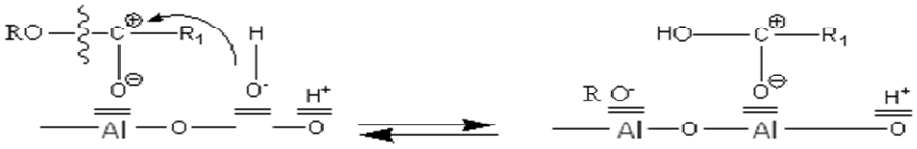


Etapa 1 b) Adsorção do glicerídeo

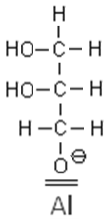


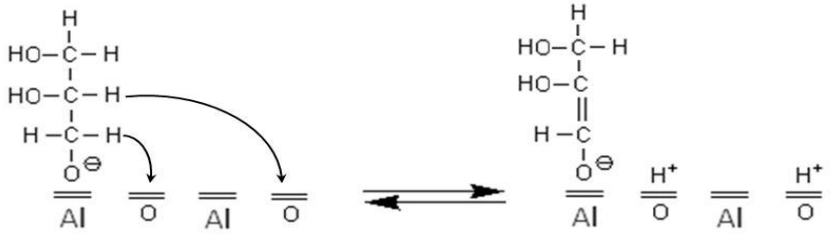
Etapa 2. Reação na superfície

Etapa 2 a) . Hidrólise do glicerídeo

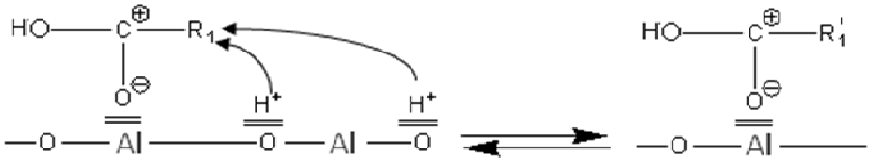


Etapa 2 b). Reforma do glicerol

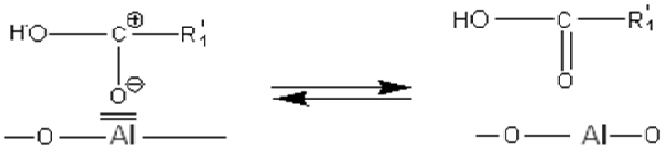
Representando o como  a reação de reforma é:



Etapa 2 c). Hidrogenação dos ácidos graxos



Etapa 3 a) Dessorção do ácido graxo

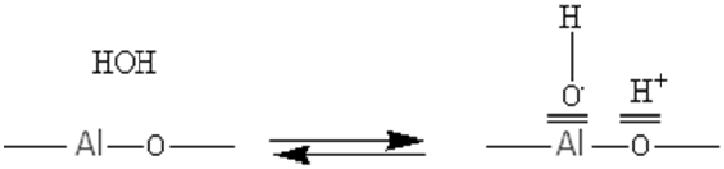


Etapa 3 b) Dessorção do glicerol não reformado

Figura 3.6- Mecanismo de reação heterogênea, proposto por LHHW

O Mecanismo de Eley-Rideal: consta de 3 etapas, e sugere que não ocorre adsorção dos dois reagentes, só de um (água), ocorrendo a reação na fase líquida. O mecanismo pode ser observado a seguir na Figura 3.7.

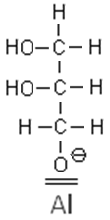
Etapa 1. Adsorção da água

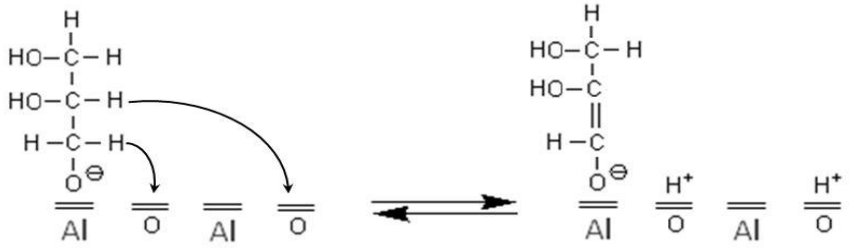


Etapa 2. Reação em fase líquida

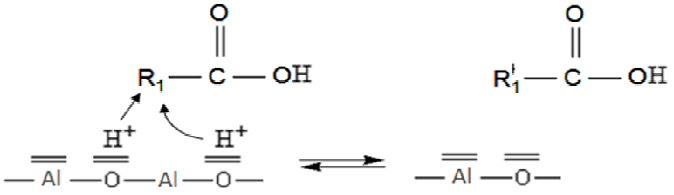
Etapa 2 a). Hidrólise do glicerídeo

Etapa 2 b). Reforma do glicerol

Representando o como  a reação de reforma é:



Etapa 2 c). Hidrogenação dos ácidos graxos



Etapa 3. Dessorção do glicerol não reformado

Figura 3.7- Mecanismo de reação heterogênea, proposto por Eley-Rideal

O mecanismo cinético da hidrólise dos óleos e gorduras é o mesmo dos ésteres de ácidos graxos e depende do tipo de catalisador heterogêneo, podendo ser ácidos, alcalinos ou enzimáticos (BELITZ & GROSCH, 1985).

Segundo GUSTONE, 1999 e CASTRO et al., 2004, a cinética da hidrólise de ésteres de triglicerídeos ocorre por clivagem seqüencial dos grupos acila no triglicerídeo, de tal forma, que num dado momento, a mistura reacional contem não somente triglicerídeos, água, glicerol e ácidos graxos, como também diglicerideos e monoglicerideos.

MINAMI et al., (2006) estudaram a reação de hidrólise de óleos e gorduras ricos em triglicerídeos. Neste processo puderam observar a existência de três etapas reacionais. Na primeira o triglicerídeo é transformado em diglicerídeo, na segunda etapa este é transformado em monoglicerídeo, que enfim, na terceira etapa este é hidrolisado para dar origem ao ácido graxo, gerando como subproduto o glicerol.

Segundo RITTNER, (1995) & DARIO, (2006), a eficiência na cinética da reação de hidrólise pode atingir 98 a 99% de conversão, em condições de processamento otimizadas.

LIMA (2007) estudo a cinética da reação de hidrólise do óleo de soja e mamona, catalisada pelo oxido de nióbico (Nb_2O_5), as melhores conversões encontradas nas reações, foram observadas com 20% de catalisador.

Baseados no modelo geral LHHW, obtiveram expressões matemáticas para as equações de taxa de reação para catálise heterogênea, com a combinação de três termos: termo cinético, termo potência e termo de adsorção: (HOUGEN & WATSON, 1959; YANG & HOUGEN, 1950).

$$(-r_A) = \frac{\text{(fator cinético) (fator motriz)}}{\text{(termo de adsorção)}^n} \qquad \text{(Equação 3.12)}$$

Onde n: expoente de adsorção.

Nas Tabelas (3.4 – 3.7) a seguir, se definem cada fator da equação anterior, os que dependem da etapa controladora, se ocorre dissociação ou não do reagente limitante, e a quantidade de reagentes e produtos envolvidos na reação. Estas expressões matemáticas podem se usadas para os dois mecanismos anteriores.

Tabela 3.4- Força Motriz

Etapa Controladora	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$\mathbf{A + B \leftrightarrow R + S}$
Adsorção de A	$P_A - (P_R/K)$	$P_A - (P_R P_S/K)$	$P_A - (P_R/KP_B)$	$P_A - (P_R P_S/KP_B)$
Adsorção de B	0	0	$P_B - (P_R/KP_A)$	$P_B - (P_R P_S/KP_A)$
Dessorção de R	$P_A - (P_R/K)$	$P_A/P_S - (P_R/K)$	$P_A P_B - (P_R/K)$	$P_A P_B/P_S - (P_R/K)$
Reação Química	$P_A - (P_R/K)$	$P_A - (P_R P_S/K)$	$P_A P_B - (P_R/K)$	$P_A P_B - (P_R P_S/K)$
Reação homogênea	$P_A - (P_R/K)$	$P_A - (P_R P_S/K)$	$P_A P_B - (P_R/K)$	$P_A P_B - (P_R P_S/K)$

Tabela 3.5- Determinação do Termo de adsorção geral:$(1+K_A P_A+K_B P_B+K_R P_R+K_S P_S+K_T P_T)^n$

Etapa Controladora	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Adsorção de A	$K_A P_R$ / K	$K_A P_R$ P_S / K	$K_A P_R$ / KP_B	$K_A P_R$ P_S / KP_B
$K_A P_A$ é substituído por				
Adsorção de B	0	0	$K_B P_R$ / KP_A	$K_B P_R$ P_S / KP_A
$K_B P_B$ é substituído por				
Dessorção de R	$KK_R P_A$	$KK_R P_A/P_S$	$KK_R P_A P_B$	$KK_R P_A P_B/P_S$
$K_R P_R$ é substituído por				
Adsorção de A com dissociação de A	$(K_A P_R/K)^{1/2}$	$(K_A P_R P_S/K)^{1/2}$	$(K_A P_R/KP_B)^{1/2}$	$(K_A P_R P_S/KP_B)^{1/2}$
$K_A P_A$ é substituído por				
Quando A não é adsorvido	0	0	0	0
$K_A P_A$ é substituído por (similar para B, R ou S)				

T - Intermediário formado

Tabela 3.6- Fator Cinético (f_c)

Etapa controladora	f_c
Adsorção de A	k_A
Adsorção de B	k_B
Dessorção de R	$k_R K$
Adsorção de A com dissociação de A	k_A
Reação homogênea	k

Quando a etapa controladora é a reação química

	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Sem dissociação	kK_A	kK_A	$kK_A K_B$	$kK_A K_B$
Com dissociação de A	kK_A	kK_A	$kK_A K_B$	$kK_A K_B$
Sem adsorção de B	kK_A	kK_A	kK_A	kK_A
Sem adsorção de B e dissociação de A	kK_A	kK_A	kK_A	kK_A

Tabela 3.7- Expoente de adsorção (n)

Etapa Controladora	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Adsorção de A sem dissociação	1	1	1	1
Dessorção de R	1	1	1	1
Adsorção de A, com dissociação	2	2	2	2
Reação química sem dissociação de A	1	2	2	2
Reação química com dissociação de A	2	2	3	3
Reação química sem dissociação de A (Sem adsorção de B)	-	-	1	2
Reação química com dissociação de A (Sem adsorção de B)	-	-	2	2

Onde:

$(-r_A)$: Taxa de reação, mol $gcat^{-1}$ min^{-1}

$P_{A, B, R, S}$: Pressão parcial de cada componente (A, B, R e S), atm

k : Coeficiente cinético, mol $gcat^{-1}$ min^{-1}

K : Constante de equilíbrio da reação, adimensional

$K_{A, B, R, S}$: Constate de adsorção de cada componente (A, B, R e S), atm^{-1}

$k_{A, B, R}$: Coeficiente cinético de cada componente (A, B e R), mol $gcat^{-1}$ min^{-1} atm^{-1}

CAPITULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados e discussões referentes à síntese e caracterização físico – química dos catalisadores utilizados nesta tese, além disso, este capítulo apresenta os resultados experimentais e estatísticos, assim como os estudos cineticos correspondentes ao processo de hidrólise e hidrogenação simultânea do óleo de soja e sebo bovino.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Composição Química

A composição química dos catalisadores sintetizados foi determinada pela técnica de Fluorescência de raios X (FRX), e é apresentada na Tabela 4.1 para os catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 e SiO_2 e na Tabela 4.2 para os catalisadores de Pd suportados em Al_2O_3 e SiO_2. A composição nominal dos catalisadores era de 5 e 25% de Ni e de 1 e 5% de Pd. Conforme o esperado, a composição química dos catalisadores resultou próxima da nominal e as pequenas divergências podem estar relacionadas com as perdas durante o preparo e/ou devido às impurezas presentes no precursor metálico. Impurezas como o óxido de Ferro (III) (Fe_2O_3) e óxido de Cobalto (II) (CoO) foram encontradas nos catalisadores. A concordância entre os valores nominais e os valores reais mostra o bom desempenho da técnica de síntese utilizada.

Tabela 4.1- FRX dos catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 e SiO_2.

Catalisador	**NiO (%)**	**Al_2O_3 (%)**	**Impurezas**
5% $NiAl_2O_3$	5,35	94,6	0,05
25% $NiAl_2O_3$	25,34	74,6	0,06
		SiO_2 (%)	
5% $NiSiO_2$	5,05	94,84	0,11
25% $NiSiO_2$	25,32	74,05	0,63

Tabela 4.2- FRX dos catalisadores de Pd suportados em Al_2O_3 e SiO_2.

Catalisador	**PdO (%)**	**Al_2O_3 (%)**	**Impurezas**
1% $PdAl_2O_3$	1,24	98,71	0,05
5% $PdAl_2O_3$	5,38	94,81	0,19
		SiO_2 (%)	
1% $PdSiO_2$	1,02	98,6	0,38
5% $PdSiO_2$	5,41	95,2	0,61

4.1.2 Análise Textural

A análise textural dos catalisadores foi realizada pela técnica de fisissorção de N_2. A área superficial especifica das amostras foi calculada de acordo com a metodologia de Brunauer-Emmett-Teller (BET). O volume e o diâmetro médio dos poros foram determinados pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) a partir dos dados de absorção de N_2, pois representa a melhor aproximação das condições de equilíbrio (AREÁN et al., 2001). Os resultados obtidos para as diferentes amostras estão apresentadas nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3- Análise textural dos catalisadores de Ni e Pd suportados em Al_2O_3.

Catalisador	Área BET (m^2/g_{cat})	Vol. De Poros (cm^3/g_{cat})	Diâmetro de Poro (Å)
Al_2O_3	188,44	0,55	90,64
5%$NiAl_2O_3$	175,38	0,48	85,68
25%$NiAl_2O_3$	133,92	0,32	78,82
1%$PdAl_2O_3$	187,02	0,49	83,54
5%$PdAl_2O_3$	170,74	0,45	83,97

Tabela 4.4- Análise textural dos catalisadores de Ni e Pd suportados em SiO_2.

Catalisador	Área BET (m^2/g_{cat})	Vol. De Poros (cm^3/g_{cat})	Diâmetro de Poro (Å)
SiO_2	141,70	0,24	109,88
5%$NiSiO_2$	138,31	0,90	176,28
25%$NiSiO_2$	106,34	0,86	133,72
1%$PdSiO_2$	145,51	0,42	136,28
5%$PdSiO_2$	141,32	0,39	198,13

A área BET dos catalisadores preparados pelo método de impregnação foi sempre inferior à área do respectivo suporte. Para a γ-alumina de 188,44(m^2/g) e para a sílica 141,70(m^2/g). Esta redução da área é possivelmente devido ao bloqueio parcial dos poros do suporte pelas partículas de óxido de níquel e paládio (CHARY et al., 2008).

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção da isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material.

As isotermas são classificadas em seis tipos diferentes e, dentre estas, as isotermas do tipo II e III são obtidas em sólidos não porosos ou macroporosos. Uma característica deste grupo de isotermas está relacionada ao fato da quantidade adsorvida no sólido tender ao infinito quando a pressão relativa (P/P_0) tende a um, o que representa a adsorção em camadas múltiplas sobrepostas. As isotermas do Tipo IV e V correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos (diâmetro médio de 20 a 500 Å) nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar dando origem ao fenômeno conhecido por histerese. A histerese é a não simultaneidade ou atraso do fenômeno de dessorção em relação à adsorção física, isto é, a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987; SING *et al*., 1985).

Os catalisadores de Ni e Pd suportados em Al_2O_3 apresentaram maiores semelhanças com as isotermas do tipo IV com histerese do tipo H1 representativo de um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniforme, como mostra a figura 4.1 e os catalisadores de Ni e Pd suportados em SiO_2 mostram similaridade com as isotermas do tipo IV com histerese do tipo H3 as quais não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas. Evidência clara de que os adsorventes não possuem estruturas mesoporosas bem definidas e, portanto, não é aconselhável tentar obter a distribuição de tamanho de poros ou de volume total de poros a partir dessas isotermas, Figura 4.2.

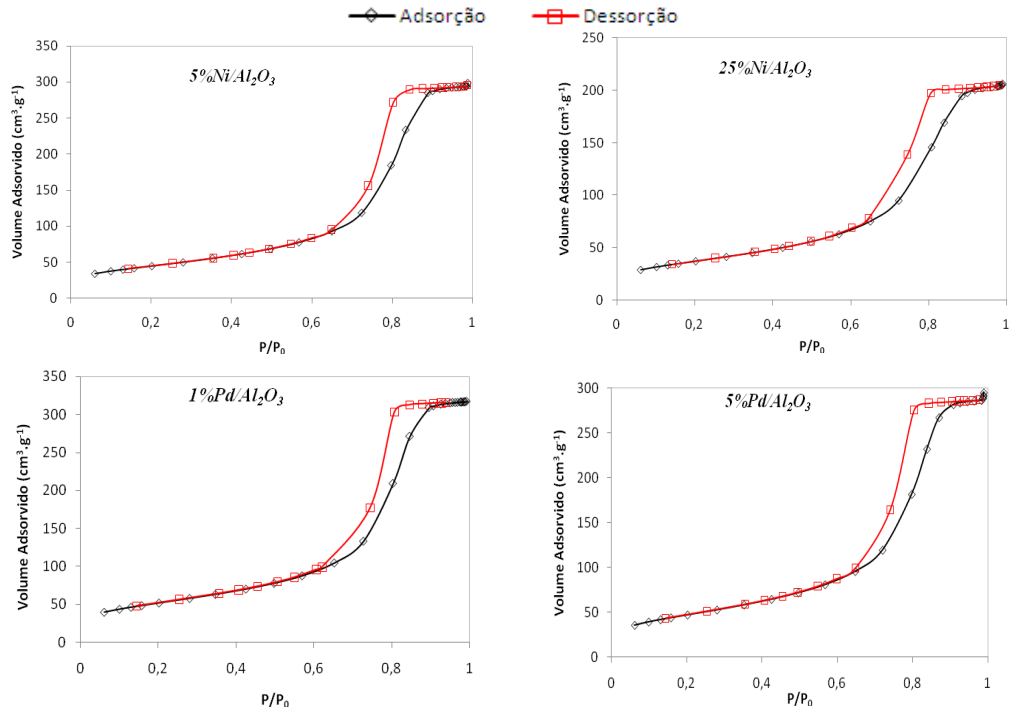


Figura 4.1- Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos catalisadores de Ni e Pd suportados em Al_2O_3.

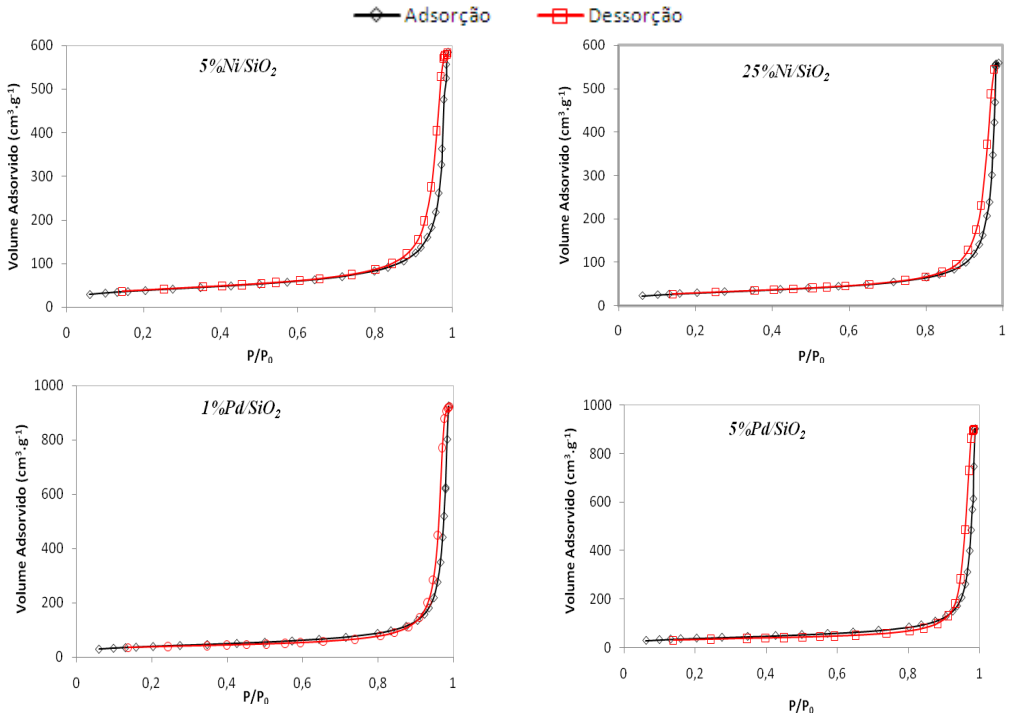


Figura 4.2- Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos catalisadores de Ni e Pd suportados em SiO_2.

4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas pelo método de difração de raios X para identificar as fases cristalinas existentes nos catalisadores sintetizados (5 e 25% $NiAl_2O_3$; 5 e 25% $NiSiO_2$; 1 e 5% $PdAl_2O_3$; 1 e 5% $PdSiO_2$). A Figura 4.3 apresenta os difratogramas dos catalisadores de níquel suportado em Al_2O_3 e SiO_2. Os difratogramas dos catalisadores de $NiAl_2O_3$ evidenciam a estrutura da γ-alumina com picos de difração em 37°, 45,8° e 66,8° na escala 2θ do ângulo de Bragg (SCHMITZ, 1992). Comparando os difratogramas com o suporte é possível observar pequenos picos nas posições 2θ= 37°, 43,7°, 62,8°, 75,5° e 79,5° que estão associados com a presença do NiO. (LI et al., 2006), investigando catalisadores de níquel suportados em alumina preparados por impregnação, observaram nos difratogramas de raios X a formação das fases de NiO e Al_2O_3 na posição 2θ= 37° e $NiAl_2O_4$ e Al_2O_3 na posição 2θ= 45° e 67°. Os difratogramas dos catalisadores apresentam duas fases cristalinas, uma referente á γ-alumina com estrutura amorfa característica e outra referente ao NiO bunsenite com estrutura cúbica e grupo espacial Fm3m segundo a ficha cristalográfica (JCPDS 47-1049). A fase Al_2O_3 se refere á ficha (JCPDS 49-0063). No caso do catalisador de 5%$NiAl_2O_3$ a fase NiO possui picos menos visíveis, atribuído à baixa concentração deste metal no catalisador.

No caso dos difratogramas dos catalisadores de $NiSiO_2$ evidenciam a estrutura da sílica. Se apresentam picos alargados nas posições 2θ= 37°, 43,7°, 62,8°, 75,5° e 79,5° associados com a presença do NiO (JCPDS 03-065-6920) (MATTOS, 2005). A presença de uma banda larga observada em 2θ~22° é atribuída a SiO_2 amorfa (WU, 2002).

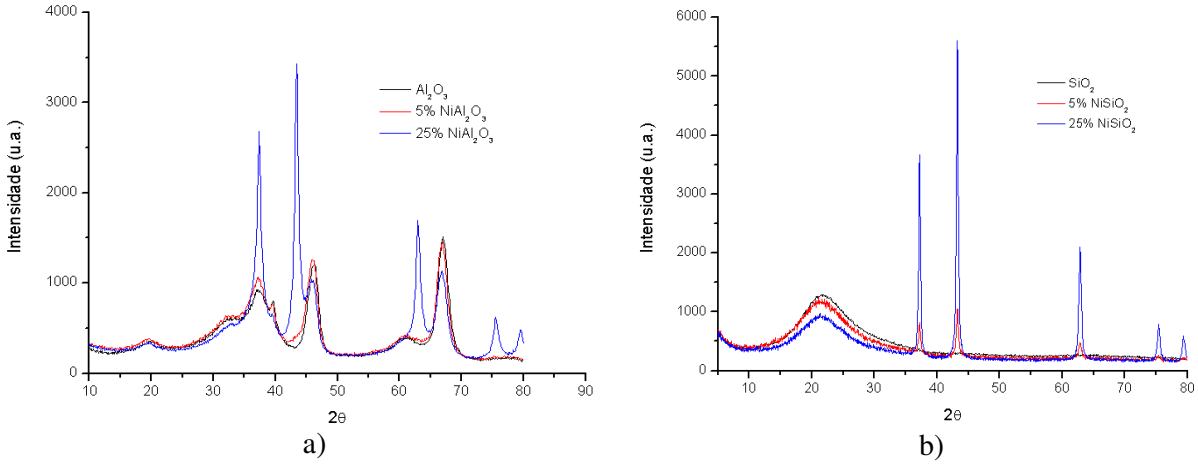
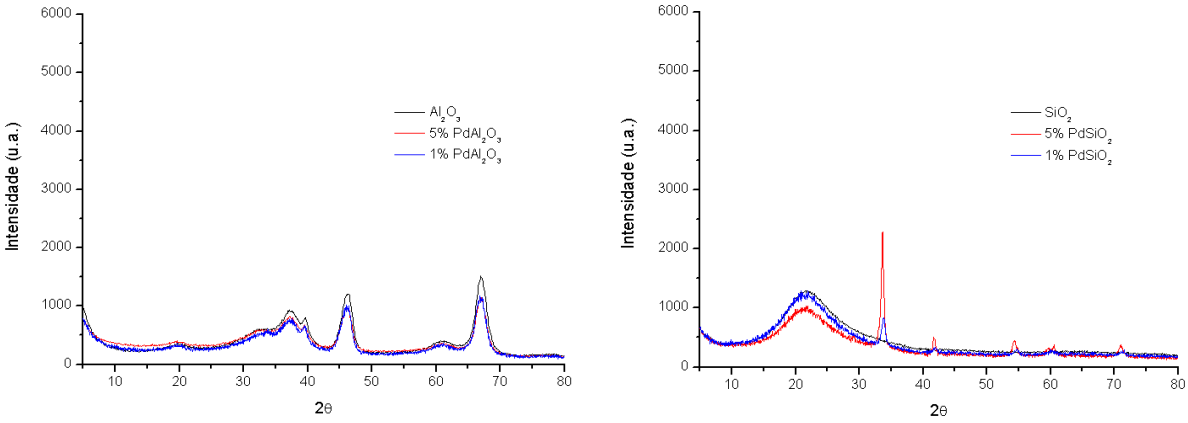


Figura 4.3- Difratograma de raios X dos catalisadores de Ni suportados em a)Al_2O_3 e b)SiO_2

Os difratogramas dos catalisadores de paládio suportado em Al_2O_3 e SiO_2 se apresentam na Figura 4.4. Na análise referente às amostras de $PdAl_2O_3$ os principais picos de difração se apresentaram em 37º, 45,8º e 66,8º o que caracteriza a fase da alumina. Comparando os difratogramas com o suporte é possível observar um pequeno pico no ângulo de difração 2θ em 33,8º que corresponde com a fase cristalográfica do PdO, outros picos de reflexão não puderam ser detectados devido à sobreposição dos picos da alumina. No caso do catalisador de 1%$PdAl_2O_3$ não foi observado pico relativo ao Pd, podendo ser atribuído este resultado à baixas concentrações deste metal. Entretanto BATISTA, (2003) analisando o DRX de uma amostra de $PdAl_2O_3$ também observou a não ocorrência do pico de paládio, o que o autor sugeriu como sendo relativos aos cristalitos de paládio tão pequenos (< 5 nm) ou amorfos que não puderam ser analisados por difração de raios-X. CASSINELI, (2006), e SOUSA, (2003), utilizaram catalisadores de paládio com teores de 0, 1, 6, 12 e 20% em pesos impregnados em suportes de alumina. Os resultados de DRX mostraram apenas picos de difração referentes à fase da Al_2O_3, não sendo observado pico referente à espécie de PdO, o que segundo o autor, estes resultados sugerem que o paládio encontra-se bem disperso.

Já para as amostras de $PdSiO_2$ foram observados picos em 2θ=29°, 33,5°, 41,7°, 45°, 54,5°, 60°, 60,5°, 68,8° e 71° referente à espécie de PdO (JCPDS 00-043-1024) e uma banda larga observada em 2θ~22° atribuída a SiO_2 amorfa (WU, 2002).



a) b)

Figura 4.4- Difratograma de raios X dos catalisadores de Pd suportados em a)Al_2O_3 e b)SiO_2

4.1.4 Redução a Temperatura Programada (RTP)

Os perfis obtidos da redução a temperatura programada (TPR) para os catalisadores *25%NiAl$_2$O$_3$, 25%NiSiO$_2$* e *5%PdAl$_2$O$_3$*, *5%PdSiO$_2$*, calcinados são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6.

A Figura 4.5 apresenta os perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 e SiO_2. A amostra $NiAl_2O_3$ apresenta pico de redução em 300°C, o qual pode ser atribuído a redução da espécie NiO segregado na superfície do suporte a níquel metálico (Ni^o). Já o outro pico de redução existente na faixa dos 420 a 530°C é atribuído à redução das espécies de NiO com maior força de interação com o suporte. SCHEFFER et. al., (1989) utilizaram a técnica de TPR na caracterização de catalisadores $NiOAl_2O_3$ contendo vários teores de Ni e calcinados a diferentes temperaturas. Foram observadas três regiões de redução: região I (570K); região II (700-900K) e região III (1020 – 1150K). Estas diferentes regiões foram associadas à redução de diferentes espécies de níquel. A região I foi atribuída a decomposição de nitratos residuais. Já na região II ocorreu a redução

de espécies de Ni^{2+} superficiais altamente dispersas. Esta região era favorecida em catalisadores contendo maiores teores de níquel e baixas temperaturas de calcinação. A região II foi atribuída a redução de uma fase tipo $NiAl_2O_4$ formada pela difusão dos íons Ni no suporte. Esta região seria predominante nos catalisadores calcinados a temperaturas mais elevadas.

O catalisador de $NiSiO_2$ apresenta um pico dominante em volta de 443°C atribuído à redução de grandes partículas de NiO a Niº enquanto que o pico em volta de 450°C corresponde à redução das espécies de NiO que estão interagindo mais fortemente com o suporte (TOMISHIGE, 2007; HERACLEOUS, 2005). TOMIYAMA et. al. (2003) ao estudar catalisadores de $NiSiO_2$ observou que a redução do metal ativo ocorre em temperaturas mais altas para os catalisadores preparados pelo método sol-gel, em torno de 600°C, do que aquelas que seriam necessárias para reduzir o metal em catalisadores preparados pelo método da impregnação, nos quais observam-se picos de redução em regiões de temperaturas entre 300 e 600°C.

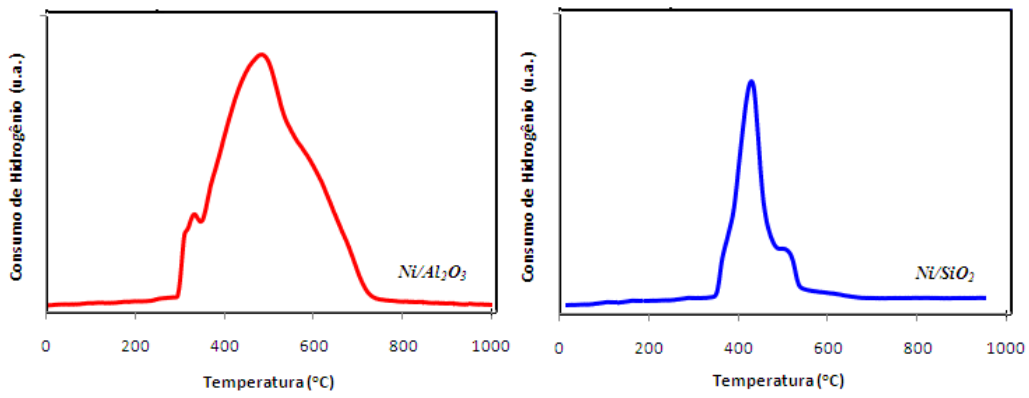


Figura 4.5- Perfis de TPR dos catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 e SiO_2.

Os perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores de Pd suportados em Al_2O_3 e SiO_2 (Figura 4.6), mostram um perfil análogo para os catalisadores de paládio. De maneira geral, observa-se um pico de consumo de hidrogênio a temperatura ambiente atribuída à redução de partículas de oxido de paládio (PdO). O catalisador de $PdAl_2O_3$ apresenta um pico

negativo entre 55 e 65°C correspondente à decomposição do hidreto de paládio e por ultimo uma banda larga, às vezes apresentada como um ombro ou como dois picos entre 90 e 120°C, possivelmente devida a partículas de PdO mais fortemente ligadas ao suporte. SCHMAL e colaboradores (1999), estudaram perfis de TPR de catalisadores de paládio com diferentes concentrações suportados em alumina e observaram que o paládio é facilmente reduzido a temperatura ambiente, sendo obtido também um pico de dessorção a 320K (47°C), que corresponde à decomposição do hidreto de paladio. A formação do hidreto acontece quando existe a presença de aglomerados de Pd, sendo que o tamanho do pico negativo, corresponde com sua decomposição, está relacionado com o tamanho das partículas de Pd presentes no catalisador TONETTO, et. al. (2003).

No caso do catalisador de $PdSiO_2$ aparece um pico positivo a 100°C e outro pico de dessorção entre 700 e 900°C o qual pode estar atribuído ás espécies oxicloradas que têm uma interação mais forte com o suporte do que as partículas de PdO. O aparecimento de um pico positivo a 100ºC é atribuído ao consumo de hidrogênio referente à redução do PdO (NORONHA, 1991). Este resultado de acordo com o autor mostra que a redução do paládio ocorre facilmente já à temperatura ambiente. Outro estudo realizado por AHN e colaboradores (2006), mostra que o catalisador de $PdSiO_2$ apresenta um primeiro pico de redução a 380K (107°C), correspondente à redução de PdO.

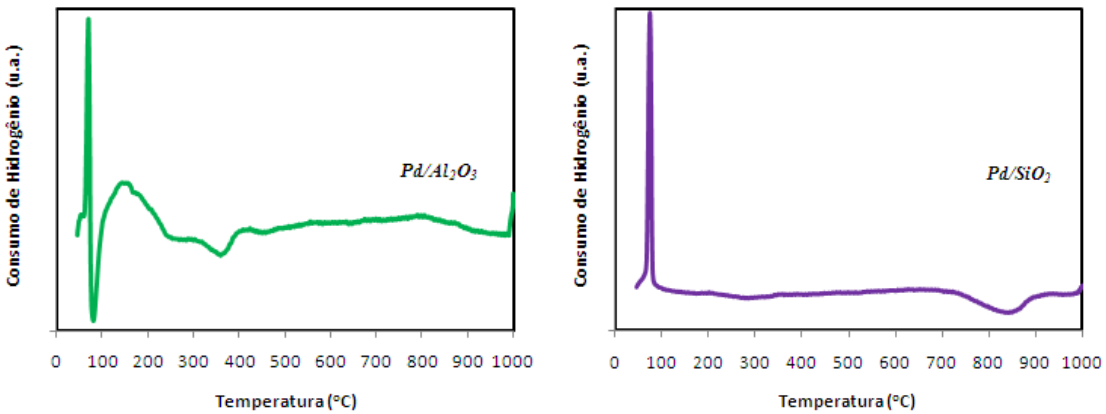


Figura 4.6- Perfis de TPR dos catalisadores de Pd suportados em Al_2O_3 e SiO_2.

4.1.5 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS)

Como complemento da caracterização se discutem os resultados registrados por XPS para os suportes e catalisadores, obtendo-se os dados de Energia de ligação (Binding-Energy, BE) expressa em elétron-volts (eV), assim como as percentagens relativas das espécies superficiais após realizar a deconvolução dos sinais registrados: carbono (C_{1s}), oxigênio (O_{1s}), alumínio (Al_{2p}), silício (Si_{2p}), níquel (Ni_{2p}) e paládio (Pd_{3d}). A concentração atômica superficial dos distintos componentes se resume na Tabela 4.5. Os valores de energia de ligação e as percentagens relativas se apresentam, segundo o tipo de suporte (alumina e sílice), nas Tabelas 4.6 e 4.8, respectivamente, e as relações de intensidades atômicas metal/suporte nas Tabelas 4.7 e 4.9. A forma gráfica das distintas curvas que conformam o espectro e a deconvolução matemática das bandas características e individualizadas para cada espécie se mostram nas Figuras 4.7 - 4.12.

Tabela 4.5- Composição atômica superficial dos catalisadores sintetizados e suportes, expressada em porcentagens relativas.

Catalisadores	*Composição atômica superficial (%)*					
	C	**O**	**Al**	**Si**	**Ni**	**Pd**
Alumina (Al_2O_3)	4,54	60,25	35,21	-	-	-
25NiAl_2O_3	9,65	52,83	17,16	-	20,36	-
5PdAl_2O_3	5,11	59,39	34,63	-	-	0,88
Sílica (SiO_2)	1,30	62,02	-	32,68	-	-
25NiSiO_2	2,65	63,60	-	31,94	1,81	-
5PdSiO_2	3,43	63,40	-	32,98	-	0,18

4.1.5.1 Sistemas suportados em Alumina

Para o suporte utilizado, Al_2O_3 (Figura 4.7), o espectro da região O_{1s} do óxido de alumínio apresenta uma banda larga e assimétrica que, por deconvolução matemática do sinal, é o resultado da contribuição majoritária (100%) a um valor de energia de 530,9 eV associada ao oxigênio (O_{2+}) do suporte γ-Al_2O_3, (Figura 4.7b) (ZHDAN et al., 1979; KLOPROGGE et al., 2006). A energia de ligação do nível Al_{2p} se localiza a 74,1 eV., valor associado á presencia de Al_{3+} na forma de Al_2O_3 ver Figura 4.7a, (PAPARAZZO, E. 1986). O sinal C_{1s} apresenta

dois componentes: um majoritário, com 82% em peso centrada a 284,7 eV, característica do carbono adventício e outra a 288,6 eV associada a C – O do suporte (Figura 4.7c) (MOULDER et al. , 1992).

Para o sistema que contem níquel suportado em alumina ($NiAl_2O_3$) (Figura 4.8) o espectro registrado na região correspondente a O_{1s} é a soma de dois componentes (Figura 4.8c). Um pico minoritário, de baixa energia de ligação, que se localiza a 529,4 eV. com cerca de 46,7 % de contribuição ao sinal total de oxigênio é correspondente ao oxigênio do óxido de níquel suportado. Um segundo majoritário a 531,2 eV. (53,2 %) é associado ao oxigênio do suporte (óxido de alumínio). O sinal registrado na zona do espectro correspondente ao nível 2_p do alumínio apresenta um único sinal cuja banda correspondente à energia de ligação se localiza a 74,0 eV., característica do suporte utilizado nesta serie de catalisadores (Figura 4.8a). O perfil registrado na região1s do carbono é assimétrico podendo ser resultado de duas contribuições, uma de menor energia (284,9 eV), majoritária com 81% e associada ao carbono adventício e a segunda a 288,3 eV que se relaciona com ligações C- O do suporte (Figura 4.8d). O sinal do nível $Ni_{2p3/2}$ aparece com dois picos fortes, devido, em parte, á carga metálica incorporada na formulação do catalisador. A cuidadosa eliminação por subtração e a deconvolução posterior da curva permite a observação de três contribuições no sinal do níquel (Figura 4.8b), uma de menor energia ao redor de 853,7 eV. (31,1) associada ao NiO e outra majoritária a 855,7 eV. (26,3) associada a Ni_{2+} , acompanhada de um sinal satélite ao redor de 860,8 eV. (42,4). De acordo com a literatura a presença de um sinal satélite é a impressão digital dos íons Ni_{2+} e pode ser usada como evidencia conclusiva da presença de uma proporção importante na superfície do catalisador (BRIGGS, D. et al., 1990). Os valores de referencia das energias de ligação (BE) foram tomados da base de dados de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X NIST (LINSTROM et al., 2005) e de (MOULDER et al., 1992).

No sistema paládio suportado em alumina ($PdAl_2O_3$) ver Figura 4.9, o sinal correspondente ao espectro do nível 1s do oxigênio mostra uma banda larga cuja sinal é resultado da contribuição de 2 componentes (Figura 4.9c). Um majoritário que se localiza a 531 eV. com 87,7 % de contribuição ao sinal total de oxigênio que se associa ao oxigênio do suporte (óxido de alumínio). Um segundo minoritário, a baixa energia de ligação, que se localiza a 532,7 eV. com 12,2 % de contribuição ao sinal total de oxigênio que se corresponde com o oxigênio do óxido de paládio suportado. O sinal registrado na zona do espectro correspondente ao nível 2_p do alumínio apresenta um único sinal cuja banda, correspondente á energia de ligação, se localiza a 74,0 eV., característica do suporte utilizado nesta serie de catalisadores (Figura 4.9a). O perfil registrado na região 1s do carbono é assimétrico podendo ser resultado de duas contribuições, uma de menor energia (284,8 eV), majoritária com 77% e associada ao carbono adventício e a segunda a 288,3 eV que se relaciona com as ligações C-O do suporte (Figura 4.9d). O sinal registrado do nível Pd_{3d} apresenta um única contribuição no sinal do paládio ao redor de 336,46 eV., associada ao PdO (Figura 4.9b). Para paládio encontra-se, em bibliografia, que a região mais estudada é a correspondente ao $Pd_{3d5/2}$, centrada próxima de 335,1 eV. e 336,3 eV; o primeiro atribuído ao Pd metálico e o segundo ao PdO, ou seja Pd_{2+}, (WU et al., 2004). SCHMITZ et al., 1992 estudando catalisadores comerciais automotivos, encontrou dois picos em 336,9 e 338,3 eV e atribuídos ao PdO disperso e PdO particulado, respectivamente, baseando-se em estudos da interação de $PdAl_2O_3$.

Na Tabela 4.7 se sintetizam os valores da relação de intensidades atômicas para os sistemas suportados em Al_2O_3. Para o sistema $NiAl_2O_3$, se registra um valor de 2,39 átomos de níquel por cada 100 átomos de alumínio e para o sistema $PdAl_2O_3$ um valor de 8,78 átomos de paládio por cada 100 de alumínio, resultando para cada um uma relação metal-suporte aproximada ao valor teórico inicial.

Tabela 4.6- XPS dos sistemas suportados em Alumina. Energia de ligadura (eV) e concentração atômica dos elementos (%)

Catalisadores	*Energia de ligadura (eV)*				
	C_{1s}	**O_{1s}**	**Al_{2p}**	**Ni2p**	**Pd3d**
Alumina (Al_2O_3)	284,74(82,9) 288,59(17,0)	530,99(100)	74,14(100)	-	-
25NiAl_2O_3	284,93(81,1) 288,34(18,8)	529,43(46,7) 531,26(53,2)	74,01(100)	853,71(31,1) 855,75(68,7)	-
5PdAl_2O_3	284,83(77,5) 288,36(22,4)	531,02(87,7) 532,73(12,2)	74,32(100)	-	336,46(100)

Tabela 4.7- Relação de intensidades metal/suporte dos sistemas suportados em Aluminas obtidas mediante XPS

Catalisadores	**I_{Ni}/I_{Al}**	**I_{Pd}/I_{Al}**
25NiAl_2O_3	2,39	-
5PdAl_2O_3	-	8,78

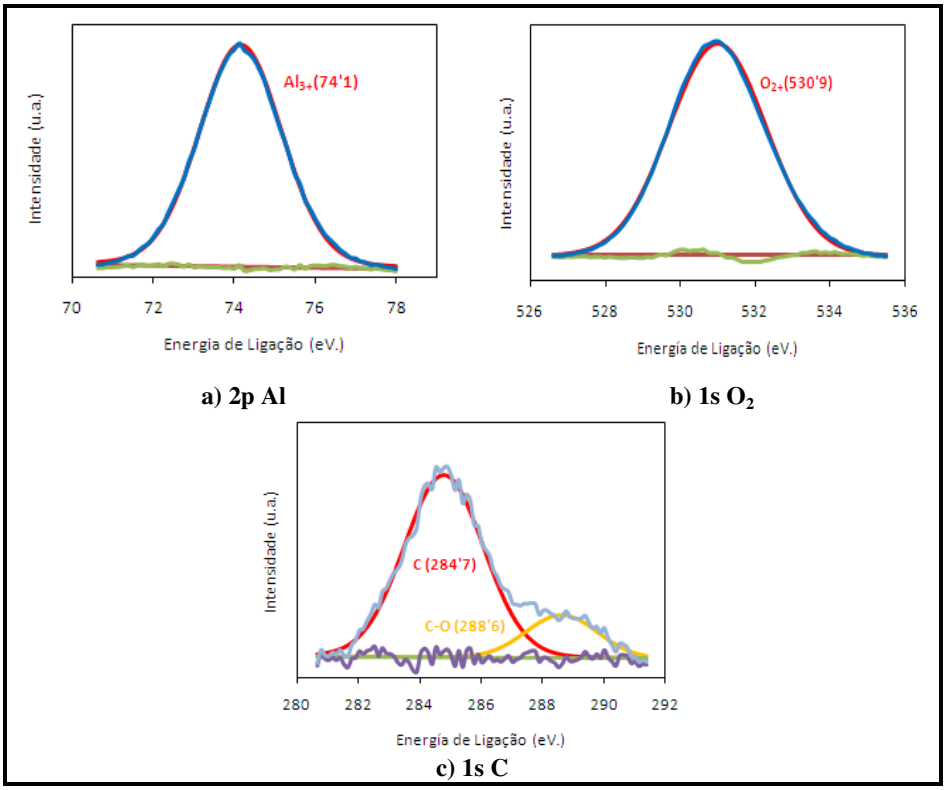


Figura 4.7- Deconvolução dos sinais registradas nas regiões. a) 2p (Al), b) 1s (O_2) e c) 1s (C) da Alumina

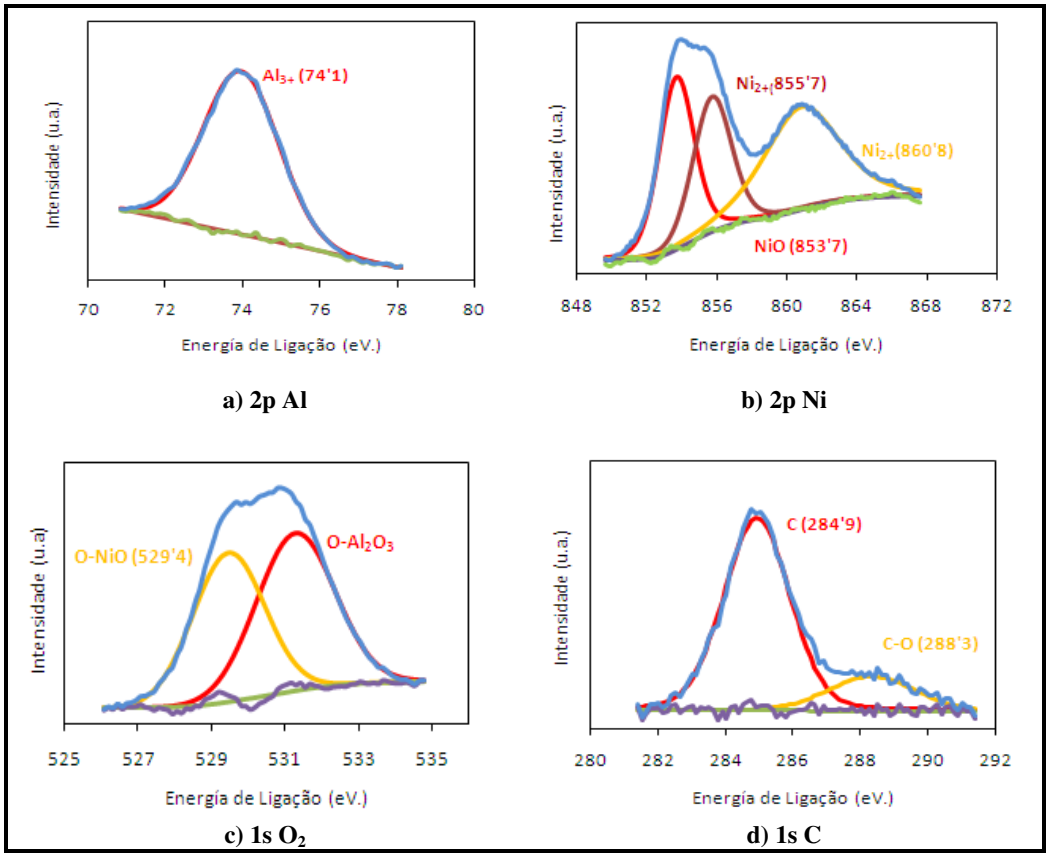
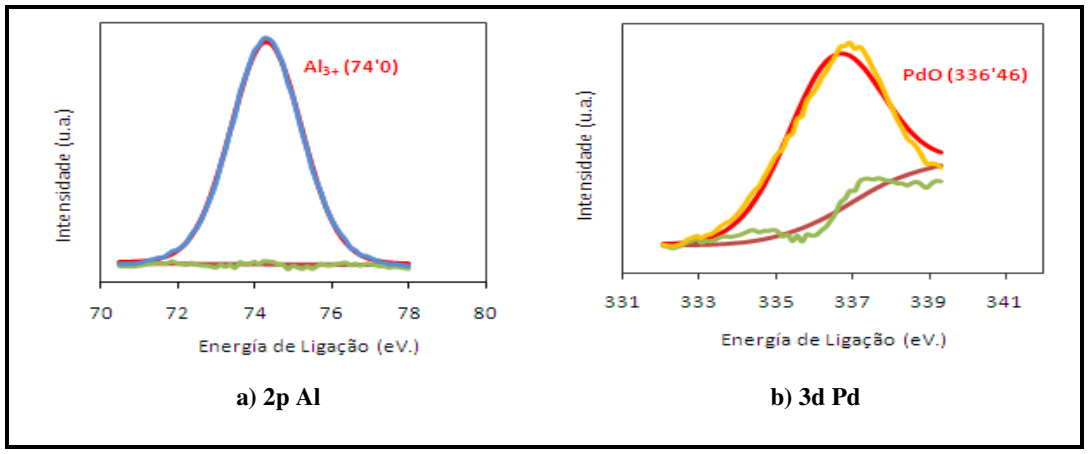


Figura 4.8- Deconvolução dos sinais registradas nas regiões. a) 2p (Al), b) 2p (Ni), c) 1s (O_2) e d) 1s (C) do catalisador $25NiAl_2O_3$



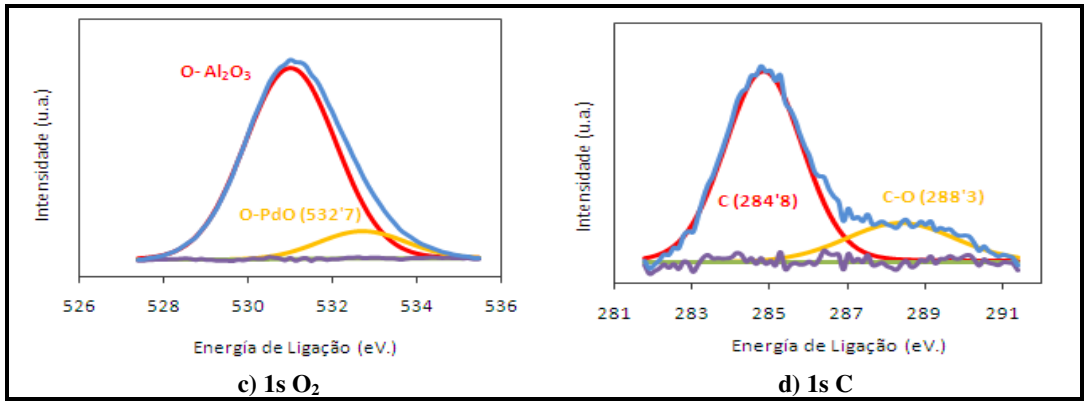


Figura 4.9- Deconvolução dos sinais registradas nas regiões. a) 2p (Al), b) 3d (Pd), c) 1s (O_2) e d) 1s (C) do catalisador $5PdAl_2O_3$

4.1.5.2 Sistemas suportados em Sílica

Para o suporte de SiO_2 Figura 4.10, o espectro correspondente ao oxigênio (O1s) (ver Figura 4.10b) apresenta uma banda larga e levemente assimétrica centrada a 533,0 eV., após normalização e posterior deconvolução se distinguem dois componentes: um componente associado à espécie química majoritária que representa 97,6 % do sinal global do oxigênio à que se designa um valor de energia de ligação de 532,9 eV. e se associa ao oxigênio do suporte (O-Si) e um componente minoritário, a maior energia de ligação (534,8 eV.), com uma contribuição ao sinal global de 2,4 % que se relaciona com o oxigênio dos hidroxilas superficiais do suporte (O-H). Destacar que o cociente entre a energia de ligação associada ao oxigênio da estrutura do óxido usado como suporte e o valor da energia correspondente ao oxigênio presente nos grupos O-H superficiais mantém praticamente um mesmo valor, ainda que se detecte um deslocamento relativo dos valores registrados da energia de ligação para ambas espécies para menores valores de energia, tendência que responde á posição do elemento Si em relação ao oxigênio da Tabela Periódica. O espectro da região 2p do silício (Figura 4.10a) apresenta um único sinal centrado em 103,8 eV. característica do óxido. A região 1s do carbono é assimétrico, podendo ser resultado de dois contribuições, uma de menor

energia (284,63 eV) que se relaciona com o carbono e a segunda de maior energia (289,40 eV), associada ao carbono adventício (Figura 4.10c).

Para o sistema níquel suportado em sílica ($NiSiO_2$) Figura 4.11 o sinal do espectro correspondente ao oxigênio 1s apresenta uma banda larga e assimétrica que, por deconvolução matemática do sinal, é resultado da contribuição majoritária (100%) a um valor de energia de 532,4 eV associada ao oxigênio do suporte (Figura 4.11c). Centrada a 103,2 eV. se registra a banda correspondente ao nível 2p do silício (Figura 4.11a), associada ao Si no suporte (SiO_2). O perfil registrado na região 1s do carbono é assimétrico, podendo ser resultado de dois contribuições, uma de menor energia (284,7 eV), majoritária com um 91% e associada ao carbono adventício e a segunda a 288,1 eV, minoritária com um 8% que se relaciona com o carbono da carboxila (Figura 4.11d). Para análises da região correspondente ao níquel se utiliza o nível 2p (Figura 4.11b), que aparecem dois picos ao redor de 855,1 eV. (67,1) associada ao $Ni_{2+,}$ e um sinal satélite ao redor de 861,7 eV. (32,8) (C.D. WAGNER et al., 1979).

No sistema paládio suportado em sílica ($PdSiO_2$) Figura 4.12 o sinal correspondente ao espectro do nível 1s do oxigênio apresenta una banda larga cujo sinal é resultado da contribuição de um componente majoritário (100%) a um valor de energia de 533,04 eV., associada ao oxigênio correspondente ao oxido de paládio suportado (Figura 4.12c). O sinal registrado na zona do espectro correspondente ao nível 2p do silício apresenta um único sinal cuja banda correspondente à energia de ligação se localiza a 103,2 eV. (Figura 4.12a), associada ao Si no suporte (SiO_2). O perfil registrado na região 1s do carbono é assimétrico, podendo ser resultado de duas contribuições, uma de menor energia (281,2 eV) que se relaciona com o carbono e a segunda de maior energia (284,9 eV), com 84%, associada ao carbono adventício (Figura 4.12c). O sinal registrado do nível Pd_{3d} apresenta só uma contribuição no sinal do paládio ao redor a 336,79 eV., associada ao PdO (Figura 4.12b).

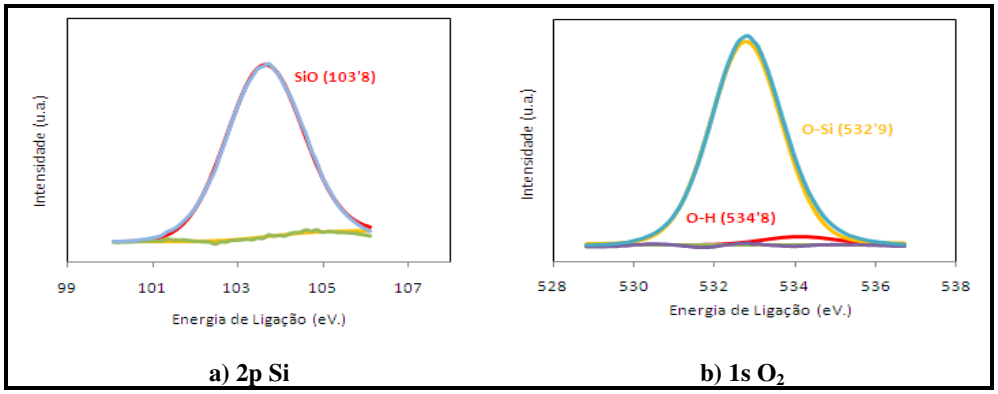
Na Tabela 4.9 se resumem os valores da relação entre as intensidades atômicas dos sistemas suportados em SiO_2. No sistema $NiSiO_2$, se registra um valor de 2,54 átomos de níquel por cada 100 átomos de sílica e no sistema $PdSiO_2$ um valor de 0,98 átomos de paládio por cada 100 de sílica, resultando para cada um uma relação metal-suporte aproximada ao valor teórico inicial.

Tabela 4.8- XPS dos sistemas suportados em Sílica. Energia de ligação (eV) e concentração atômica dos elementos (%)

Catalisadores	*Energia de ligadura (eV)*				
	C_{1s}	**O_{1s}**	**Si_{2p}**	**Ni2p**	**Pd3d**
Sílica (SiO_2)	284,63(100) 289,40(100)	532,90(97,6) 534,80(2,4)	103,81(100)	-	-
25$NiSiO_2$	284,76(91,6) 288,12(8,4)	532,42(100)	103,21(100)	855,18(99,9)	-
5$PdSiO_2$	281,29(15,2) 284,90(84,7)	533,04(100)	103,81(100)	-	336,79(100)

Tabela 4.9- Relação das intensidades metal/suporte dos sistemas suportados em Sílica, obtidas mediante XPS

Catalisadores	**I_{Ni}/I_{Si}**	**I_{Pd}/I_{Si}**
25$NiSiO_2$	2,54	-
5$PdSiO_2$	-	0,98



a) 2p Si **b) 1s O_2**

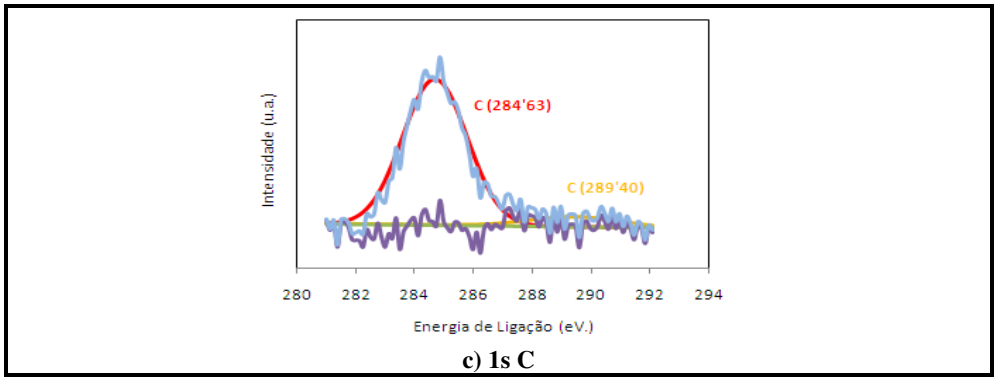


Figura 4.10- Deconvolução dos sinais registradas nas regiões. a) 2p (Si), b) 1s (O_2) e c) 1s (C) do Sílica

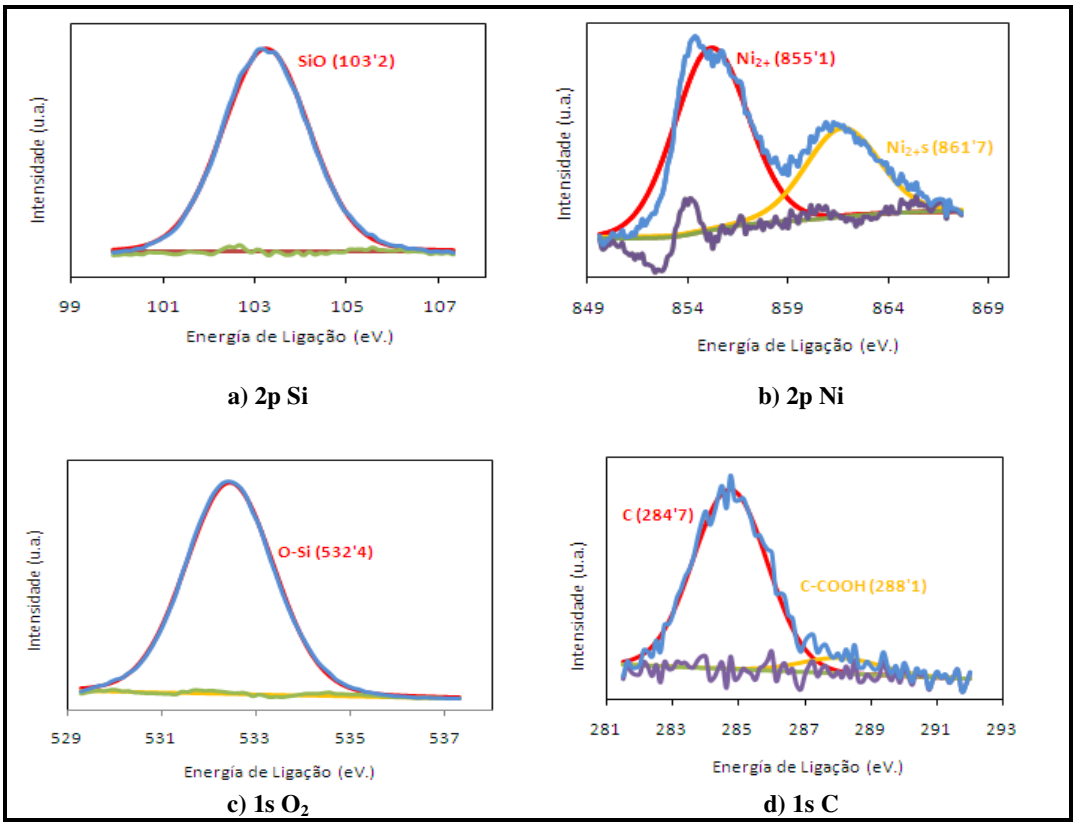


Figura 4.11- Deconvolução dos sinais registradas nas regiões. a) 2p (Si), b) 2p (Ni), c) 1s (O_2) e d) 1s (C) do catalisador 25NiSiO_2

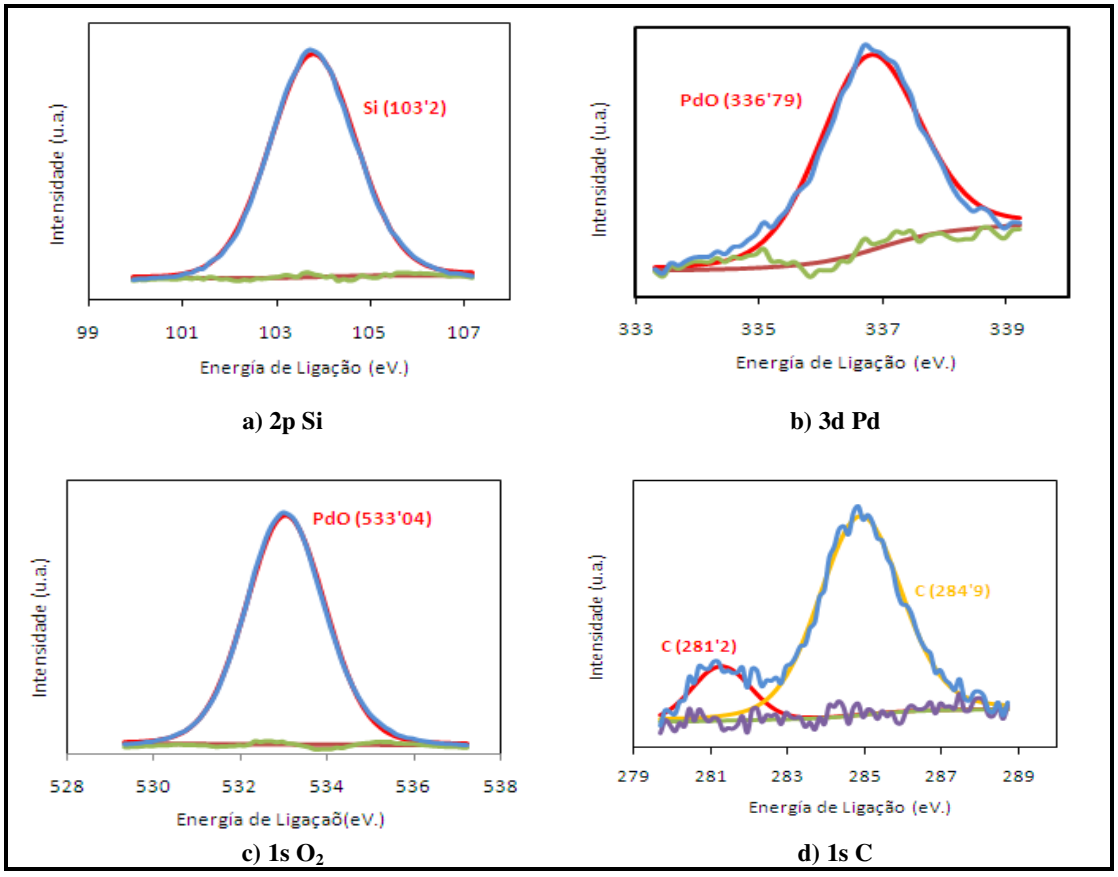


Figura 4.12- Deconvolução dos sinais registradas nas regiões. a) 2p (Si), b) 3d (Pd), c) 1s (O_2) e d) 1s (C) do catalisador $5PdSiO_2$

4.1.6 Microscopia Eletrônica por Varredura e por Transmissão.

A seguir se apresentam as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão ou imagens *TEM* registradas para os catalisadores sintetizados (Figuras 4.13 – 4.20). Estas imagens apresentam a estrutura interna da amostra, e se obtêm selecionando os elétrons que atravessam a amostra sem desviar-se ou com um mínimo desvio. O contraste das imagens obtidas neste caso depende da espessura, da densidade e dos elementos atômicos das diferentes zonas observadas. Obtêm-se maior ou menor brilho em função da menor ou maior dificuldade dos elétrons em atravessar a amostra.

Na Figura 4.13, se registra a resposta para o catalisador de Ni suportado em alumina ($25NiAl_2O_3$), onde se destaca o conjunto de partículas dispersas de níquel em forma de cristais

escuros de tamanho entre 5 e 6 nm inferior a 20 nm, sobre a alumina usada como suporte que apresenta uma estrutura em forma de agulhas homogêneas. O padrão de difração (Figura 4.14) se registra em forma de anéis com distancias interplanares ou interatómicas, entre átomos de níquel para o oxido de diâmetro de 2,2 e 2,6A^{o}, correspondentes ao níquel e 1,6A^{o} característico de uma alumina com certa cristalinidade. O catalisador de Pd suportado em alumina ($5PdAl_2O_3$), apresentou boa dispersão de partículas de paládio em forma de cristais com tamanho entre 1, 2 e 10 nm, dispersos em alumina com estrutura em forma de agulhas homogêneas, ver Figura 4.15. As distancias entre planos cristalográficos, entre átomos de paládio para o oxido, se registra em forma de anéis de diâmetro de 2,2A^{o}, correspondentes ao paládio e 1,6A^{o} característico da alumina com certa morfologia cristalina (Figura 4.16).

Nas Figuras 4.17 e 4.19 se observam as respostas dos catalisadores de níquel e paládio suportados em sílica (SiO_2). O catalisador de níquel suportado em sílica ($25NiSiO_2$) Figura 4.17, apresenta estrutura monocristalina de níquel em forma redonda e tamanho entre 20 e 30 nm, dispersa na estrutura amorfa homogênea da sílica. A difração se observa como anéis difusos em forma de pontos, correspondentes aos planos do cristal, com distancias interatómicas de 2,3 e 2,6A^{o}, correspondentes aos átomos de níquel no oxido e 1,6A^{o} da sílica (Figura 4.18). A Figura 4.19, destaca o catalisador de paládio suportado em sílica ($5PdSiO_2$), a estrutura do paládio aparece em forma de cristais grandes, entre 19 e 20 nm de tamanho, dispersos no suporte de sílica de estrutura amorfa homogênea. Registram-se distancias entre planos, observadas como anéis difusos em forma de pontos de 2,2A^{o}, associado aos átomos de paládio no oxido e 1,6A^{o}, da estrutura amorfa da sílica (Figura 4.20).

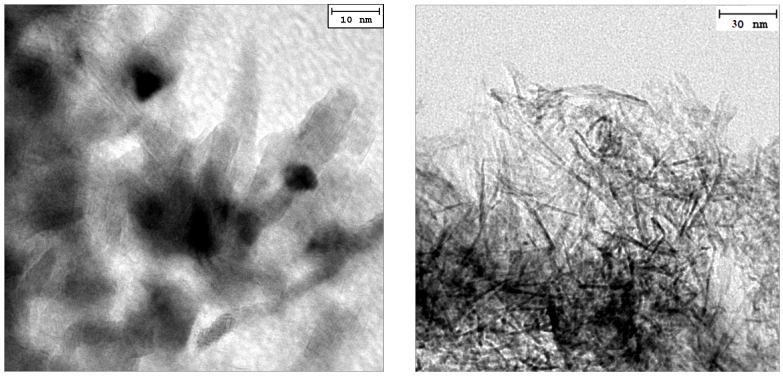


Figura 4.13- Microscopia Eletrônica de Transmissão do catalisador 25NiAl_2O_3

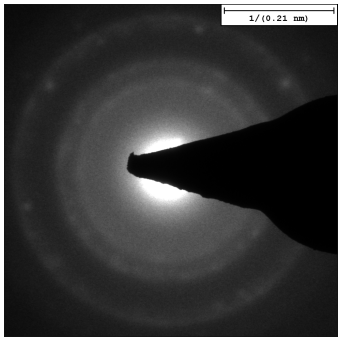


Figura 4.14- Microscopia Eletrônica de Transmissão (difração) do catalisador 25NiAl_2O_3

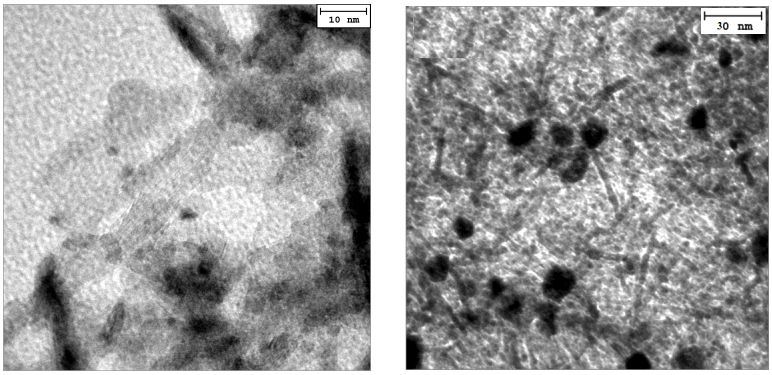


Figura 4.15- Microscopia Eletrônica de Transmissão do catalisador 5PdAl_2O_3

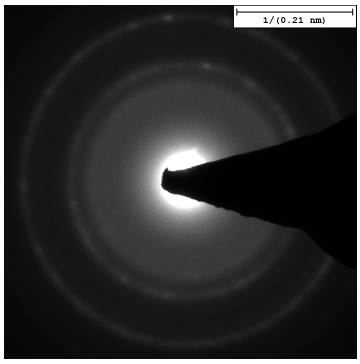


Figura 4.16- Microscopia Eletrônica de Transmissão (difração) do catalisador 5PdAl_2O_3

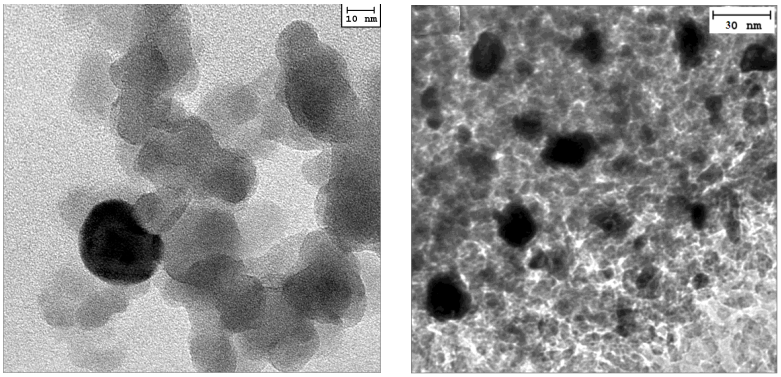


Figura 4.17- Microscopia Eletrônica de Transmissão do catalisador 25NiSiO$_2$

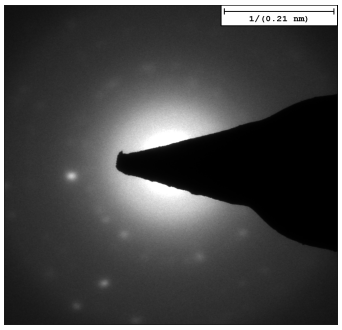


Figura 4.18- Microscopia Eletrônica de Transmissão (difração) do catalisador 25NiSiO$_2$

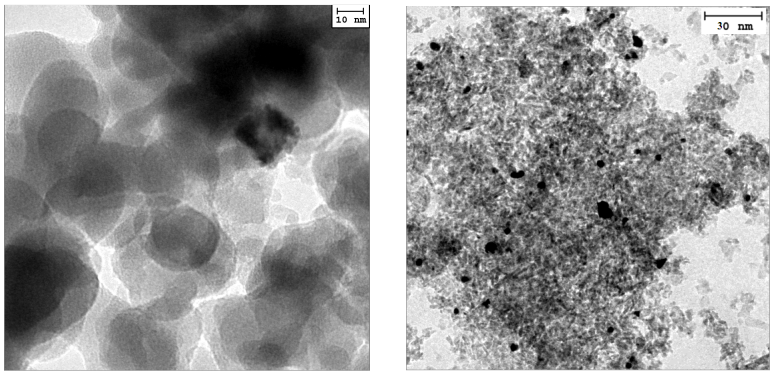


Figura 4.19- Microscopia Eletrônica de Transmissão do catalisador 5PdSiO$_2$

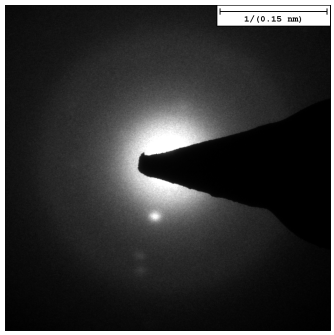


Figura 4.20- Microscopia Eletrônica de Transmissão (difração) do catalisador 5PdSiO$_2$

A microanálises por dispersão de energias de raios X (EDXS) para detectar a composição elementar nos diferentes catalisadores sintetizados, se mostra na Figura 4.21.

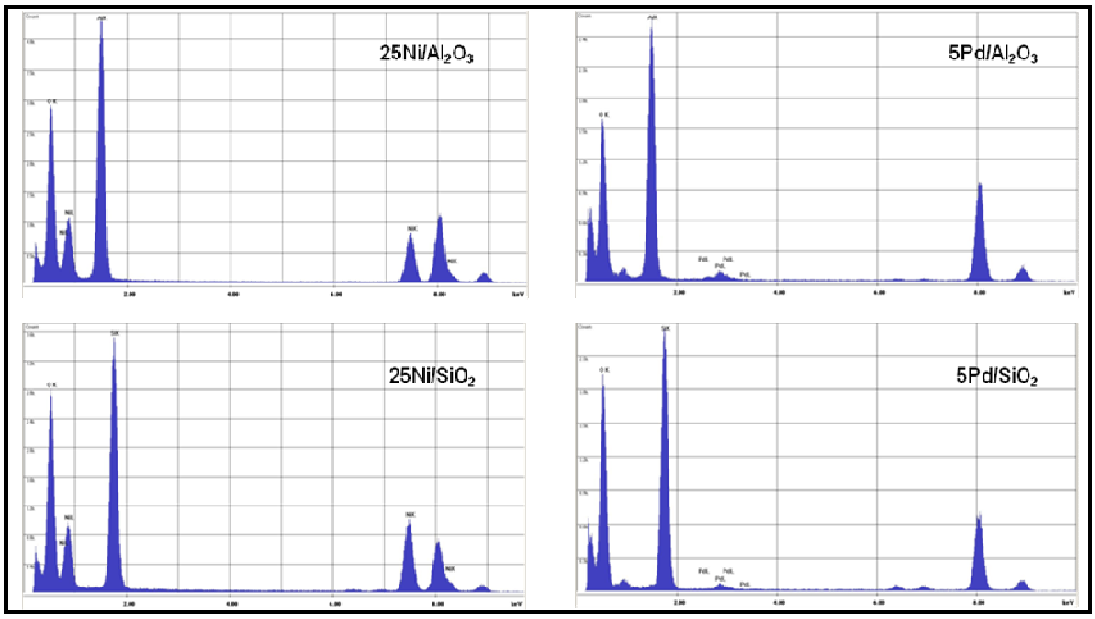


Figura 4.21- Microanálises por dispersão de energias de raios X (EDXS) dos catalisadores sintetizados.

Nos espectros de EDXS dos catalisadores de níquel e paládio suportados em alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), se detectou indistintamente, a composição elementar, como se observa na Figura 4.21. Para os catalisadores de níquel e paládio suportados em alumina, se detectaram elementos de Ni, Pd, Al e O em sua composição e para os de níquel e paládio suportados em sílica, se identificaram em sua composição Ni, Pd, Si e O. Impurezas tais como K, Cu e C são próprias da grade onde se depositaram as amostras para análises.

As imagens de *SEM*, proporcionam uma imagem tridimensional da superfície da amostra com um nível de detalhe e profundidade de campo muito superior à microscopia óptica convencional. Nas Figuras 4.22 e 4.25 se observam as imagens SEM dos suportes alumina e sílica, respectivamente. As Figuras 4.23 e 4.24, referidas aos catalisadores de Ni e Pd suportados em Al_2O_3, mostram formação de micropartículas de tamanho polidisperso em forma de bolas, associadas às características morfológicas do suporte. A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), considerando o mapeamento da linha Kα dos

elementos Ni, Pd, O, C e Al, em ambos catalisadores, dependendo do metal e expressa em percentagens, se mostra na Tabela 4.10. Pode observar-se valores de concentração de Ni (29,73) e Pd (5,29) relativamente próximos às concentrações sintetizadas de 25 e 5% respectivamente, associado ao caráter semi-analítico desta técnica.

Tabela 4.10- Composição elementar por EDS dos catalisadores de Ni e Pd sintetizados em alumina, expressa em percentagem em peso.

Catalisadores	*Composição elementar (%)*				
	C	**O**	**Al**	**Ni**	**Pd**
$25NiAl_2O_3$	12,36	27,29	30,62	29,73	-
$5PdAl_2O_3$	15,45	45,49	33,77	-	5,29

As imagens de SEM, dos catalisadores de Ni e Pd suportados em SiO_2 (Figuras 4.26 e 4.27), representam a formação de partículas grandes dispersas em forma de capas, associado à estrutura amorfa homogênea da sílica usada como suporte. A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), considerando o mapeamento da linha Kα dos elementos Ni, Pd, O, C e Si, para ambos catalisadores, dependendo do metal e expressa em percentagens, se mostra na Tabela 4.11. Podem observar-se valores de concentração de Ni (28,29) e Pd (5,85), relativamente próximos às concentrações sintetizadas de 25 e 5 % respectivamente, associado ao caráter semi-analítico desta técnica, conforme apresentado anteriormente.

Tabela 4.11- Composição elementar por EDS dos catalisadores de Ni e Pd sintetizados em sílica, expressa em percentagem em peso.

Catalisadores	*Composição elementar (%)*				
	C	**O**	**Si**	**Ni**	**Pd**
$25NiSiO_2$	12,50	22,60	36,61	28,29	-
$5PdSiO_2$	12,10	43,82	38,23	-	5,85

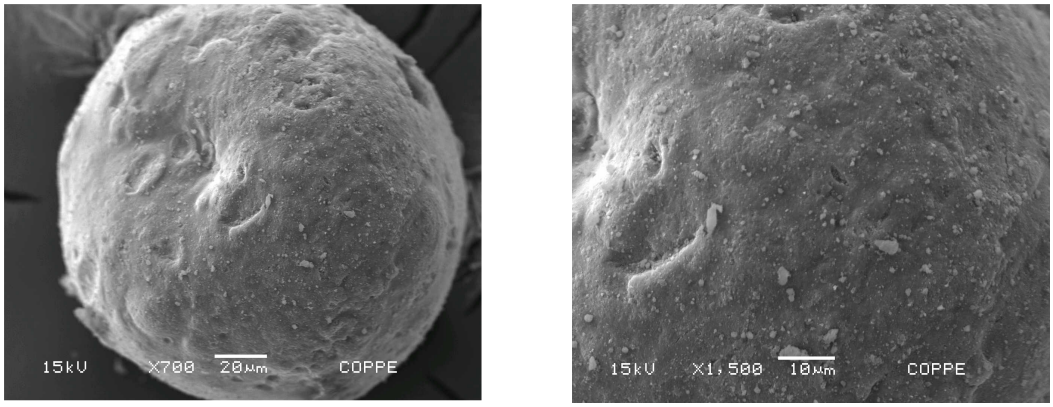


Figura 4.22- Microscopia Eletrônica de varredura do suporte alumina (Al_2O_3)

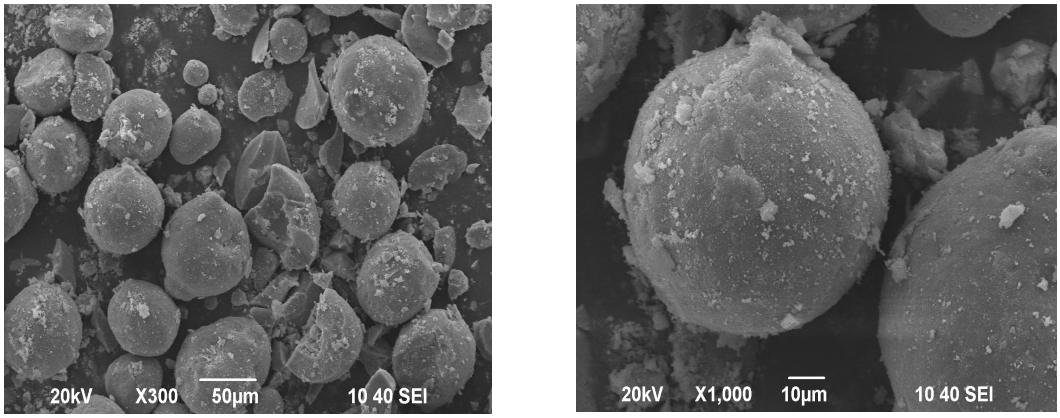


Figura 4.23- Microscopia Eletrônica de varredura do catalisador $25NiAl_2O_3$

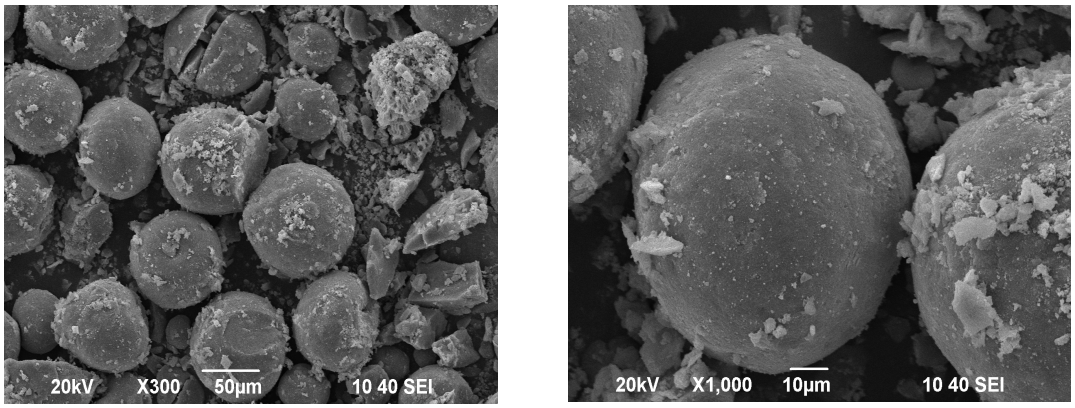


Figura 4.24- Microscopia Eletrônica de varredura do catalisador $5PdAl_2O_3$

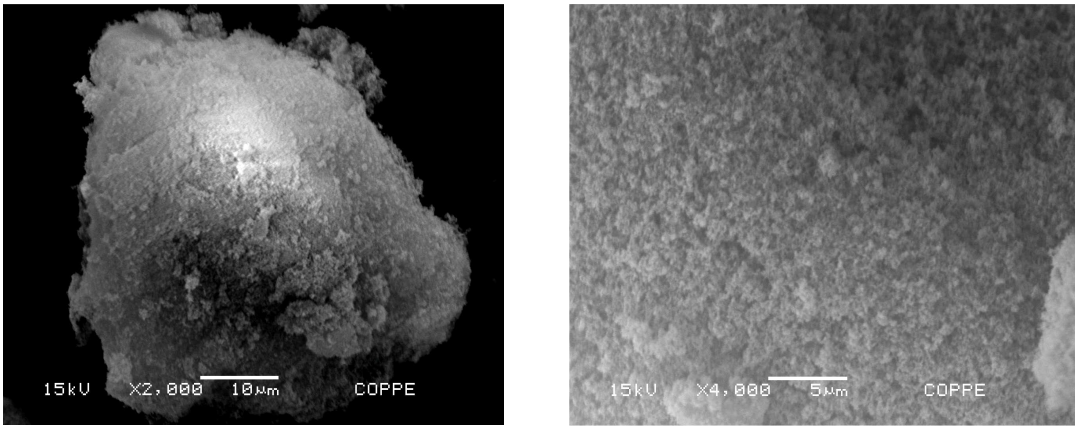


Figura 4.25- Microscopia Eletrônica de varredura do suporte sílica (SiO_2)

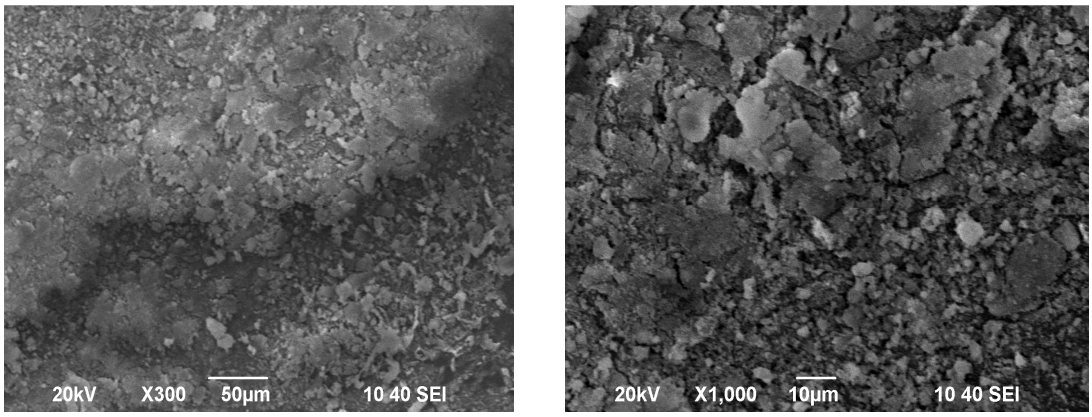


Figura 4.26- Microscopia Eletrônica de varredura do catalisador $25NiSiO_2$

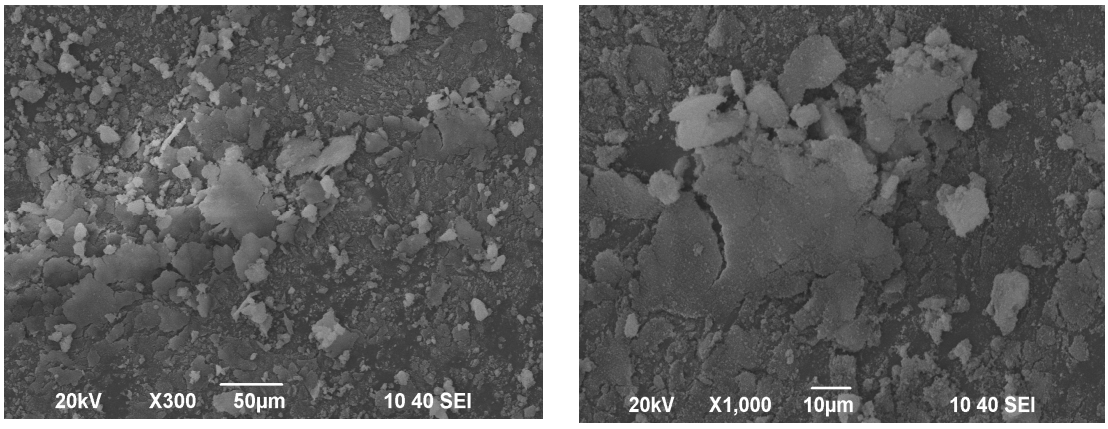


Figura 4.27- Microscopia Eletrônica de varredura do catalisador $5PdSiO_2$

4.2 ESTUDO EXPERIMENTAL DA HIDRÓLISE CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA E SEBO BOVINO

As reações foram realizadas conforme descrito na Seção 3.6.3. Para o acompanhamento das mesmas, foram determinados diferentes índices físico-químicos conforme foi descrito na Seção 3.5 e a composição de ácidos graxos pela cromatografia segundo a metodologia desenvolvida na Seção 3.4.

As Tabelas 4.12 e 4.13 mostram os resultados experimentais obtidos para o planejamento fracionado, utilizando-se como variável de resposta a conversão de ácidos graxos insaturados a esteárico nas reações com o óleo de soja (OS) e sebo bovino (SB), respectivamente, a temperaturas de 250 e 290°C, tempo de reação de 1 e 3 horas, com os diferentes catalisadores sintetizados de Ni e Pd suportados em Alumina e Sílica.

Tabela 4.12- Resultados das reações de hidrólise do OS com catalisadores heterogêneos (Ni e Pd suportados em Al_2O_3 e SiO_2).

Exp.	*T (°C)*	*C (%)*	*t (h)*	*Tc (%)*	*Ts (%)*	*AC. GRAXOS, (%)*						*Glicerol Enzimático, (%)*	*Índice de Iodo, (mgI_2/g)*	*Acidez, (%)*
						Mirístico	*Palmítico*	*Esteárico*	*Oléico*	*Linoléico*	*Linolênico*			
1	**250**	**5**	**1**	**Pd**	**Al**	**0,14**	**15,42**	**3,85**	**38,61**	**41,98**	**0,00**	**6,24**	**117,54**	**69,19**
2	290	1	3	Pd	Si	0,09	16,84	4,64	40,52	32,61	5,31	3,55	106,49	70,20
3	290	1	1	Pd	Al	0,10	18,32	4,62	48,61	24,65	3,70	3,93	101,43	70,76
4	250	1	3	Pd	Al	0,25	16,96	4,28	40,70	35,95	1,87	4,28	110,22	70,64
5	290	5	3	Ni	Al	0,09	15,76	4,52	42,73	30,89	6,01	4,62	120,38	84,45
6	290	25	3	Ni	Si	0,12	19,06	4,85	49,34	22,60	4,03	4,5	100,11	66,20
7	250	5	3	Pd	Si	0,09	14,77	3,29	34,33	45,95	1,56	9,42	122,83	70,54
8	290	5	1	Ni	Si	0,24	18,19	4,29	42,32	31,84	3,12	6,14	106,91	52,69
9	250	25	1	Ni	Si	0,13	14,45	3,51	32,79	49,12	0,00	6,01	127,9	63,04
10	250	5	1	Ni	Al	0,12	15,13	3,32	36,12	45,31	0,00	6,16	121,47	67,21
11	**290**	**25**	**1**	**Ni**	**Al**	**0,24**	**12,25**	**86,87**	**0,63**	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**11,04**	**82,89**
12	250	1	1	Pd	Si	0,27	16,77	4,26	37,87	40,82	0,00	6,09	130,57	64,43
13	250	5	3	Ni	Si	0,18	17,44	4,36	38,41	38,11	1,50	5,89	127,37	73,86
14	290	5	1	Pd	Si	0,12	16,33	4,05	37,33	39,00	3,18	4,28	113,98	74,89
15	**250**	**25**	**3**	**Ni**	**Al**	**0,06**	**12,04**	**50,48**	**37,42**	**0,00**	**0,00**	**0,13**	**36,47**	**81,22**
16	**290**	**5**	**3**	**Pd**	**Al**	**0,22**	**24,97**	**7,18**	**67,63**	**0,00**	**0,00**	**1,53**	**86,47**	**75,80**

Tabela 4.13- Resultados das reações de hidrólise do SB com catalisadores heterogêneos (Ni e Pd suportados em Al_2O_3 e SiO_2).

Exp.	*T (°C)*	*C (%)*	*t (h)*	*Tc (%)*	*Ts (%)*	*AC. GRAXOS, (%)*					*Glicerol Enzimático, (%)*	*Índice de Iodo, mgI_2/g*	*Acidez, (%)*
						Mirístico	*Palmítico*	***Esteárico***	*Oléico*	*Linoléico*			
1	**250**	**5**	**1**	**Pd**	**Al**	**4,78**	**34,86**	**32,69**	**27,68**	**0,00**	**7,92**	**38,9**	**71,08**
2	290	1	3	Pd	Si	4,03	29,83	26,85	39,06	0,24	6,95	41,3	77,16
3	290	1	1	Pd	Al	4,42	31,82	27,94	35,83	0,00	8,18	40,06	69,02
4	250	1	3	Pd	Al	4,73	35,35	30,83	29,09	0,00	9,56	34,56	74,08
5	290	5	3	Ni	Al	4,21	31,52	27,73	36,33	0,21	6,84	37,03	71,04
6	290	25	3	Ni	Si	5,64	35,83	24,55	33,98	0,00	5,64	39,91	69,11
7	250	5	3	Pd	Si	4,13	30,92	26,85	37,91	0,19	5,83	38,81	77,78
8	290	5	1	Ni	Si	4,13	30,84	26,26	38,27	0,50	5,79	35,22	61,48
9	250	25	1	Ni	Si	4,19	30,11	25,40	39,75	0,55	6,21	43,55	77,41
10	250	5	1	Ni	Al	4,09	31,01	26,70	37,73	0,47	7,6	40,48	62,92
11	**290**	**25**	**1**	**Ni**	**Al**	**4,23**	**30,26**	**65,44**	**0,06**	**0,00**	**0,83**	**18,7**	**74,64**
12	250	1	1	Pd	Si	4,11	31,30	26,93	37,11	0,55	6,03	44,54	72,48
13	250	5	3	Ni	Si	4,13	30,58	26,12	38,55	0,62	6,33	44,46	62,57
14	290	5	1	Pd	Si	4,24	31,19	27,03	37,31	0,24	6,76	38,15	74,42
15	**250**	**25**	**3**	**Ni**	**Al**	**3,55**	**30,07**	**31,37**	**35,02**	**0,00**	**4,14**	**35,12**	**73,01**
16	**290**	**5**	**3**	**Pd**	**Al**	**3,87**	**36,29**	**52,61**	**7,23**	**0,00**	**3,32**	**21,91**	**75,53**

Os resultados da composição de ácidos graxos, assim como, índices físico – químicos para as reações sem catalisador, nas mesmas condições de temperatura e tempo de reação, para as duas matérias primas são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14- Resultados das reações de hidrólise sem catalisador para OS e SB.

AC. GRAXOS, (%)	***Reações s/cat OS***				***Reações s/cat SB***			
	250 °C		*290 °C*		*250 °C*		*290 °C*	
	1h	*3h*	*1h*	*3h*	*1h*	*3h*	*1h*	*3h*
Mirístico	0,11	0,20	0,09	0,09	4,09	4,00	3,99	3,62
Palmítico	12,96	13,28	14,27	15,16	31,16	31,90	30,08	33,85
Esteárico	3,21	3,44	3,92	3,64	26,90	26,25	27,67	30,23
Oléico	30,65	28,93	34,00	36,53	36,81	37,15	37,49	31,83
Linoléico	51,46	52,05	43,47	38,43	1,04	0,69	0,77	0,47
Linolênico	1,61	2,10	4,25	6,13	-	-	-	-
Glicerol Enzimático, (%)	7,94	6,36	6,20	5,88	10,0	6,68	7,49	6,21
Índice de Iodo, mgI_2/g	130,15	125,30	125,07	123,82	42,17	42,30	42,27	42,27
Acidez, (%)	62,12	67,71	78,72	79,77	75,93	67,40	66,91	65,61

Ao comparar os resultados das reações realizadas com catalisador e sem catalisador, pode ser observada uma diferencia significativa entre os ácidos graxos produzidos. Mudanças no perfil de ácidos graxos é devido à hidrogenação das duplas ligações dos ácidos graxos produzidos. Pode ser verificado a ocorrência de hidrogenação in-situ nas reações que são catalisadas tanto com Ni como com Pd, transformando os ácidos insaturados (linolênico, linoléico e oléico) em ácido esteárico.

O glicerol formado durante a hidrólise dos triglicerídeos do óleo de soja e do sebo bovino atua como doador de hidrogênio. A reforma catalítica de glicerol permitiu a geração in-situ de hidrogênio, que é atraído e reage rapidamente com as ligações duplas carbono-carbono.

Quando se analisam os experimentos realizados com o catalisador $NiAl_2O_3$, o comportamento para ambas as matérias primas é similar. Ocorre um aumento significativo nos

teores de ácido esteárico, sendo os de maiores rendimento os experimentos 11 (*25Ni/Al,290ºC,1h*) e 15 (*25Ni/Al,250ºC,3h*), como pode ser observado nos gráficos mostrados a seguir (Gráficos 4.1 e 4.2).

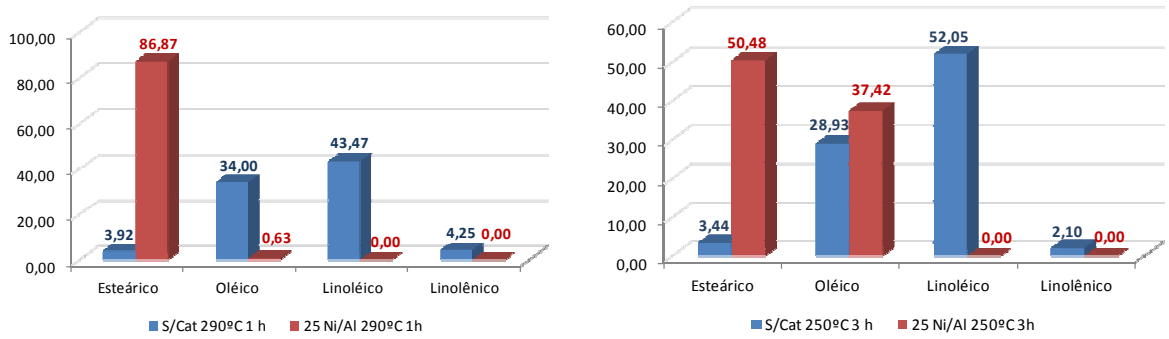


Gráfico 4.1- Variação do teor de ácidos graxos produzidos com a hidrólise da soja sem catalisador e com catalisador $25NiAl_2O_3$ a diferentes temperaturas e tempo de reação.

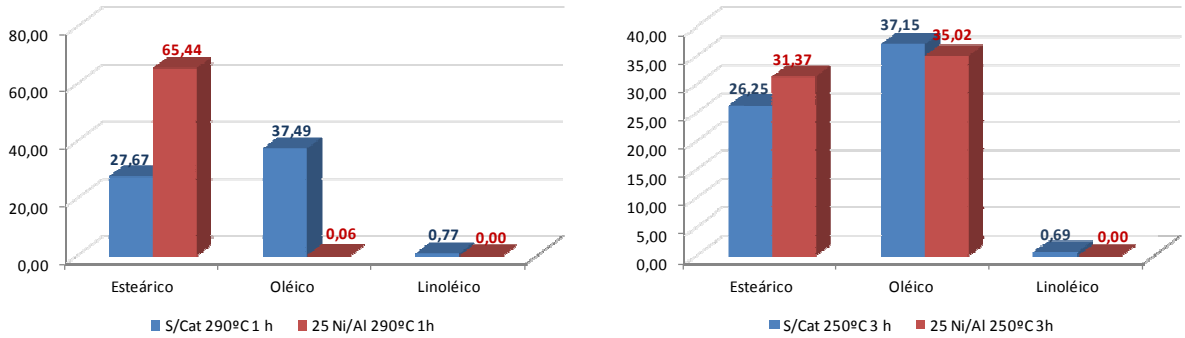


Gráfico 4.2- Variação do teor de ácidos graxos produzidos com a hidrólise do sebo sem catalisador e com catalisador $25NiAl_2O_3$ a diferentes temperaturas e tempo de reação.

No Gráfico 4.1 se observa que na hidrólise catalítica do óleo de soja a 290ºC (1h) e 250ºC (3h) o teor de ácido esteárico aumenta em 95,46% e 93,13% respectivamente. Este efeito é menor na hidrólise catalítica do sebo representando um aumento de 57,71% e 16,31% respectivamente (Gráfico 4.2). Em ambos os resultados se demonstra que a temperatura influencia substancialmente na hidrogenação dos ácidos graxos. A temperatura de 290ºC a hidrogenação dos ácidos graxos insaturados é praticamente completa para ambas as matérias primas, este resultado

se corrobora com a análise do índice de iodo que diminuiu para o óleo de soja de 125,07 até 11,04 mgI_2/g e para o sebo de 42,27 a 18,70 mgI_2/g.

Segundo JESÚS-BLAS e colaboradores numa hidrogenação completa o índice de iodo do produto está próximo de zero (JESÚS-BLAS, 2009). Nas reações avaliadas a 290ºC não foi possível reduzir este índice a zero pelo fato que o glicerol (agente doador de hidrogênio) tinha sido consumido totalmente. Este resultado foi demonstrado com os valores da análise de glicerol enzimático obtidos durante a hidrólise de óleo de soja e sebo de 0,0 e 0,83% respectivamente.

Quando se analisam os experimentos realizados com o catalisador $PdAl_2O_3$, o comportamento para ambas as matérias primas é similar, sendo que a hidrogenação no sebo é maior que na soja, conseguindo hidrogenação parcial no experimento 16 (*5Pd/Al,290ºC,3h*). Do planejamento realizado, outro experimento com resultados relevantes é o experimento 1 (*5Pd/Al,250ºC,1h*). A seguir serão apresentados graficamente o perfil de ácidos graxos de ambos os experimentos para cada matéria prima (Gráficos 4.3 e 4.4).

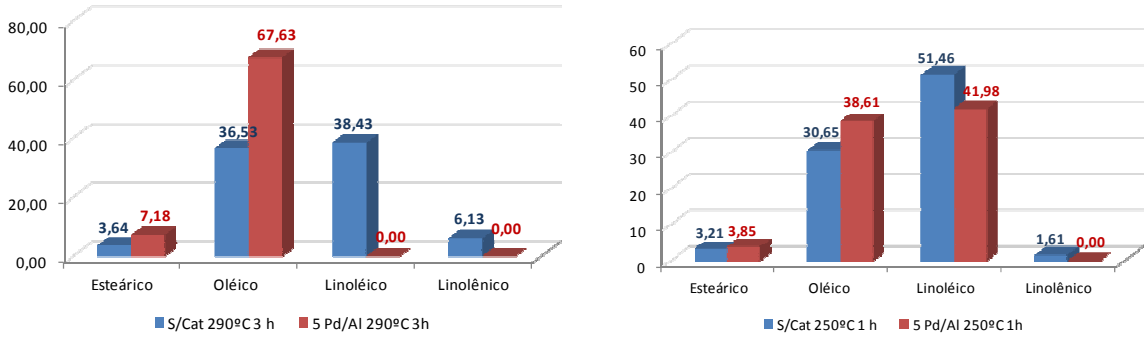


Gráfico 4.3- Variação do teor de ácidos graxos produzidos com a hidrólise do óleo de soja sem catalisador e com catalisador $5PdAl_2O_3$ a diferentes temperaturas e tempo de reação.

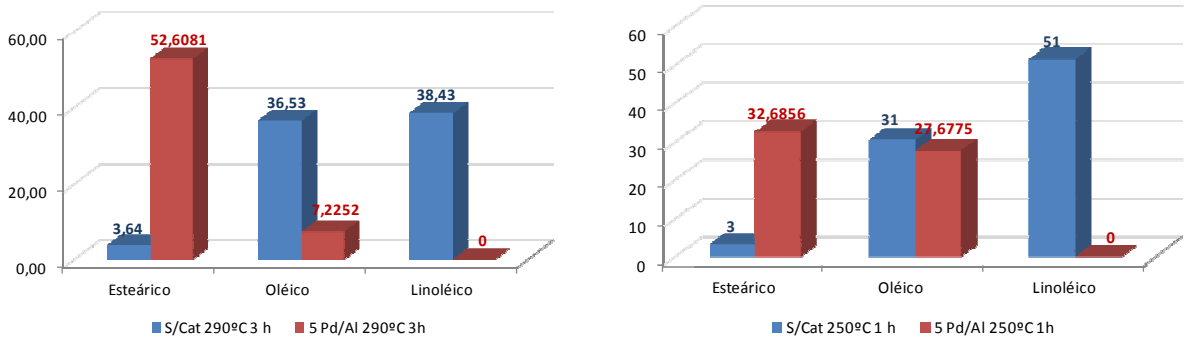


Gráfico 4.4- Variação do teor de ácidos graxos produzidos com a hidrólise do sebo sem catalisador e com catalisador $5PdAl_2O_3$ a diferentes temperaturas e tempo de reação.

Analisando os Gráficos 4.3 e 4.4 podemos afirmar que com a temperatura e o tempo de reação aumenta a hidrogenação dos ácidos graxos insaturados, sendo significativamente maior para o sebo. Este resultado se confirma com análise do índice de iodo que com as condições utilizadas no experimento 16 para o óleo de soja diminuiu de 123,82 até 86,47 mgI_2/g e para o sebo de 42,27 a 21,91 mgI_2/g.

Adicionalmente, e com o intuito de conferir certamente a ocorrência da hidrogenação mediante a reforma liquida do glicerol, foram determinadas mediante a técnica de análise elementar a composição de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre nas matérias primas (OS e SB) tanto nos ácidos graxos obtidos dos experimentos: 11 (*25Ni/Al,290ºC,1h*) e 16 (*5Pd/Al,290ºC,3h*) para cada matéria prima. Os resultados se apresentam na Tabela 4.15.

Tabela 4.15- Teor de **C**, **H**, **N** e **S** nas matérias primas (OS e SB) e ácidos graxos das reações com catalisadores de 25Ni/Al e 5Pd/Al.

Amostra	**% C**	**% H**	**% N**	**% S**
OS	76,45	12,62	0,019	0,008
AG-25Ni/Al_2O_3	73,78	12,55	0,017	0,007
AG-5Pd/Al_2O_3	73,10	12,07	0,047	0,017
SB	74,21	11,44	0,077	0,018
AG-25Ni/Al_2O_3	74,12	12,76	0,104	0,030
AG-5Pd/Al_2O_3	74,34	12,61	0,074	0,020

Segundo os resultados apresentados na Tabela 4.15 é possível dizer que as percentagens de cada elemento nos experimentos (11 e 16) com cada matéria prima se correspondem com as registradas nas matérias primas (OS e SB). Em todos os casos, a percentagem de **C** (carbono) depois de cada reação, indica que ocorre hidrogenação dos ácidos graxos, como conseqüência do processo de reforma catalítica do glicerol e não pela descarboxilação destes. O processo mais favorável para produzir hidrogênio por reforma do glicerol é aquele onde se produzem 7 moles de hidrogênio por mol de glicerol transformado mediante a Equação 4.1.

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2 \qquad \text{(Equação 4.1)}$$

Embora as condições utilizadas nos experimentos 11, 15 e 16 permitiram obter elevados rendimentos de ácido esteárico mediante a hidrogenação in-situ, não significa que estas sejam as condições idôneas. Principalmente, porque não foram analisadas a influencia de todas as variáveis (fatores) e suas interações sobre a resposta (ácido esteárico).

A seguir, será realizada a análise do planejamento de experimentos fracionado aplicado, para determinar quais são os efeitos mais significativos estatisticamente e os seus respectivos modos de influenciar na resposta. Esta análise será realizada mediante a Variança (ANOVA) e de Superfície Resposta, utilizando o software Statistica versão 7.0.

4.2.1. Reações óleo de soja e sebo bovino - catalisadores de Níquel em alumina e sílice

4.2.1.1 ANOVA - (Variável Resposta = Teor de Ac. Esteárico).

Na análise de variança foram comparados as médias de diferentes níveis dos fatores em estudo (temperatura, concentração de catalisador, tempo e tipo de suporte), e as interações de primeira ordem entre eles, sendo que o tipo de catalisador é constante (grau de liberdade=1). Na Tabela 4.16 se mostram os resultados da ANOVA para a reação utilizando catalisador de níquel.

Tabela 4.16- Resultados das reações de hidrólise e hidrogenação simultânea para OS e SB com catalisadores de $NiAl_2O_3$ e $NiSiO_2$ mediante a Tabela da ANOVA.

	SO			**SB**		
Fatores	**SS**	**df**	**MS**	**SS**	**df**	**MS**
(1) Temperatura	188,796	1	188,796	147,984	1	147,984
(2) Concentração	**2087,074**	1	2087,074	**199,616**	1	199,616
(3) Tempo	142,715	1	142,715	144,770	1	144,770
(4) Suporte	**2053,530**	1	2053,530	**299,043**	1	299,043
Interações						
1*2	167,437	1	167,437	128,347	1	128,347
1*3	**2105,768**	1	2105,768	**251,032**	1	251,032
1*4	164,952	1	164,952	160,286	1	160,286
Erro	0	0		0	0	
Total SS	6910,272	7		1331,079	7	
R^2=1				**R^2=1**		

SS= Soma dos Cuadrados; df= grau de liberdade; MS= Quadrado médio; R^2=Coeficiente de determinação

Observa-se na Tabela 4.16, para as duas matérias primas, que os fatores ***concentração (C)***, o ***suporte*** (S) e a interação entre o ***tempo (t)*** *e* a ***temperatura (T)*** possuem influencia significativa sobre a variável resposta quantidade de ***Ac. Esteárico*** produzido. Analisando a influencia destas variáveis (T, C e S) pelos dados da ANOVA, considerando o tempo como a média, observa-se no Gráfico 4.5 que a variação da concentração e da temperatura não influem sobre o rendimento de ácido esteárico quando se utiliza como suporte o SiO_2, no entanto as reações com catalisador $NiAl_2O_3$ são favorecidas a altas temperaturas e concentração de catalisador logrando-se altos rendimentos de ácido esteárico.

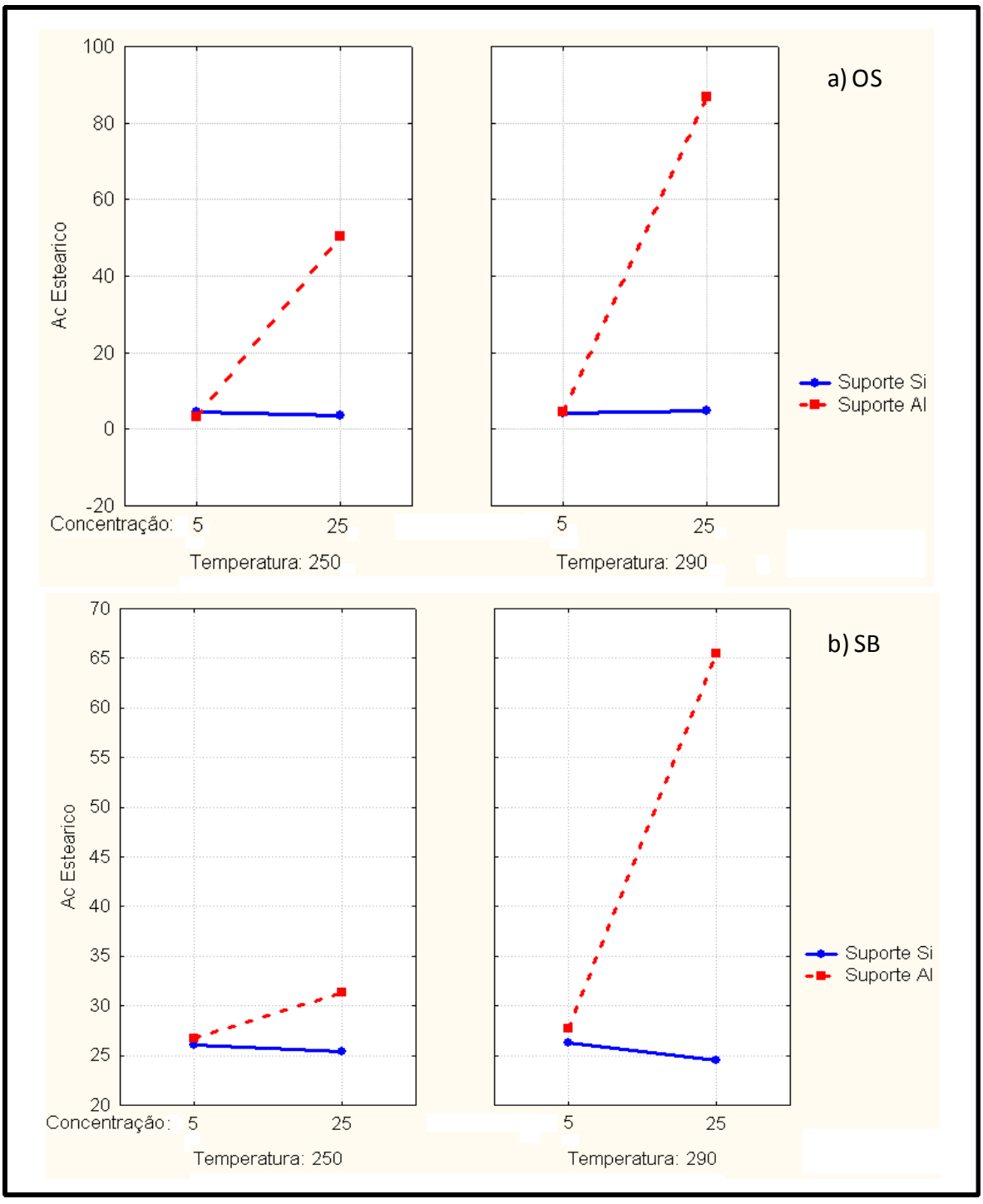


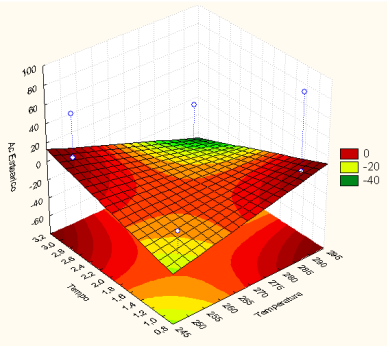
Gráfico 4.5- Influencia das variáveis (T, C e S) no rendimento de ácido esteárico para as reações com OS e SB.

Este resultado obtido da Analise de Variança confirma o observado nos experimentos que utilizam SiO_2 como suporte (Experimentos 6, 8, 9 e 13 das Tabelas 4.12 e 4.13). Observa-se nas

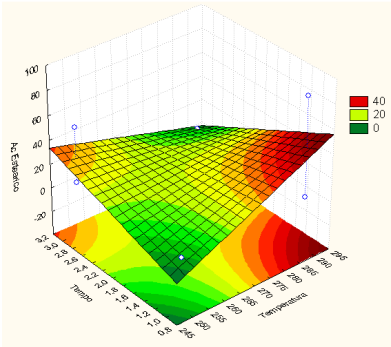
tabelas que nesses testes catalíticos não foram observados variações significativas em relação á hidrogenação in-situ para obter o ácido esteárico.

4.2.1.2 Superfície Resposta

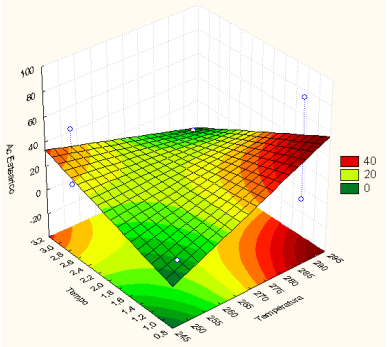
Para verificar em que medida influencia a interação entre os fatores tempo e temperatura, catalogada na seção anterior como significativa estatisticamente, foram graficadas as superfície de resposta (surface plot) e nível (Contour plot). Ver Gráficos 4.6 e 4.7 para OS e Gráficos 4.8 e 4.9 para SB, respectivamente. Os resultados mostram que quando se utilizam altas temperaturas a tempos de reação baixos se consegue maior rendimento de ácido esteárico, e a baixas temperaturas se precisam de maiores tempos de reação.



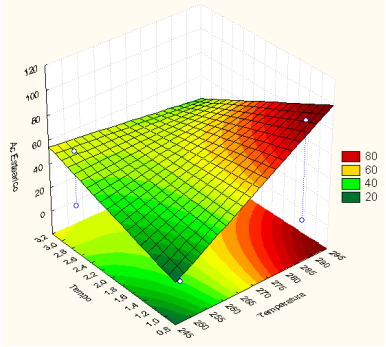
C5 suporte Si



C25 suporte Si

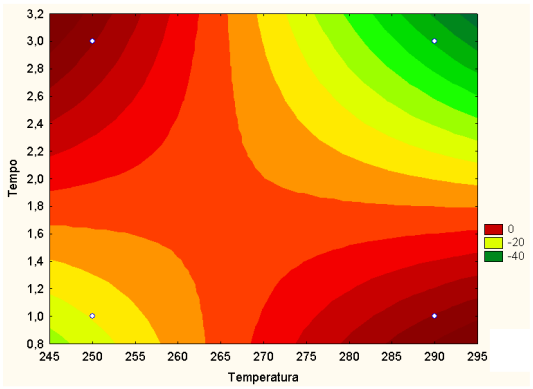


C5 suporte Al

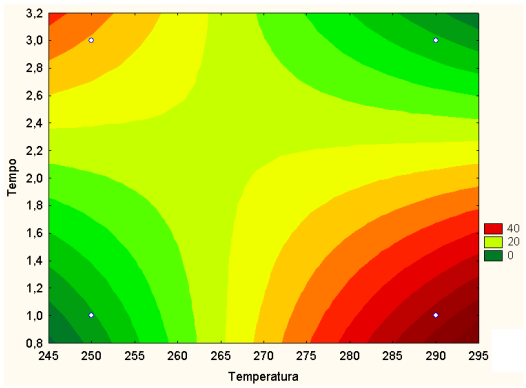


C25 suporte Al

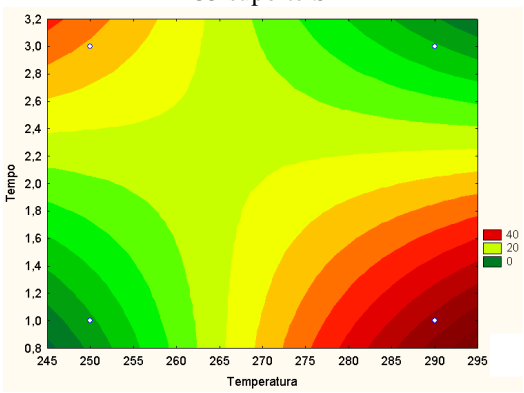
Gráfico 4.6- Superfície de resposta do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do OS, utilizando como catalisador Ni suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t.



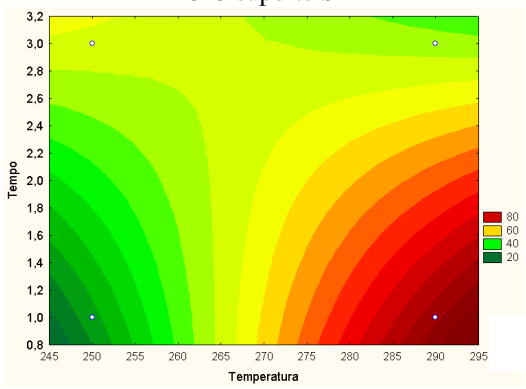
C5 suporte Si



C25 suporte Si

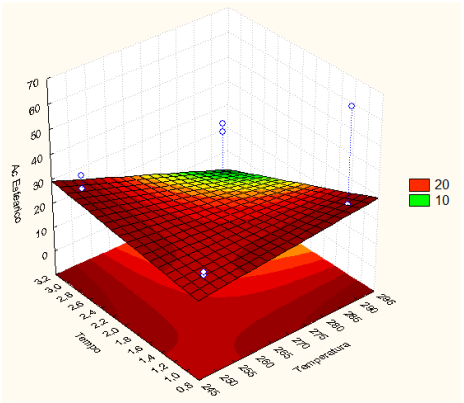


C5 suporte Al

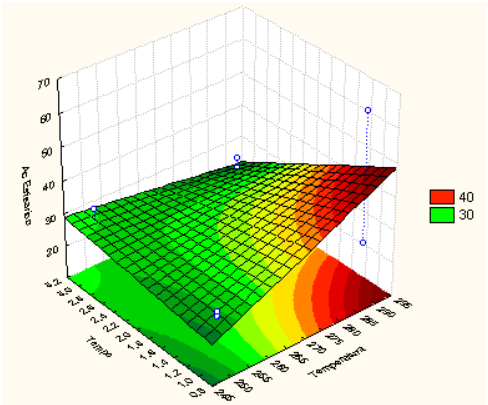


C25 suporte Al

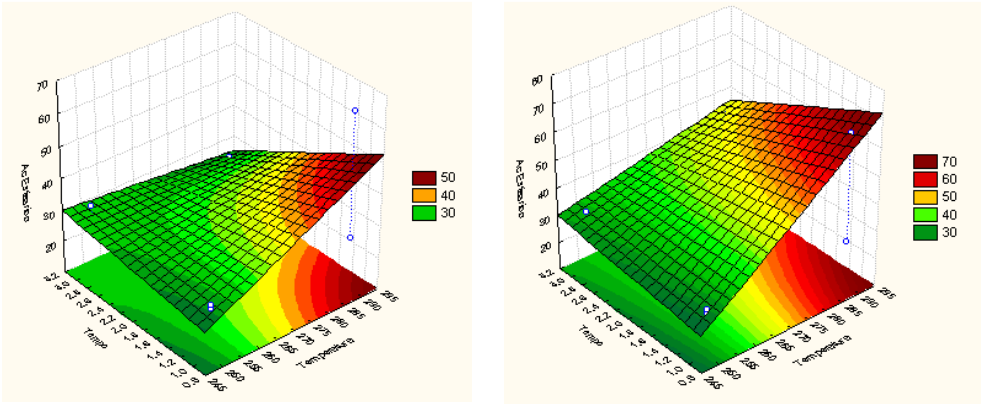
Gráfico 4.7- Superfície de nível do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do OS, utilizando como catalisador Ni suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t.



C5 suporte Si

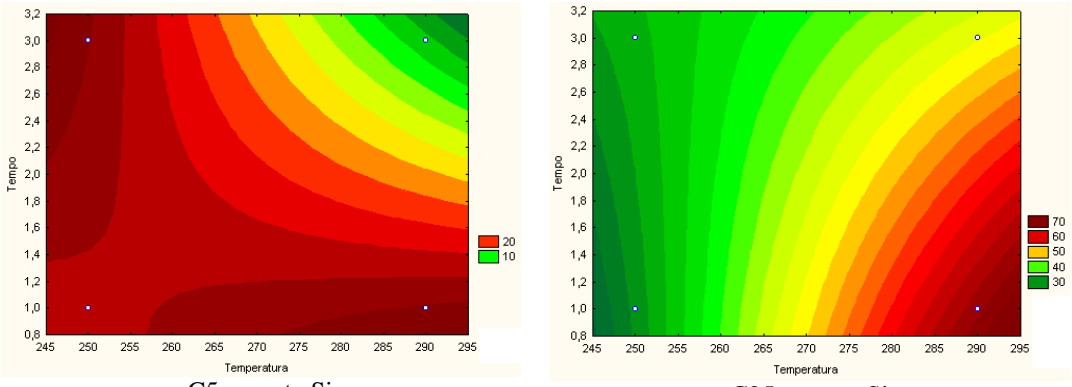


C25 suporte Si

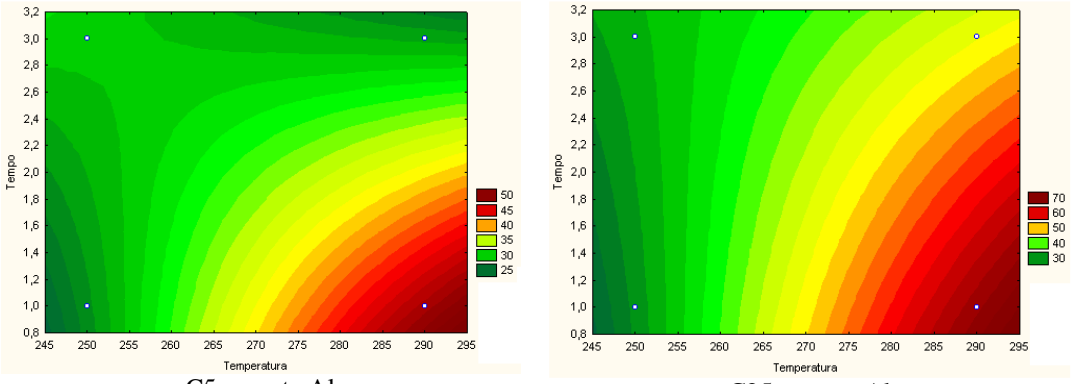


C5 suporte Al C25 suporte Al

Gráfico 4.8- Superfície de resposta do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do SB, utilizando como catalisador Ni suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t.



C5 suporte Si C25 suporte Si



C5 suporte Al C25 suporte Al

Gráfico 4.9- Superfície de nível do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do SB, utilizando como catalisador Ni suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t.

4.2.2 Reações óleo de soja e sebo bovino - catalisadores de Paládio em alumina e sílica

4.2.2.1 ANOVA - (Variável Resposta = Teor de Ac. Esteárico).

Similar a ANOVA das reações com catalisador de níquel, a seguir foram comparados as médias de diferentes níveis dos fatores temperatura, concentração de catalisador, tempo e tipo de suporte, e as suas interações de primeira ordem, considerando-se como grau de liberdade o tipo de catalisador de paládio. Na Tabela 4.17 se mostram os resultados da ANOVA para a reação utilizando catalisador de paládio.

Tabela 4.17- Resultados das reações de hidrólise e hidrogenação simultânea para OS e SB com catalisadores de $PdAl_2O_3$ e $PdSiO_2$ mediante a Tabela da ANOVA.

	SO			**SB**		
Fatores	**SS**	**df**	**MS**	**SS**	**df**	**MS**
(1) Temperatura	**2,8857**	1	2,8857	**96,6565**	1	96,6565
(2) Concentração	0,0403	1	0,0403	88,6886	1	88,6886
(3) Tempo	0,8554	1	0,8554	63,5966	1	63,5966
(4) Suporte	**1,6996**	1	1,6996	**165,6455**	1	165,6455
Interações						
1*2	1,4280	1	1,4280	66,5258	1	66,5258
1*3	**1,7181**	1	1,7181	**87,2851**	1	87,2851
1*4	0,8046	1	0,8046	35,8696	1	35,8696
Erro	0	0		0	0	
Total SS	9,4319	7		544,2677	7	
R^2=1				**R^2=1**		

SS= Soma dos Cuadrados; df= grau de liberdade; MS= Quadrado médio; R^2=Coeficiente de determinação

Observa-se na Tabela 6.14, para as duas matérias primas, que a ***temperatura (C)***, o ***suporte*** (S) e a interação entre o ***tempo (t) e*** a ***temperatura (T)*** possuem influencia significativa sobre a quantidade de ***Ac. Esteárico*** produzido. Analisando a influencia destas variáveis (T, C e S) pelos dados da ANOVA, considerando o tempo como a média, observa-se no Gráfico 4.10 que a variação da concentração e da temperatura não influem sobre o rendimento de ácido esteárico quando se utiliza como suporte o SiO_2, no entanto as reações com catalisador de níquel suportado

em Al_2O_3 são favorecidas a altas temperaturas e concentração de catalisador logrando-se altos rendimentos de ácido esteárico.

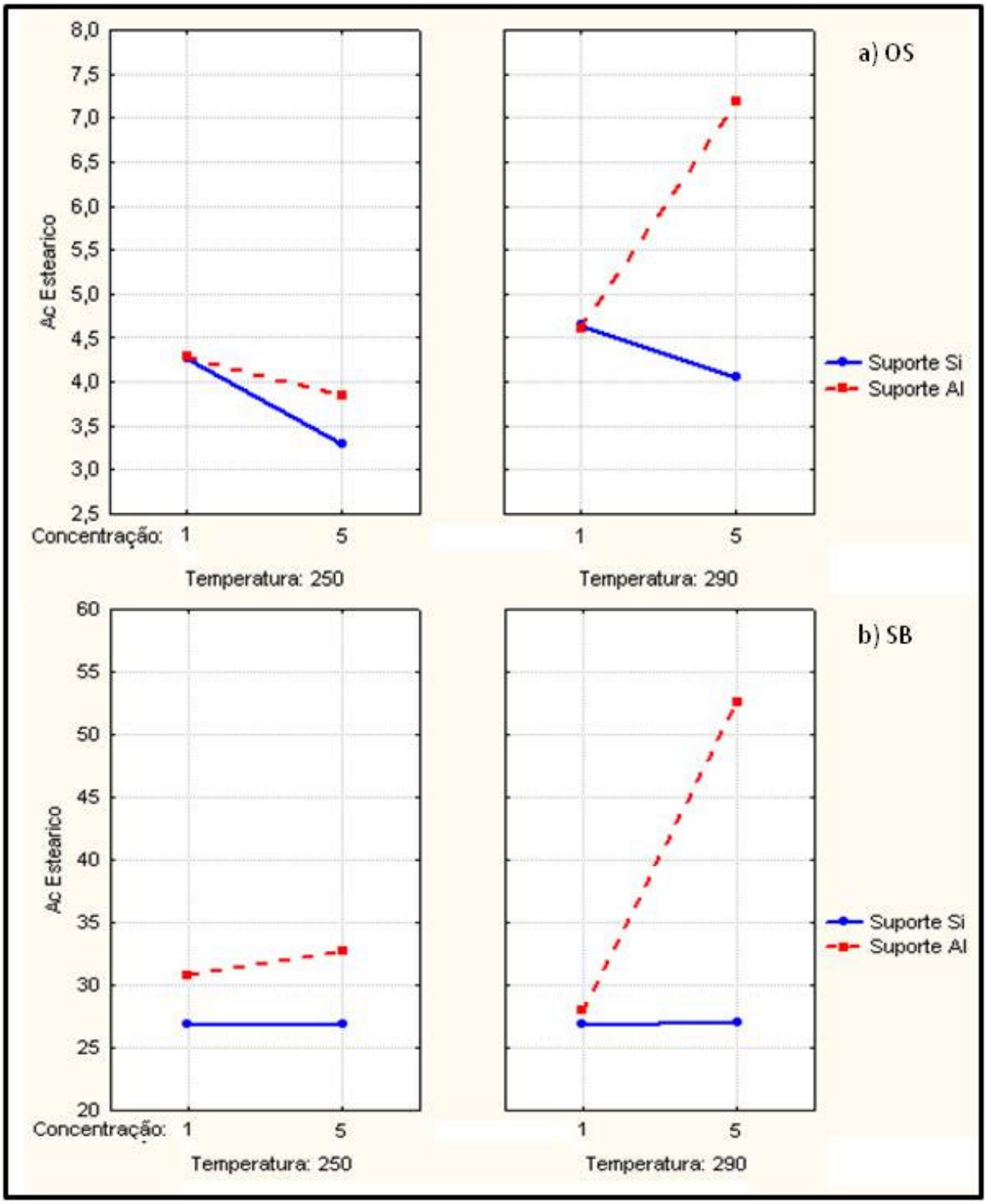
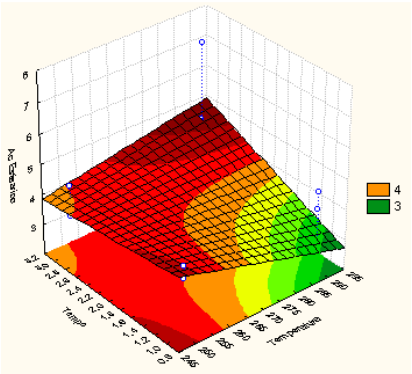


Gráfico 4.10- Influencia das variáveis (T, C e S) no rendimento de ácido esteárico para as reações com OS e SB.

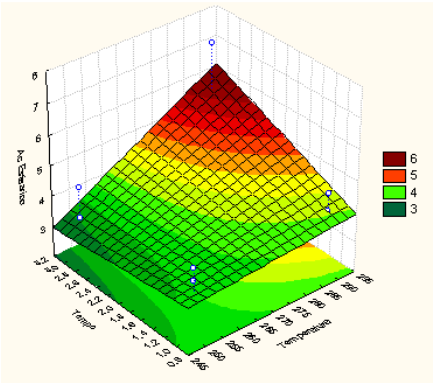
Similar aos resultados obtidos na ANOVA das reações catalisadas com níquel, a ANOVA com catalisadores de paládio mostra que no existe influencia significativa do uso de SiO_2 como suporte. Este efeito foi observado nos experimentos que utilizam $PdSiO_2$ (Experimentos 2,7,12 e 14 das Tabelas 4.12 e 4.13). Diferentemente das reações com níquel, a temperatura é o fator que tem uma influencia importante sobre as reações com catalisador de paládio. Observa-se no Gráfico 4.10 que a 250ºC a utilização do suporte Al_2O_3 não representa uma variável que gera maiores teores de esteárico.

4.2.2.2 Superfície Resposta

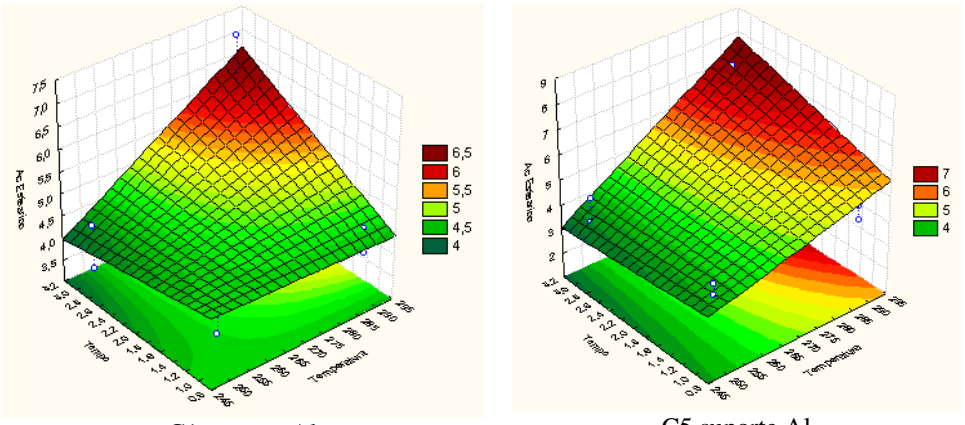
Para constatar em que medida influencia a interação entre os fatores tempo e temperatura, foram analisadas as superfícies de resposta (surface plot) e nível (Contour plot), Gráficos 4.11 e 4.12 para OS e Gráficos 4.13 e 4.14 para SB, respectivamente. Os resultados mostram que quando se utilizam altas temperaturas e tempos de reação se consegue maior rendimento de ácido esteárico, e a baixas temperaturas se precisam de maiores tempos de reação.



C1 suporte Si

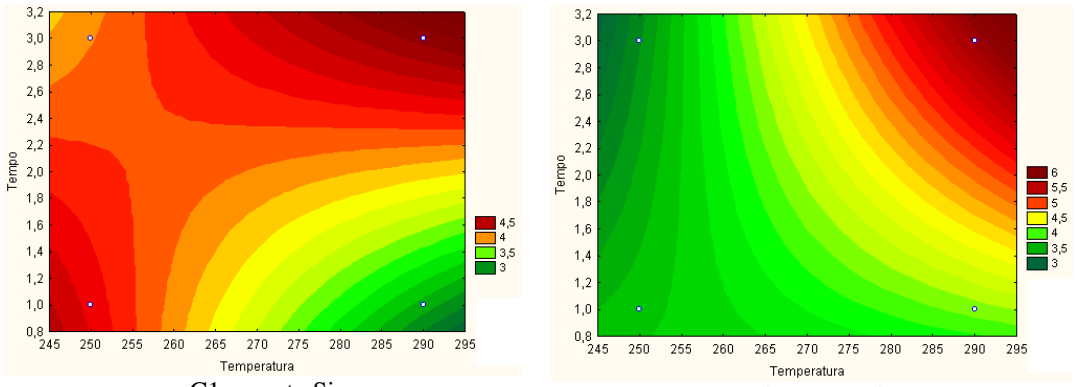


C5 suporte Si

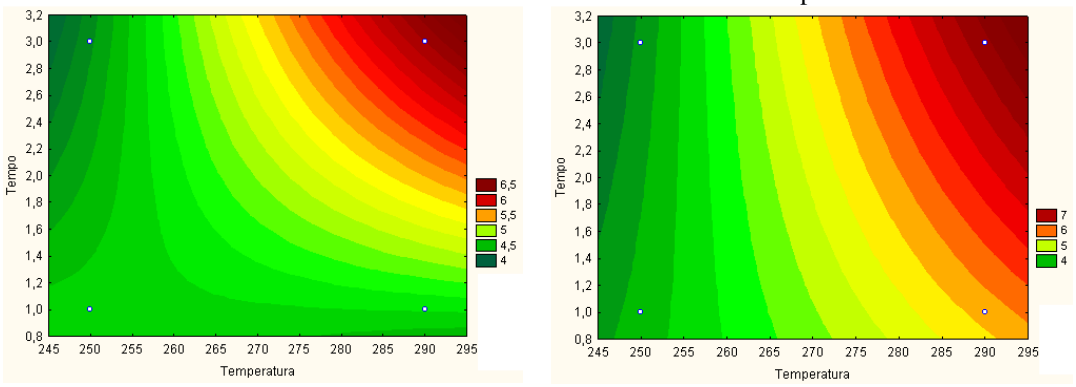


C1 suporte Al C5 suporte Al

Gráfico 4.11- Superfície de resposta do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do OS, utilizando como catalisador Pd suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t.

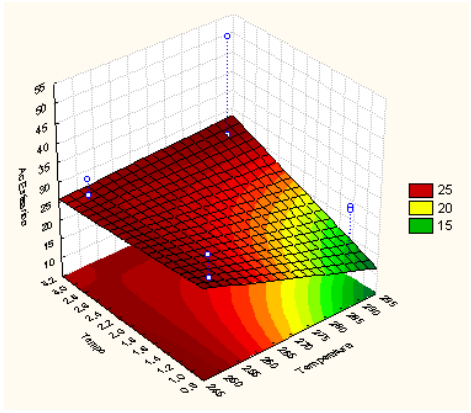


C1 suporte Si C5 suporte Si

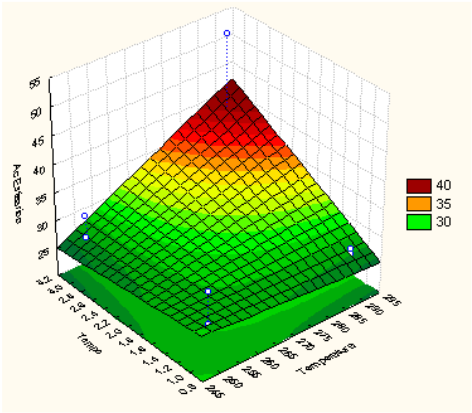


C1 suporte Al C5 suporte Al

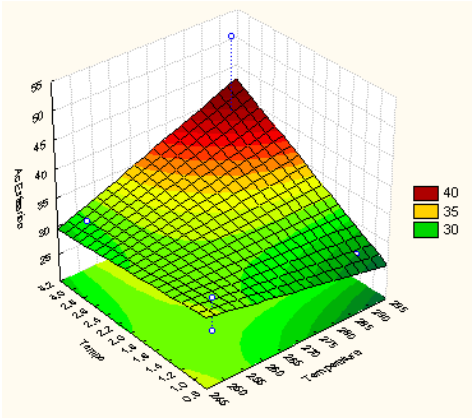
Gráfico 4.12- Superfície de nível do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do OS, utilizando como catalisador Pd suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t.



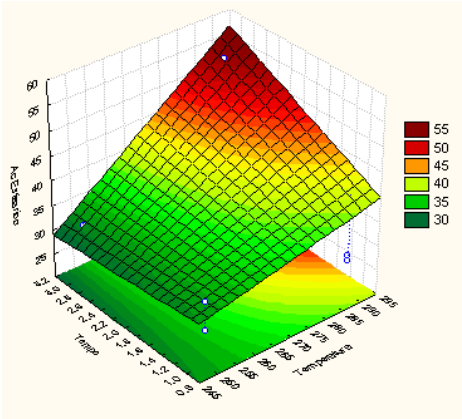
C1 suporte Si



C5 suporte Si

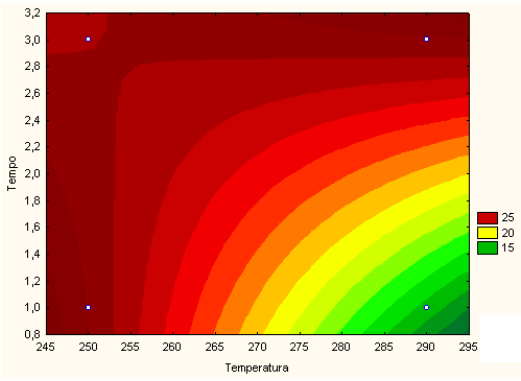


C1 suporte Al

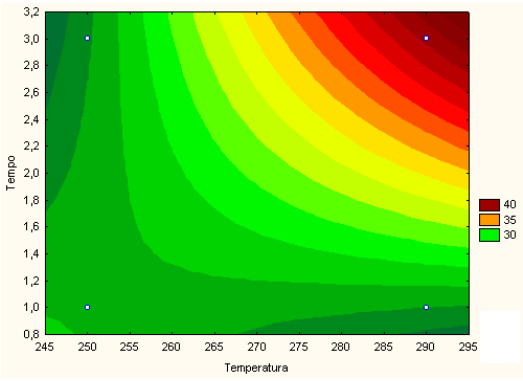


C5 suporte Al

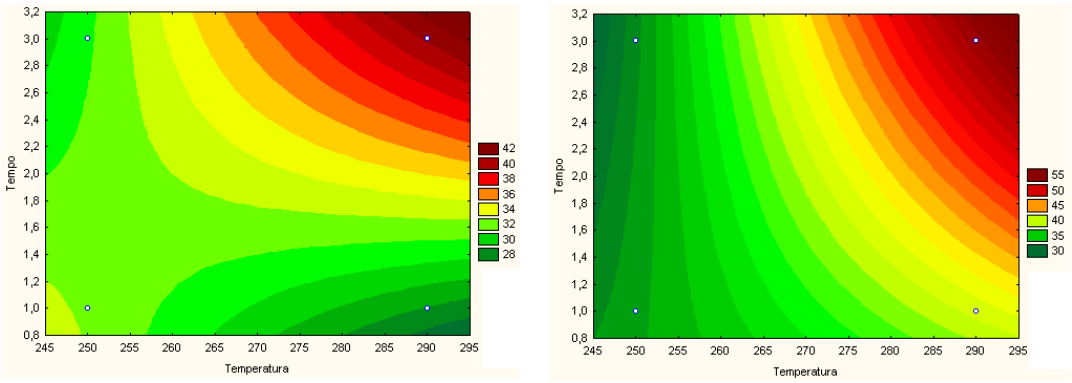
Gráfico 4.13- Superfície de resposta do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do SB, utilizando como catalisador Ni suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t.



C1 suporte Si



C5 suporte Si



C1 suporte Al C5 suporte Al

Gráfico 4.14- Superfície de nível do Ac. Esteárico na hidrólise e hidrogenação simultânea do SB, utilizando como catalisador Pd suportado em Silica e Alumina. Interação T Vs t.

Considerando os resultados da ANOVA e as Superfícies de Resposta das reações com ambas as matérias primas pode-se concluir que:

- Ao utilizar catalisador de níquel, as condições operacionais que maximizam o teor de ácido esteárico, e por tanto a hidrogenação in-situ são: alta temperatura (290ºC), menor tempo de reação utilizado (1 hora), concentração máxima de catalisador (25%) e o Al_2O_3 como tipo de suporte catalítico.
- Ao utilizar catalisador de paládio, as condições operacionais que maximizam o teor de ácido esteárico são: alta temperatura (290ºC), maior tempo de reação utilizado (3 horas), concentração máxima de catalisador (5%) e o Al_2O_3 como tipo de suporte catalítico.

São estas as condições que serão utilizadas no estudo cinético e de seletividade que serão realizados na próxima seção. É oportuno assinalar que o comportamento obtido no processo de hidrogenação do OS e SB, utilizando catalisadores de níquel e paládio, demonstram a versatilidade destes catalisadores para obter indistintamente um produto u outro dependendo do interesse específico. Assim, produtos mais hidrogenados e ricos em ácido esteárico podem ser obtidos com maior facilidade com catalisadores de níquel suportado em Alumina e temperatura de 290ºC. No

entanto, se o interesse fosse obter um balanço entre os ácidos esteárico e oléico poderia utilizar-se o mesmo catalisador, mas a 250ºC. Caso o interesse fosse sintetizar um produto rico em ácido oléico, o catalisador de paládio suportado em Alumina seria a melhor opção, sobretudo a 290ºC.

4.3 CINETICA DA HIDRÓLISE CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA E SEBO BOVINO

O estudo cinético das reações de hidrólise e hidrogenação simultânea de OS e SB, utilizando catalisadores de $25NiAl_2O_3$ e $5PdAl_2O_3$, foi realizado mediante aplicação das condições operacionais que otimizaram a conversão a esteárico no planejamento de experimentos Seção 4.2: razão óleo:água de 1:1, 3% de catalisador, 290°C de temperatura, 500 rpm de velocidade de agitação e tempos de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180min. Os produtos igualmente foram monitoriados conforme foi descrito na Seção 3.4 e 3.5. Os resultados estão dispostos para o OS e SB com catalisador $25NiAl_2O_3$ nas Tabelas 4.18 e 4.19 e nas Tabelas 4.20 e 4.21 com catalisador de $5PdAl_2O_3$. As curvas de avanço das reações para cada matéria prima e catalisador se mostram no Gráfico 4.15.

Tabela 4.18**-** Resultados experimentais do estudo cinético com OS catalisador $25NiAl_2O_3$

AC. GRAXOS, (%)	***5 min***	***10 min***	***15 min***	***30 min***	***60 min***	***120 min***	***180 min***
Mirístico	0,18	0,16	0,16	0,27	**0,24**	0,25	0,50
Palmítico	13,01	12,00	13,20	14,04	**12,25**	11,46	17,35
Esteárico	49,90	62,81	72,43	75,35	**86,87**	87,13	79,37
Oléico	24,00	15,41	14,21	10,35	**0,63**	1,16	2,78
Linoléico	0,00	0,00	0,00	0,00	**0,00**	0,00	0,00
Linolênico	0,00	0,00	0,00	0,00	**0,00**	0,00	0,00
Glicerol Enzimático, (%)	7,32	5,67	4,38	2,14	**0,0**	0,0	0,0
Índice de Iodo, mgI_2/g	46,56	34,77	29,36	17,53	**11,04**	11,04	11,04
Acidez, (%)	85,57	82,66	85,88	83,95	**82,89**	84,17	85,38

Tabela 4.19**-** Resultados experimentais do estudo cinético com SB catalisador $25NiAl_2O_3$

AC. GRAXOS, (%)	***5 min***	***10 min***	***15 min***	***30 min***	***60 min***	***120 min***	***180 min***
Mirístico	3,93	4,02	4,14	4,34	**4,23**	4,11	4,18
Palmítico	29,81	30,92	30,91	31,53	**30,26**	30,30	30,66
Esteárico	31,30	34,64	50,76	53,06	**65,44**	65,23	64,83
Oléico	34,95	30,41	14,19	11,06	**0,06**	0,36	0,34
Linoléico	0,00	0,00	0,00	0,00	**0,00**	0,00	0,00
Glicerol Enzimático, (%)	0,90	0,88	0,86	0,84	**0,83**	0,83	0,83
Índice de Iodo, mgI_2/g	40,36	29,2	27,37	25,64	**18,7**	18,7	18,7
Acidez, (%)	78,68	77,50	75,68	74,50	**74,64**	78,40	78,21

Tabela 4.20**-** Resultados experimentais do estudo cinético com OS catalisador $5PdAl_2O_3$

AC. GRAXOS, (%)	***5 min***	***10 min***	***15 min***	***30 min***	***60 min***	***120 min***	***180 min***
Mirístico	0,10	0,09	0,10	0,10	0,13	0,23	**0,22**
Palmítico	15,24	17,31	16,14	16,48	18,51	18,32	**24,97**
Esteárico	4,40	5,22	4,67	5,37	6,10	5,63	**7,18**
Oléico	42,99	47,92	40,46	42,58	50,78	51,70	**67,63**
Linoléico	34,18	26,56	35,03	32,16	21,81	20,82	**0,00**
Linolênico	3,09	2,90	3,60	3,30	2,66	3,30	**0,00**
Glicerol Enzimático, (%)	5,25	3,77	3,69	2,43	2,31	1,92	**1,53**
Índice de Iodo, mgI₂/g	113,11	107,42	105,66	97,4	95,65	92,78	**86,47**
Acidez, (%)	71,87	71,22	71,06	71,06	71,84	72,12	**75,8**

Tabela 4.21**-** Resultados experimentais do estudo cinético com SB catalisador $5PdAl_2O_3$

AC. GRAXOS, (%)	***5 min***	***10 min***	***15 min***	***30 min***	***60 min***	***120 min***	***180 min***
Mirístico	4,12	3,54	4,83	4,83	4,83	4,66	**3,87**
Palmítico	34,19	37,58	35,53	36,45	37,72	35,80	**36,29**
Esteárico	36,44	47,48	38,17	43,61	49,06	50,81	**52,61**
Oléico	24,26	10,54	20,54	14,39	8,39	8,73	**7,23**
Linoléico	1,00	0,86	0,93	0,72	0,00	0,00	**0,00**
Glicerol Enzimático, (%)	7,58	6,55	5,63	4,48	4,22	3,99	**3,32**
Índice de Iodo, mgI₂/g	35,49	28,22	27,05	25,86	22,68	24,03	**21,91**
Acidez, (%)	66,50	63,95	66,72	66,60	62,04	64,86	**75,53**

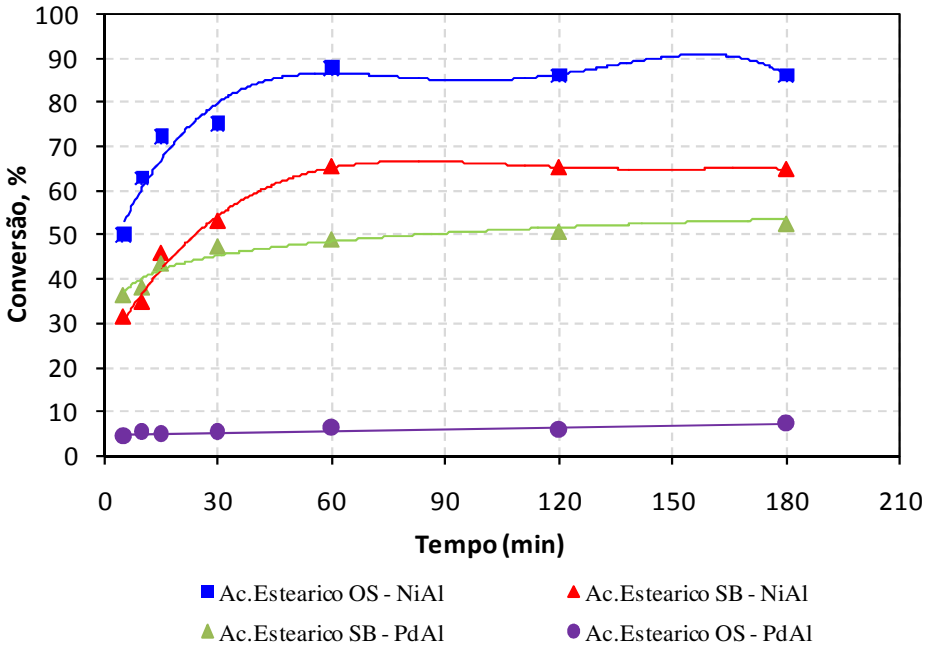


Gráfico 4.15- Curvas de avanço das reações de hidrólise e hidrogenação simultânea de OS e SB com catalisadores de Ni e Pd em Al_2O_3.

Como confirmam as tabelas e o gráfico anteriores, o comportamento da reação de hidrólise e hidrogenação simultânea utilizando catalisador de $NiAl_2O_3$ para OS e SB foram semelhante, atingindo maior conversão de ácido esteárico de 86,87% e 65,44%, respectivamente a 1h de reação, resultado fundamental em virtude de economizar energia e fazer qualquer processo viável. O índice de iodo quase nulo para as reações com OS e SB, indica que ocorreu hidrogenação total assim como os valores de glicerol enzimático obtidos de 0,0 e 0,83% respectivamente. É conhecido que na hidrólise de óleos e gorduras níveis superiores de hidrogenação são alcançados em menor tempo quando maiores quantidades de catalisador são utilizados (JONES, et al., 1958).

Como foi demonstrado durante os experimentos do planejamento de experimentos, as mudanças no perfil de ácidos graxos é devido à hidrogenação das duplas ligações dos ácidos graxos produzidos. A reforma catalítica de glicerol formado durante a hidrólise permitiu a geração in situ de hidrogênio, que é atraído e reage rapidamente com as ligações duplas. Geralmente, esta é

uma hidrogenação parcial, onde se preservam algumas duplas ligações da molécula que podem formar isômeros, mudando de cis para trans. A proporção de ácidos graxos trans deve ser maior, devido a ser a configuração mais estável.

JUNG & HA (1999), estudaram a hidrogenação seletiva do óleo de soja, definindo que primeiro, a hidrogenação de linoléico produz um dieno conjugado, seguido pela formação de isômeros posicionais e geométricos do ácido oléico e, finalmente o esteárico. Estudos da cinética da hidrogenação dos ácidos mostram que a taxa de hidrogenação do ácido linoléico é maior que a de ácido oléico e de ácido esteárico ANDREAS et. al., (2009); DIJKSTRA, (2000); ŠMIDOVNIK et. al., (1993); FERNÁNDEZ et. al., (2007).

Observa-se nos gráficos que a variante com maior rendimento na hidrogenação in-situ foi a de OS catalisada com $NiAl_2O_3$, seguida pela hidrólise de sebo utilizando o mesmo catalisador. Um aspecto interessante é observado nestas duas reações, ambas atingem com uma 1 hora a conversão máxima de ácido esteárico, a qual diminuiu levemente com o avanço da reação até 3 horas. Similares resultados foram obtidos pelo MOQUIN & TEMELLI (2008), ao estudar a cinética da hidrólise supercrítica do óleo de canola, dado que a concentração do produto atingiu um máximo a 1h, e depois diminui progressivamente à medida que a concentração de triglicerídeos torna-se esgotado.

No caso do estudo cinético com catalisador de $PdAl_2O_3$ quando se analisa o comportamento para ambas as matérias primas é similar atingindo maior conversão de ácido esteárico às 3h de reação, sendo para o SB maior a conversão a esteárico que no OS, conferindo os resultados com o estudo experimental estatístico. No entanto os resultados com o OS não sejam os melhores em términos de conversão de ácido esteárico pode observar-se que com este catalisador surge uma alternativa para a obtenção de ácido oléico, nas mesmas condições, segundo fosse o interesse, alcançando valor de conversão de 67,63% parecido com um óleo de oliva (55 – 83%)

(CHEMICAL CHARACTERISTIC/THE OLIVE OIL SOURCE, 2011), abrindo novo horizonte dependendo da valorização no mercado.

Os resultados obtidos evidenciam que o catalisador utilizado é um fator de grande influência nos rendimento da reação, o que está relacionado diretamente com a variação da bifuncionalidade catalítica. Os catalisadores bifuncionais, como os que estamos utilizando nestas reações, apresentam dois tipos de sítios ativos: sítios ácidos e metálicos. Geralmente eles consistem de um metal de transição d (Níquel ou Páladio) em suporte ácido (Alumina). Esses catalisadores têm sido preferencialmente utilizados, em detrimento dos catalisadores sólidos puramente ácidos em função do balanço favorável entre a eficiência e o custo. Em geral, a atividade e seletividade destes catalisadores bifuncionais dependem das propriedades ácidas, do sistema de poros do suporte, como também do poder desidrogenante do metal. A seguir e com o objetivo de avaliar a ação destes catalisadores bifuncionales serão determinadas as constantes cinéticas e a influencia sobre a seletividade à hidrogenação dos ácidos graxos insaturados formados durante a hidrólise.

- **Determinação das constantes cinéticas.**

Para o desenvolvimento dos modelos cinéticos $t = f(X_A)$ que possibilitem a determinação do mecanismo de reação e da etapa controladora, a reação de hidrólise catalítica do OS e SB, foi descrita da seguinte forma:

$$A + B \Rightarrow R + S$$

onde A, B, R e S correspondem, respectivamente, ao óleo/sebo, à água, ao ácido graxo e ao glicerol.

Seis modelos cinéticos foram obtidos a partir da Equação 3.12 (Seção 3.7.1), estes modelos foram:

- Modelo 1: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: Eley Rideal, etapa controladora: reação química.
- Modelo 2: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: Eley Rideal, etapa controladora: adsorção dos reagentes.
- Modelo 3: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: Eley Rideal, etapa controladora: dessorção dos produtos.
- Modelo 4: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: LHHW, etapa controladora: reação química.
- Modelo 5: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: LHHW, etapa controladora: adsorção dos reagentes.
- Modelo 6: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: LHHW, etapa controladora: dessorção dos produtos.

A metodologia aplicada para definir os modelos cinéticos foi a utilizada por TAPANES et.al., (2008). A seguir será detalhado o procedimento utilizado e os resultados obtidos:

Substituição na Equação 3.12 dos termos cinético, potencial e de adsorção, obtidos das Tabelas 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 segundo as condições assumidas em cada modelo.

Mediante as simplificações correspondentes, considerando que não existem produtos no início da reação, ou seja, que $C_{R0} = C_{S0} = 0$, e conhecendo que para um reator em batelada se cumpre que: $(-r_A) = C_{Ao} *(dXa/dt)$, se obtém para cada modelo a equação de taxa de reação como função da conversão. Estas equações resultaram semelhantes para todos os modelos, podendo-se escrever como:

$$(dXa/dt) = \frac{k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2}{k_4 + k_5 X_A + k_6 X_A^2} \qquad \text{(Equação 4.2)}$$

Nesta Equação, $\mathbf{k_1, k_2, k_3, k_4, k_5}$ **e** $\mathbf{k_6}$ são funções da constante de equilíbrio, das constantes de reação de cada componente e das concentrações iniciais de A e B (C_{Ao} e C_{Bo}). A Equação 4.2 foi

obtida matematicamente para todos os modelos assumidos, variando apenas as constantes k_1 até k_6, como se mostra na Tabela 4.22.

Tabela 4.22- Equações das constantes k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 e k_6 para cada modelo assumido.

Etapa controladora	Mecanismo de Eley Rideal	Mecanismo LHHW
Reação Química	Modelo 1: $k_1 = k\ K_B\ C_{Bo}$ $k_2 = -\ k\ K_B\ (C_{Ao} + C_{Bo})$ $k_3 = k\ K_B\ C_{Ao}\ (1\text{-}1/K)$ $k_4 = (1+K_BC_{Bo})^2$ $k_5 = 2C_{Ao}\ (1+K_BC_{Bo})\ (K_R+K_S-K_B)$ $k_6 = C_{Ao}^2\ (K_R+K_S-K_B)^2$	Modelo 4: $k_1 = k_B\ K_A\ K_B\ C_{Bo}$ $k_2 = -\ k\ K_A\ K_B\ (C_{Ao} + C_{Bo})$ $k_3 = k\ K_A\ K_B\ C_{Ao}\ (1\text{-}1/K)$ $k_4 = (1+ K_AC_{Ao} +K_BC_{Bo})^2$ $k_5 = 2C_{Ao}\ (1+ K_AC_{Ao} +K_BC_{Bo})\ (K_R + K_S -K_A-K_B)$ $k_6 = C_{Ao}^2\ (K_R + K_S + K_A+ K_B)^2$
Adsorção de B	Modelo 2: $k_1 = k_B\ K\ C_{Bo}$ $k_2 = -\ k_B\ (C_{Ao} + C_{Bo})$ $k_3 = k_B\ C_{Ao}\ (K\text{-}1)$ $k_4 = K$ $k_5 = K(K_RC_{Ao} +K_SC_{Ao} -1\ )$ $k_6 = C_{Ao}(K_B - KK_R - KK_S)$	Modelo 5: $k_1 = k_B\ K\ C_{Bo}$ $k_2 = -\ k_B\ K\ (C_{Ao} + C_{Bo})$ $k_3 = k_B\ C_{Ao}\ (K\text{-}1)$ $k_4 = K\ C_{Ao}\ (1+K_AC_{Ao})$ $k_5 = KC_{Ao}\ (K_RC_{Ao}+K_SC_{Ao}-K\ -2K_AC_{Ao})$ $k_6 = C_{Ao}^2\ (K_B + KK_A - KK_R - KK_S)$
Dessorção de S	Modelo 3: $k_1 = k_S\ K\ C_{Bo}$ $k_2 = -\ k_S\ (C_{Ao} + C_{Bo})$ $k_3 = k_S\ C_{Ao}\ (K\text{-}1)$ $k_4 = K\ K_S\ C_{Bo}$ $k_5 = 1+ K_BC_{Bo} - KK_S\ (C_{Ao} + C_{Bo})$ $k_6 = C_{Ao}\ (KK_S\ -K_B)$	Modelo 6: $k_1 = k_S\ K\ C_{Bo}$ $k_2 = -\ k_S\ K\ (C_{Ao} + C_{Bo})$ $k_3 = k_S\ C_{Ao}\ (K\text{-}1)$ $k_4 = K\ K_S\ C_{Ao}\ C_{Bo}$ $k_5 = C_{Ao}\ (1+ K_AC_{Ao} + K_BC_{Bo} - KK_S\ (C_{Ao} + C_{Bo}))$ $k_6 = C_{Ao}^2\ (K_R\ KK_S - K_A - K_B)$

*Para reação com óleo de soja $C_{Ao} = 0{,}52$ e $C_{Bo} = 27{,}5$
com sebo bovino $C_{Ao} = 0{,}52$ e $C_{Bo} = 27{,}5$

Para determinar as constantes cinéticas, a Equação 4.2 foi rearranjada da seguinte forma:

$$dt = \frac{k_4 + k_5 X_A + k_6 X_A^2}{k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2}\ dXa \qquad \text{(Equação 4.3)}$$

Integrando-se analiticamente a Equação 4.3, utilizando-se o software Maple, foi encontrada a seguinte expressão:

$$t = \frac{2\ k_6\ k_1}{k_3} X_A + \frac{k_5 - k_6\ k_2 / k_3}{2\ k_3} * \log (k_1 + k_2X_A + k_3X_A^2) + \frac{2k_6k_1/k_3 - k_2k_5/k_3 + k_2^2k_6/k_3^2}{\sqrt{4k_1k_3\text{-}k_2}} * \arctan \left[\frac{k_2+2k_3X_A}{\sqrt{4k_1k_3\text{-}k_2^2}} \right]$$

(Equação 4.4)

Substituindo as expressões das constates k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 e k_6 (Tabela 4.22) na Equação 4.4 foram obtidas as seis equações cinéticas. Mediante estas equações cinéticas e os resultados experimentais de t vs X_A das Tabelas 4.18 e 4.19 para $NiAl_2O_3$ e Tabelas 4.20 e 4.21 para $PdAl_2O_3$, utilizando o módulo de regressão não-linear do software Statistica 7.0, foram determinadas as constantes cinéticas de cada modelo. As constantes de velocidade k são apresentadas na Tabela 4.23.

È necessário ressaltar que para a análise de adequabilidade dos modelos avaliados foi considerado, primeiramente, o realismo físico dos parâmetros estimados pela regressão não-linear. Isto implica dizer que modelos nos quais foram obtidos valores negativos para os parâmetros k, k_B, k_R, K_A, K_B, K_C e K_D são descartados, a menos que o próprio modelo considerasse insignificante o parâmetro negativo. A partir desta designação, algorítmos de convergência disponíveis no software Statistica foram testados para um mesmo modelo, dos quais o Hooke-Jeeves e Quase-Newton foram os que melhor conseguiram minimizar os valores de Loss Function (LF), que é a diferença ao quadrado entre os valores do tempo de reação experimental e os calculados. Esta propriedade estatística possibilita o programa buscar valores para os parâmetros a serem estimados até encontrar os melhores valores para os mesmos, ou seja, os que apresentam menor mínimo quadrado (LF).

Tabela 4.23- Resultados do estudo cinético da hidrólise do OS e do SB. Constante de velocidade k, mol/ gcat min

Etapa controladora	*Amostra*	*LHHW*		*Eley Rideal*	
		k	R^2 (%)	k	R^2 (%)
Reação Química (k =k)	OS Ni/Al	1,334	39,52	6,334	39,25
	OS Pd/Al	0,0011	36,0	0,073	78,12
	SB Ni/Al	1,240	36,0	0,941	69,46
	SB Pd/Al	1,232	36,0	0,491	77,87
Adsorção do reagente ($k = k_B$)	OS Ni/Al	0,071	79,07	0,0011	39,25
	OS Pd/Al	0,0127	79,07	0,0372	77,00
	SB Ni/Al	0,4713	79,07	0,0480	69,46
	SB Pd/Al	0,0053	79,07	0,0039	77,87
Dessorção do produto ($k = k_R$)	OS Ni/Al	4,4553	77,87	0,1403	39,52
	OS Pd/Al	0,3629	77,87	0,0127	79,07
	SB Ni/Al	0,2702	77,87	0,0801	69,46
	SB Pd/Al	0,2318	77,87	0,1116	62,90

Mediante os Gráficos 4.17 e 4.18 que mostram os resultados obtidos na Tabela 4.23, pode-se relacionar os resultados cinéticos com os rendimentos obtidos experimentalmente.

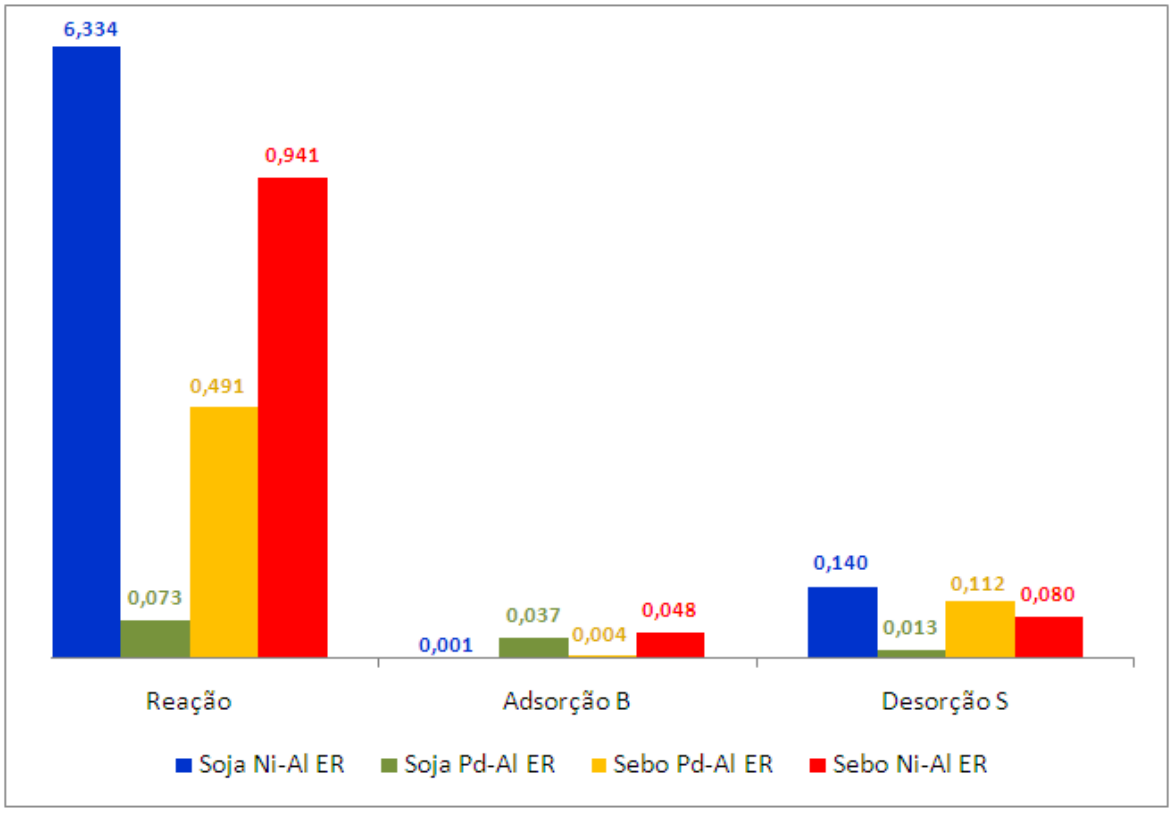


Gráfico 4.17- Constantes cineticas da reação modelada pelo mecanismo de Eley Rideal (ER)

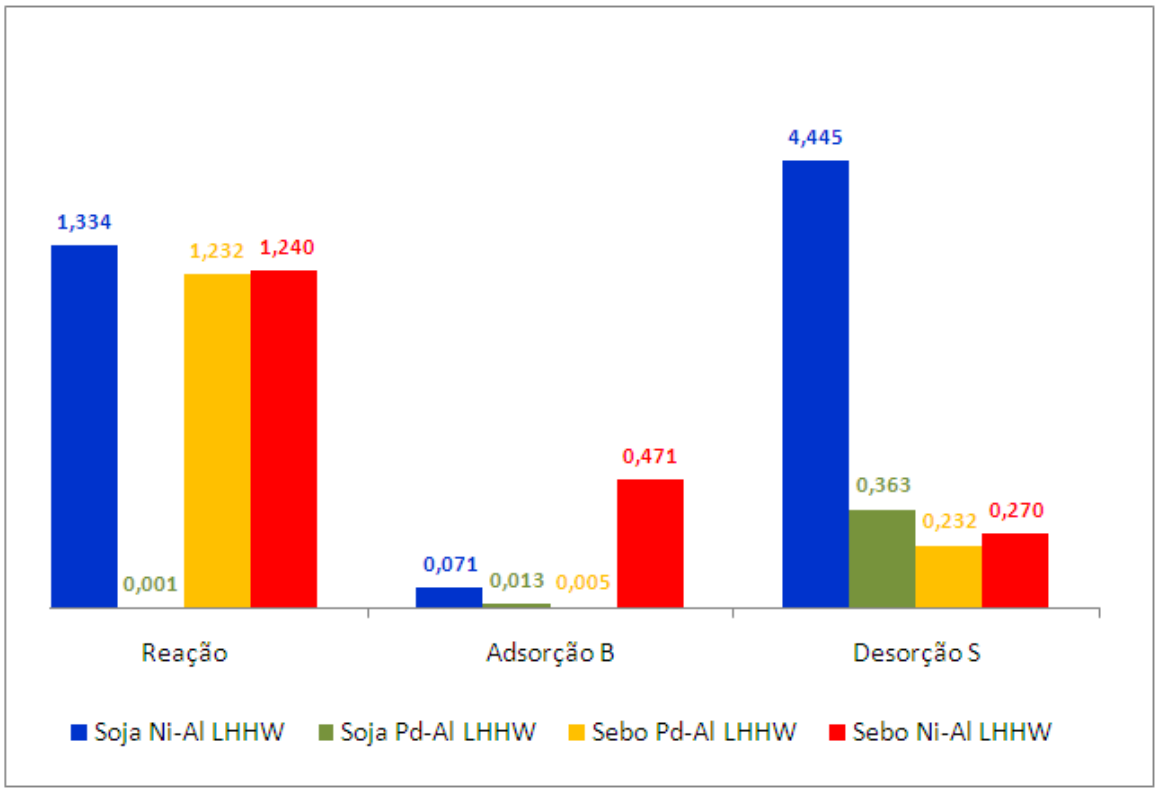


Gráfico 4.18- Constantes cineticas da reação modelada pelo mecanismo de LHHW

Um aumento da constante cinética *k* indica maior velocidade de reação e conseqüentemente maior conversão no tempo de reação de 1, 2 ou 3 horas. Baseados nesta relação podem ser definidos os modelos de melhor ajuste.

Como foi mostrado no Gráfico 4.15 a conversão a ácido esteárico é maior na reação SO-$NiAl_2O_3$, seguida pelas reações SB-$NiAl_2O_3$, SB-$PdAl_2O_3$ e finalmente a de menor rendimento a de SO-$PdAl_2O_3$. Ao correlacionar os valores das constantes cinéticas (Gráficos 4.17 e 4.18) com a conversão final (Gráfico 4.15), pode-se expor que existem 2 modelos cinéticos que possuiem bom ajuste, estes são:

- Modelo 4: Mecanismo LHHW, controlando reação química

- Modelo 1: Mecanismo ER, controlando reação química

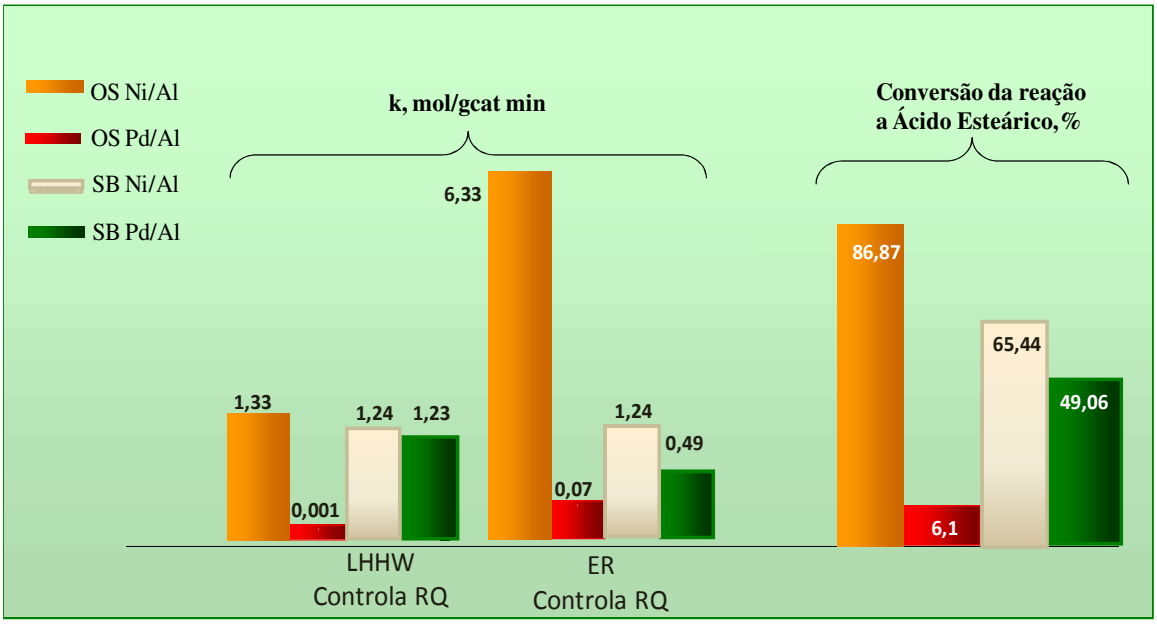


Gráfico 4.19- Correlação entre as constantes cinéticas k dos modelos 4 e 1 e as converções da hidrólise do OS e SB com diferentes catalisadores.

Como se pode observar no Gráfico 4.19, ambos modelos tem uma tendência análoga com os resultados experimentais obtidos, podendo-se concluir num primeiro análise que a *Reação Química* é a etapa controladora.

Estudos sobre a cinetica da hidrólise heterogenea dos triglicerideos não foram encontrados, as pesquisas realizadas sobre hidrólise homogenea apontam à ocorrencia da reação na fase oleosa e não na interfase água-óleo, sendo as etapas de transferencia dos reagentes e produtos não significativas quando são comparadas com a reação quimica que é a etapa limitante.

PATIL e colaboradores (1988) propusiram um modelo da hidrólise térmica de vários óleos vegetais e do sebo demonstrando que a transferência de massa do glicerol e da água através das fases é mais rápida do que a propria reação.

Similar foi o resultado obtido por HARTMAN (1951) no estudo cinético do processo Twitchell[1] a reação foi de primeira ordem e a converssão dos triglicerideos ocorreu na fase do óleo.

De acordo com LASCARAY, L. (1949 e 1952); MINAMI (2006); ACKELSBERG (1958) a hidrólise é principalmente uma reação homogénea ocorrendo na fase de óleo e apenas uma pequena porção da reacção tem lugar na interface óleo e água durante o período de indução. Mais recentemente KING et. al., (1999) realizaram a reação de hidrólise contínua a 300°C em uma célula de vista e relataram que o triglicerídeo se movia lentamente como uma esfera tipo "sólido branco" que foi inicialmente formado e, em seguida, dissolvido na medida que viajava no meio celular. Esta observação combina com o estudo realizado por ACKELSBERG (1958) que define *que uma emulsão é formada nas fases iniciais, mas desaparece à medida que os ácidos graxos livres (AGL), são formados na fase de óleo.* Embora estes relatórios são claramente não conclusivos, eles sugerem que a hidrólise ocorre na fase liquida num sistema dinâmico, onde as propriedades físicas estão mudando constantemente, por tanto podemos supor que ocorre o mecanismo de Eley Rideal, sendo o modelo 1 o de melhor ajuste (Gráfico 4.20).

[1] *Processo de hidrólise comercial para co-produção de ácidos carboxílicos e glicerina que envolve a mistura de triglicéridos com água e petróleo-ácidos alquil benzeno sulfónico e destila com abertas steamfor 36-48 horas.*

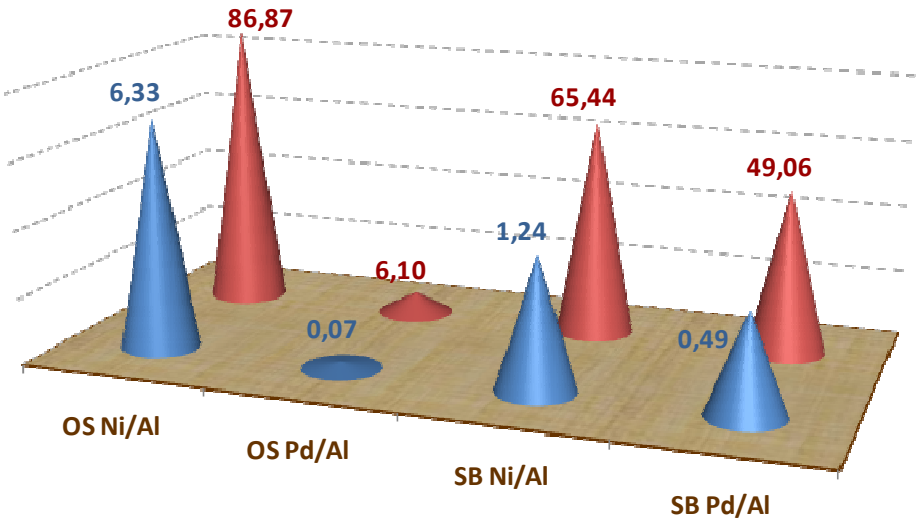


Grafico 4.20. Correlação entre as constantes cinéticas k do modelo 1 e as converções da hidrólise do OS e SB com diferentes catalisadores. (Constante Cinética k Conversão Xa)

A aplicação da modelagem molecular computacional para o estudo do mecanismo da reação avaliada nesta tese, permitiria definir se a reação ocorre na superficie ou na fase líquida.

- **Estudo de Seletividade**

A configuração geométrica e as características físico-químicas do catalisador determinam a seletividade da hidrogenação. Seletividade significa que o hidrogênio é adicionado primeiro aos ácidos graxos de maior grau de insaturação. Alta seletividade denota baixo nível de ácidos graxos poliinsaturados e alto nível de monoinsaturados. O produto seletivamente hidrogenado é mais resistente à oxidação, devido à hidrogenação preferencial de ácidos poli-insaturados.

Neste estudo, a seletividade pode ser definida como a conversão do ácido linoléico em ácido oléico, em comparação com a conversão do ácido linoléico em ácido esteárico.

$$\text{Acido linolênico} \xrightarrow{K_1} \text{Acido linolcico} \xrightarrow{K_2} \text{Ac olcico} \xrightarrow{K_3} \text{Ac. Estcárico}$$

K_1, K_2 e K_3 são constantes cinéticas.

Observa-se que na hidrólise do OS utilizando catalisador de $NiAl_2O_3$, o ácido linoléico foi hidrogenado totalmente, formando mais de 80% de ácido esteárico, este resultado demonstra a alta seletividade de hidrogenação. Resultados semelhantes, mas com menor grau de hidrogenação foram observados em outras reações estudadas.

Para corroborar quantitativamente esses resultados foram calculadas as seletividades de hidrogenação dos ácidos linoléico e linolênico nas reações:

As seletividades dos ácidos linoléico e linolênico foram estimadas a partir da razão de seletividade (SR). SR foi calculado utilizando o método ALLEN, (1978) proposto originalmente por ALBRIGHT, (1965).

A razão de seletividade linoléica (SR_I) é definida como K2/K3, onde K2 = 1 - Lo , K3 = S-So. Lo e So representan os teores de acidos linoleico e estearico na matéria prima original e S conteúdo de ácido esteárico na amostra hidrogenada. De forma similar a seletividade linolênica (SR_{II}) é calculado por SR_{II}=K1/K2, sendo K1 = 1- Lno, K2= O-Oo, Lno e Oo representam o teor de ácido linolênico e oléico reséctivamente na materia prima e Ln e O na amostra hidrogenada. Caso a SR tenha valor de zero significa que ocorreu hidrogenação total.

Os resultados para o OS e SB são relatados nas Tabelas 4.24 e 4.25, respectivamente.

Tabela 4.24- SR dos ácidos linolênico e linoléico durante a hidrólise - hidrogenação de OS, utilizando catalisador $25NiAl_2O_3$ e $5PdAl_2O_3$.

	$25NiAl_2O_3$		**$5PdAl_2O_3$**	
Tempo de reação (h):	1	3	1	3
Ácido Linoléico a Esteárico				
Lo	43,47	38,43	43,47	38,43
S	86,87	79,37	6,10	7,18
So	3,92	3,64	3,92	3,64
K2 = 1-Lo	56,53	61,57	56,53	61,57
K3 = S-So	82,96	75,73	2,19	3,54
SR_I =K2/K3	**0,68**	**0,81**	**25,83**	**17,37**
Ácido Linolénico a Oléico				
Lno	4,25	6,13	4,25	6,13
O	0,63	2,78	50,78	67,63
Oo	34,00	36,53	34,00	36,53
K_1 = 1-Lno	95,75	93,87	95,75	93,87
K_2 = O-Oo	-33,36	-33,75	16,78	31,09
SR_{II} =K1/K2	**-2,87**	**-2,78**	**5,71**	**3,02**

Tabela 4.25- SR do ácido linoléico durante a hidrólise - hidrogenação do SB, utilizando catalisador $25NiAl_2O_3$ e $5PdAl_2O_3$.

	$25NiAl_2O_3$		**$5PdAl_2O_3$**	
Tempo de reação (h):	1	3	1	3
Ácido Linoléico a Esteárico				
Lo	0,77	0,47	0,77	0,47
S	65,44	64,83	49,06	52,61
So	27,67	30,23	27,67	30,23
K2 = 1-Lo	99,23	99,53	99,23	99,53
K3 = S-So	37,77	34,59	21,39	22,37
SR_I =K2/K3	**2,63**	**2,88**	**4,64**	**4,45**

A composição dos ácidos graxos (Tabelas 4.18 - 4.21) e as razões de seletividade (Tabelas 4.24 e 4.25) mostram que o catalisador $25NiAl_2O_3$ tem uma alta seletividade para converter ácidos graxos insaturados em saturados, especificamente o ácido esteárico. Diferentemente o catalisador de $5PdAl_2O_3$ é mais seletivo ao ácido oléico, resultado que se confirmou durante o estudo cinético.

As razões de seletividade (SR) foram baixas, o que se pode presumir que a hidrogenação foi seletiva nas condições analisadas. A seletividade pode ser aumentada com a temperatura, ou com o incremento da pressão e da velocidade de agitação.

A seguir será analisada a influencia da temperatura na SR. As Tabelas 4.26 e 4.27 mostram os resultados de dois experimentos da hidrólise do OS e SB, utilizando catalisador $25NiAl_2O_3$, com tempo de reação de 3 h.

Tabela 4.26- Variação da SR com a temperatura da hidrólise do OS, catalisador $25NiAl_2O_3$, tempo de reação 3h.

Temperatura:	250°C		290°C	
Ácidos Graxos	S/Cat	25Ni/Al	S/Cat	25Ni/Al
Esteárico	3,44	50,48	3,64	79,37
Oléico	28,93	37,42	36,53	2,78
Linoléico	52,05	0,00	38,43	0,00
Linolênico	2,10	0,00	6,13	0,00
Ácido Linoléico a Esteárico				
Lo		52,05		38,43
S		50,48		79,37
So		3,44		3,64
K2 = 1-Lo		47,95		61,57
K3 = S-So		47,04		75,73
SR_I =K2/K3		**1,02**		**0,81**
Ácido Linolénico a Oléico				
Lno		2,10		6,13
O		37,42		2,78
Oo		28,93		36,53
K_1 = 1-Lno		97,90		93,87
K_2 = O-Oo		8,49		-33,75
SR_{II} =K1/K2		**11,53**		**-2,78**

Tabela 4.27- Variação da SR com a temperatura da hidrólise do SB, catalisador $25NiAl_2O_3$, tempo de reação 3h.

Temperatura:	250°C		290°C	
Ácidos Graxos	S/Cat	25% Ni/Al	S/Cat	25% Ni/Al
Esteárico	26,25	31,37	30,23	64,83
Oléico	37,15	35,02	31,83	0,34
Linoléico	0,69	0,00	0,47	0,00
Ácido Linoléico a Esteárico				
Lo		0,69		0,47
S		31,37		64,83
So		26,25		30,23
K2 = 1-Lo		99,31		99,53
K3 = S-So		5,12		34,59
SR_I =K2/K3		**19,41**		**2,88**

Nas Tabelas 4.26 e 4.27 observam-se que as reações com OS possuem maior seletividade para a hidrogenação a ácido esteárico que as reações com SB. Os resultados demonstraram que a temperatura é um fator de significativa influencia sob a seletividade. O aumento de um delta de temperatura de 40°C na reação do OS, utilizando catalisador $25NiAl_2O_3$, aumenta a seletividade à hidrogenação de ácido linolênico a oléico em 75% e do linoléico a esteárico em 20%, ocorrendo uma redução da SR de 75% e 20% respectivamente. Similar resultado foi observado com o SB, com uma redução da SR de 85%.

Os resultados de alta seletividade na hidrogenação do ácido linoléico e linolênico foram observados apenas em reações catalisadas por $25NiAl_2O_3$, sabe-se que os catalisadores comerciais de níquel são limitados no referentes à seletividade com o ácido linoléico MOULTON, (1971); MANOJ, (2006).

CAPITULO 5. CONCLUSÕES

Na execução deste trabalho foi avaliada a reação de hidrólise e hidrogenação simultânea de óleo de soja e sebo bovino – efeito do metal suportado, para obtenção de ácidos graxos saturados fundamentalmente conversão à ácido esteárico. Os procedimentos para o estudo do processo estiveram baseados na escolha do suporte apropriado, a fim de melhorar a dispersão da fase ativa, promover uma interação efetiva metal-suporte e reter as propriedades únicas dos metais impregnados, na síntese de catalisadores heterogêneos a diferentes concentrações de níquel e paládio para avaliar em reações de hidrólise catalítica. O estudo do processo foi apoiado em métodos experimentais, analise estatística e cinética da reação.
Ao final do trabalho, as seguintes conclusões merecem ser ressaltadas:

Caracterização dos catalisadores por suas propriedades texturais e estruturais.

- Na presente tese foram sintetizados catalisadores de níquel e paládio suportados em alumina e sílica pela metodologia de impregnação úmida, com concentrações de 5 e 25% de óxido de níquel (NiO) e 1 e 5% de óxido de paládio (PdO). A análise de Fluorescência de raios-X mostrou que o método de síntese foi eficiente em produzir catalisadores com as concentrações desejadas.

- A análise de fisissorção de N_2 dos catalisadores revelou que a metodologia de preparo possui influência sobre as propriedades texturais dos catalisadores. Os catalisadores sintetizados, apresentaram área BET inferiores à área do respectivo suporte. Para a γ-alumina de 188,44(m^2/g) e para o sílica 195(m^2/g) devido ao bloqueio parcial dos poros dos suportes pelas partículas de níquel e paládio. Os resultados de fisissorção de N_2 mostraram ainda que as amostras são mesoporosas (diâmetro médio do poro de 20 a 500 Å). Os catalisadores de Ni e Pd suportados em Al_2O_3 apresentaram maiores semelhanças com as isotermas do tipo IV com histerese do tipo H1 e os catalisadores de Ni e Pd suportados em SiO_2 mostram similaridade com as isotermas do tipo IV com histerese do tipo H3.

- Os difratogramas dos catalisadores de $NiAl_2O_3$ apresentam duas fases cristalinas, uma com ficha (JCPDS 49-0063) referente á γ-alumina com estrutura amorfa e picos de difração em 2θ= 37º, 45,8º e 66,8º e outra com pequenos picos nas posições 2θ= 37º, 43,7º, 62,8º, 75,5º e 79,5º

associados com a presença do NiO segundo a ficha cristalográfica (JCPDS 47-1049). No caso do catalisador de 5%$NiAl_2O_3$ a fase NiO possui picos menos visíveis, atribuído à baixa concentração deste metal no catalisador. No caso dos difratogramas dos catalisadores de $NiSiO_2$ evidenciam uma banda larga em $2\theta=22^o$ atribuída a SiO_2 amorfa e picos alargados nas posições $2\theta= 37^o$, $43,7^o$, $62,8^o$, $75,5^o$ e $79,5^o$ associados com NiO (JCPDS 03-065-6920).

Na análise referente às amostras de $PdAl_2O_3$ os principais picos de difração se apresentaram em 37°, $45,8^o$ e $66,8^o$ o que caracteriza a fase da γ-alumina e é possível observar um pequeno pico difração $2\theta= 33,8^o$ correspondente a fase cristalográfica do PdO, outros picos de reflexão não puderam ser detectados devido à sobreposição dos picos da alumina. No caso do catalisador de 1%$PdAl_2O_3$ não foi observado pico relativo ao Pd, podendo ser atribuído este resultado à baixas concentrações deste metal. Já para as amostras de $PdSiO_2$ foram observados picos em $2\theta=29^o$, $33,5^o$, $41,7^o$, 45°, $54,5^o$, 60°, $60,5^o$, $68,8^o$ e 71° referente à espécie de PdO (JCPDS 00-043-1024) e uma banda larga observada em $2\theta\sim22^o$ atribuída a SiO_2 amorfa.

- Segundo os resultados obtidos na caracterização superficial, mediante XPS, com o objetivo de avaliar a composição, estado químico do Ni e Pd, natureza das espécies presentes na superfície dos sólidos, dependendo do tipo de suporte e catalisador sintetizado é possível concluir que: a) o protocolo de preparação permite uma boa dispersão superficial dos óxidos de metais de transição, inclusive com cargas próximas à capacidade de dispersão dos suportes usados. b) se estabelece que, o tipo de metal/suporte condiciona a produtividade e/ou seletividade do processo através da interação pela incorporação dos elementos de transição que provocam mudança no entorno químico.

- Dos resultados de *TEM* foi possível concluir que os catalisadores sintetizados, apresentam estrutura amorfa no caso do sílica e monocristalina para a alumina. Aparentemente a morfologia apresentada, unida às demais características superficiais e estruturais dos suportes, influenciam na distribuição e no tamanho das partículas de Pd e Ni; sendo os catalisadores $NiAl_2O_3$ e $PdAl_2O_3$ os que apresentaram tamanhos de partículas inferiores, para o Ni (5 e 6 nm) e para o Pd (2 e 10 nm), com uma distribuição homogênea. Contrariamente, os sistemas $NiSiO_2$ e $PdSiO_2$, apresentaram tamanhos de partículas de Ni e Pd superiores (20 e 30 nm) e (19 e 20 nm) respectivamente, com distribuição uniforme.

- Nas imagens SEM referidas aos catalisadores de Ni e Pd suportados em Al_2O_3, mostram formação de micropartículas de tamanho polidisperso em forma de bolas, associadas às características morfológicas do suporte. Na análise por EDS pode observar-se valores de concentração de Ni (29,73%) e Pd (5,29%) próximos às concentrações sintetizadas. As imagens de SEM, dos catalisadores de Ni e Pd suportados em SiO_2, mostram a formação de partículas grandes dispersas em forma de capas, associado à estrutura amorfa homogênea da sílica usada como suporte. A análise por EDS, observou-se concentrações de Ni (28,29%) e Pd (5,85%), relativamente próximos às concentrações sintetizadas associado ao caráter semi-analítico desta técnica.

Hidrólise catalítica e análise estatística, estudo cinético e de seletividade das reações com óleo de soja e sebo bovino.

- Através do planejamento experimental foi avaliada a reação de hidrólise catalítica do óleo de soja e sebo bovino, utilizando catalisadores heterogêneos: $NiAl_2O_3$, $PdAl_2O_3$, $NiSiO_2$ e $PdSiO_2$. Os resultados demonstram que a temperatura é a variável de maior influência na conversão de ácidos graxos insaturados a esteárico na reação, seguido da concentração de catalisador, tipo de suporte e tempo de reação.

- Em 100% das reações realizados com óleo de soja e sebo bovino nas 32 condições reacionais utilizadas foram obtidas conversões de ácidos graxos superiores a 85%. Ao comparar os resultados das reações de hidrólise com catalisador e sem catalisador nas mesmas condições, observou-se mudanças significativas no perfil dos ácidos graxos produzidos. Este efeito foi observado para ambas às matérias primas. A reforma catalítica do glicerol permitiu a geração in-situ de hidrogênio, que é atraído e reage rapidamente com as ligações duplas, transformando os ácidos insaturados (linolênico, linoléico e oléico) em ácido esteárico.

- Mediante a análise de variança e da superfície de resposta do planejamento experimental, pode-se concluir para ambas as matérias primas que:
    - ✓ para os catalisadores de níquel e paládio suportados em Al_2O_3 e SiO_2 a variação da concentração e da temperatura na hidrólise catalítica, não influem sobre o rendimento de ácido esteárico quando se utiliza como suporte o SiO_2, no entanto as reações com o

suporte de Al_2O_3 são favorecidas a altas temperaturas e concentração de catalisador logrando-se altos rendimentos de ácido esteárico.

✓ ao utilizar catalisador de níquel, as condições operacionais que maximizam o teor de ácido esteárico, e por tanto a hidrogenação in-situ são: alta temperatura (290ºC), menor tempo de reação utilizado (1h), concentração máxima de catalisador (25%) e a Al_2O_3 como tipo de suporte catalítico.

✓ ao utilizar catalisador de paládio, as condições operacionais que maximizam o teor de ácido esteárico são: alta temperatura (290ºC), maior tempo de reação (3h), concentração máxima de catalisador (5%) e a Al_2O_3 como tipo de suporte catalítico.

- Nas reações de hidrólise catalítica com o catalisador $NiAl_2O_3$ e óleo de soja a 290ºC (1h) e 250ºC (3h) o teor de ácido esteárico aumenta em 95,46% e 93,13% respectivamente. Este efeito é menor na hidrólise catalítica do sebo bovino representando um aumento de 57,71% e 16,31% respectivamente. A temperatura de 290ºC a hidrogenação dos ácidos graxos insaturados é praticamente completa para ambas as matérias primas, este resultado se corrobora com a análise do índice de iodo que diminuiu para o óleo de soja de 125,07 até 11,04 mgI_2/g e para o sebo bovino de 42,27 a 18,70 mgI_2/g e com os valores do análise de glicerol enzimático que diminuiu para o óleo de soja de 6,20% até 0,0 e para o sebo de 7,49% até 0,83%.

- Nas reações de hidrólise catalítica com o catalisador $PdAl_2O_3$ e sebo bovino a 290ºC (3h) e 250ºC (1h) o teor de ácido esteárico aumenta em 93,08% e 90,17% respectivamente. Este efeito é menor na hidrólise catalítica do óleo de soja representando um aumento de 49,33% e 16,55% respectivamente. A temperatura de 290^oC e o tempo de reação (3h) aumenta a hidrogenação dos ácidos graxos insaturados, conseguindo hidrogenação parcial. A analise do índice de iodo diminuiu para o sebo de 42,27 a 21,91 mgI_2/g e para o óleo de soja 123,82 até 86,47 mgI_2/g. O glicerol enzimático alcançou valores de 1,53% para o óleo de soja e 3,32% para o sebo bovino.

- A partir do planejamento de experimentos, para as reações com óleo de soja e sebo bovino, foram definidas as condições que maximizam a conversão a ácido esteárico: 3% de catalisador do tipo 25$NiAl_2O_3$ e 5$PdAl_2O_3$, razão mássica óleo/sebo:água de 1:1, temperatura da reação de 290°C e velocidade de agitação de 500 rpm.

- No estudo cinético foram determinados os parâmetros cinéticos das reações heterogêneas, que demonstraram uma tendência análoga com os resultados experimentais obtidos, os que nos induzem à suposição que a reação ocorre na fase líquida, cumprindo-se o mecanismo de Eley-Rideal, sendo a etapa controladora a reação química.

- Um aumento da constante cinética *k* indica maior velocidade de reação e conseqüentemente maior conversão no tempo de reação de 1, 2 ou 3 horas. A conversão a ácido esteárico é maior na reação SO-$NiAl_2O_3$, seguida pelas reações SB-$NiAl_2O_3$, SB-$PdAl_2O_3$ e finalmente a de menor rendimento a de SO-$PdAl_2O_3$.

- A utilização de catalisadores do tipo $NiAl_2O_3$ e $PdAl_2O_3$ que apresentam dois tipos de sítios ativos: sítios ácidos e metálicos, influencio no rendimento da reação e na seletividade a hidrogenação, sendo a interação eletrônica $NiAl_2O_3$ a que induz através de seu efeito sinérgico maior saturação à formação de ácido esteárico e $PdAl_2O_3$ maior saturação à formação de ácido oléico, na etapa de reforma do glicerol no processo de hidrólises e hidrogenação simultânea.

CAPITULO 6. SUGESTÕES

Fica como sugestão para novos trabalhos:

Avaliar a geração de hidrogênio e a sua relação com a cinética de hidrogenação dos ácidos graxos visando usos alternativos que valorizem o processo;

Estudar a modelagem molecular computacional do processo com intuito de esclarecer o mecanismo da reação avaliada pela interpretação dos cálculos teóricos;

A realização de um estudo da viabilidade econômica da utilização do processo de hidrólise e hidrogenação simultânea como parte de um sistema integral (biorrefinaria) nos processos convencionais de produção de biocombustíveis na industria oleoquimica;

Enfim, o processo de hidrólise e hidrogenação simultânea se trata de uma nova rota tecnológica e, por isso, trabalhos que enfoquem este tema ainda se encontram em fase inicial. Em decorrência disto, existem muitas possibilidades para o desenvolvimento de trabalhos que envolvam este tema.

CAPITULO 7. REFERÊNCIAS

ACKELSBERG, O.J., **Fat splitting**, Journal Am. Oil Chem. Soc. 35, p. 635–640, 1958.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.D.; HARYANTO, A., **Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts**, Renew Energy, V. 33, p. 1097 – 1100, 2008.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.D.; FILIP TO, S.D.; BRICA, R.M.; STEELE, P.H.; HARYANTO, A., **Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts**, Energy & Fuel, V. 22, p. 1220 – 1226, 2008.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.D.; HARYANTO, A., **Hydrogen production from glycerol**, Energy Conversion and management, 50, p.2600 – 2604, 2009.

AHN, I.Y.; KIM, W.J.; MOON, S.H., Appl.Catal. A: General, p. 308, 75, 2006.

ALVIM N. C., LEITE, B.A., FILADELPHO A. L., PENA S.B. **O mercado da carne bovina no Brasil.** Revista Científica Eletônica de medicina veterinária – ISSN: 1679-7353, Ano V, No.09, 2007.

ALBRIGHT, L.F. **Quantitative measure of selectivity of hydrogénation of triglycerides**. Journal of the American Oil Chemists'Society 42 (3), p. 250-253, 1965.

ALLEN, R.R., **Principles and catalysts for hydrogénation of fats and oils.** Journal of the. American Oil Chemists'Society 55 (11), p. 792-795, 1978.

ALLEN, R.R., **Hydrogenation.** In: SWERN, D. (Ed.) Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 4.ed. New York: Wiley-Interscience, V.2, p.1-95, 1982.

ALLEN, R.R., **Basic program for the determination of Sl and Sln.** J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, v.60, n.11, p.1896-1897, 1983.

ANDREAS BERNAS, JUKKA MYLLYOJA, TAPIO SALMI and DMITRY YU. MURZIN, **Kinetics of linoleic acid hydrogenation on Pd/C catalyst.** Applied Catalysis A: General, Volume 353, Issue 2, 1, p. 166-180, February 2009.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 42, de 24 de novembro de 2004.** ***Regulamento Técnico,*** **n.° 04/ 2004**. Brasília: Diário Oficial da União.

ARANDA, D.G.A., Blog biodieselbr, Revista BiodieselBR, data: 02/07/2009, **10 vantagens do biodiesel de sebo**. Disponível em: www.biodieselbr.com/blog/donato/, Acesso em Fevereiro 2012.

ARANDA, D.G.A., **diferença entre o H-Bio e o Biodiesel**, 2006. Disponível em: http://mbdobrasil.com.br/modules.php?name=News&new_topic=2, Acesso em Janeiro 2012.

ARANDA, D.G.A., **Lab Tecnologias Verdes, Greentec**. Escola de Química/UFRJ. Rio de Janeiro-BRASIL, Junho 2009. Disponível em: www.abeq.org.br/palestras/tema3/aranda.pdf. Acesso Fevereiro 2012.

ARANDA, D.G.A.; OCTAVIO A.C.A., **Processo catalítico para esterificação de ácidos graxos presentes na borra ácida de palma utilizando catalisadores sólidos ácidos**. UFRJ. Escola de Química (Rio de Janeiro). PI0301103-8, 29 abril 2003.

ARANDA, D.G.A.; OCTAVIO A.C.A., **Catalytic Process to the esterification of fatty acids present in the acid grounds of the palm using acid solid catalysts**. UFRJ. Escola de Química (Rio de Janeiro). WO2004096962, 11 novembro 2004.

AREÁN, C. O.; MENTRIT, M. P.; LÓPES, A. J. L.; PARRA, J. B., **High surface área nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method, Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, V. 180, p. 253 – 258, 2001.

BALAT, M.B., **A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel.** Energy Conversion and Management, V.49, p. 2727-2741, 2008.

BARBOZA, A.C.R.N.; CRUZ, C.V.M.S.; GRAZIANI, M.B.; LORENZETTI, M.C.F.; SABADINI, E., **Aquecimento em forno de microondas/desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais.** Química Nova, V.24, n.6, 2001.

BARBA JUNIOR, D. J.; WEINGAERTNER, W. L., **Desenvolvimento de tecnologia de fabricação de limas Hedstroem.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)– Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 120 f, 1997.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P., **Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India.** Renewable & Sustainable Energy Reviews, V. 9, p. 363-378, 2005.

BERZELIUS, J., **Jahres-Bericht uber Fortschritte der Physichen Wissenschaften**, V.15, Tubingen, 1836.

BATISTA, J. O. S. Oxidação total do metano sobre catalisadores de paládio, Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, 2003.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W., **Química de los alimentos**. 2da edição. Zaragoza: Acribia, p.75 – 131 e 153 – 154. 1985.

BECKMANN, H.J., **Hydrogenation practice.** J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, v.60, n.2, p.282-290, 1983.

BILYK, A.; BISTLINE, R.G.; HAAS, M.J.; FEAIRHELLER, S.H., **Lipasecatalyzed triglyceride hydrolysis in organic solvent**, Journal of the American Oil Chemists´ Society, V. 68, n. 5, p. 320 - 323, 1991.

BOURIAZOS, A.; et al Cattal. Letters, p.121-158. 2008

BOBBIO, P.A; BOBBIO, F.O., **Introdução á química dos aliementos**. 2da edição. Varela, São Paulo, 1995a.

BOND, G.C., **Heterogeneous Catalysis – Principles and Applications**, 2da edição, Oxford University Press, New York, 1987.

BOTTINO, N.R.; VANDENBU, G.A.; REISER, R., **Resistance of certain long chain polyunsaturated fatty acids of marine oils to pancreatic lipase hydrolysis Lipids**, V.2, n 6, p. 489 – 493, 1967.

BLUMENAU, **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Curso de Mestrado em Engenharia Ambiental, Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade Regional de Blumenau – FURB, p. 18-26, 2004.

BLYHOLDER, G., **Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide.** Journal of Physical Chemistry. 68: 2772, 1964.

BRAYNER, R.; CIUPARU, D.; CRUZ, G.M.; FIÉVET–VINCENT, F.; BOZON–VERDURAZ, F., **Preparation and characterization of high surface área niobia, ceria – niobia and ceria – zirconia**, Catalysis Today, V.57, p. 261 – 266, 2000.

BRIGGS, D., SEAH, M.P., **in: Practical Surface Anlalysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy**, 2nd Ed., Wiley, Chichester, 1990.

BRUICE, P.Y. Organic Chemistry, Oxford University Press, Washington, 2003.

CABRERA, M.I.; GRAU, R.J., J. Mol. Catal A: Chem., 260 – 269, 2006.

CAJAÍBA, J.; CALDEIRA, A.; MOTA, C.J.A., **Biogasolina: uma alternativa para o aproveitamento da glicerina.** apresentação, em "Power Point", Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. , Rio de Janeiro, 2005.

CALDEIRA, A.; MOTA, C.J.A., **Reações de conversão de glicerina a intermediários petroquímicos**. Apresentação, em "Power Point", Ministério de Ciência e Tecnologia, 2005.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C., **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**, E-papers, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

CANDEIA, R.A.; FREITAS, J.C.O.; CONCEIÇÃO, M.M.; SILVA, F.C.; SANTOS, L.M.G.; SOUZA, A.G., **Análise comparativa do biodiesel derivado do óleo de soja obtido com diferentes alcoois**. Biodiesel, 2005.

CARVALHO, L.G.; BRITTO, P.P.; MATOVANELLI, R.; CAMACHO, L.; ANTUNES, O.A.C.; ARANDA, D.G.A., **Esterificação do ácido graxo de palma via catálise heterogênea**. Anais do

13° Congresso Brasileiro de Catálise e 3° Congresso de Catálise do Mercosul. V. 4, p. 1 - 4. Uberlândia – Brasil, 2005.

CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J.C.; AGUIAR, C.L., **Modificação de óleos e gorduras por biotransformação**. Química Nova, V. 27, n. 1, p. 146 – 156, 2004.

CASSINELLI, W. H., ARAÚJO, J. C. S.; MARQUES, C. M. P., Caracterização de catalisadores de Pd/Al2O3 promovidos com La2O3. In: ENCONTRO REGIONAL DE CATÁLISE, Lorena/Cachoeira Paulista-SP, p.111-113, 2006.

CAMPANHOLA, C., **Novos Negócios e Desafios**, disponível em: http://www.embrapa.com.br, último acesso em janeiro de 2012.

CAMAN, P. C.; Trans Faraday Soc., 36,964, 1940.

CARVALHO, P. D.; CAMPOS, P. R. B.; NOFFS, M. D.; OLIVEIRA, J. G.; SHIMIZU, M. T.; SILVA, D. M., **Application of microbial lipases to concentrate polyunsaturated fatty acids**, Química Nova, V. 26, n.1, p. 75 – 80, 2003.

CARVALHO, M.S., Hidrogenação seletiva do biodiesel de Soja em sistema bifásico utilizando o liquido iônico BMI. BF4, Dissertação Mestrado no programa de pós-graudação do Instituto de Química da universidade de Brásilia, 2008.

CAMPESTRE, www.campestre.com.br/sebo_bovino.shtml, acessado em: Fevereiro de 2012.

CARREÑO, N.L.V.; VALENTINI, A.; MACIEL, A.P.; WEBER, I.T.; LEITE, E.R.; PROBST, L.F.D.; LONGO, E., **Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos**, Cerâmica, V. 48, p. 163 – 171, 2002.

COENEN, J.W.E. - **Modification of oils and fats.** In: MORTON, I., RHODES, D.N., eds. - The contribution of chemistry to food supplies. London: Butterworths, p.15-54, 1974.

COENEN, J.W.E. - **Hydrogenation of edible oils.** J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, v.53, n.6, p.382-389, 1976.

CORMA, A.S.; IBORRA, A.V., **Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals**, Chemical Reviews 107, p. 2411–2502, 2007.

Cotações diárias Janeiro-fevereiro 2012**.** Disponível em: **<**http://www.aboissa.com.br**/>.** Acesso em: fevereiro 2012.

C.D. WAGNER, W.M. RIGGSS, L.E. DAVIS, J.F. MOULDER, G.E. MUILENGBER, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp. Physical Electronics Division, 1979.

CHANG, C. C.; WAN, W.S., **China's motor fuels from tung oil**. In Chemical Abstracts 42: 1037h. Industrial Engineering Chemical, n. 39, p.1543-1548, 1947.

CHAN, YOO; SO-YOUNG J., JAE-YON L., CHI-YONG A., HEE-MOCK OH.; **Selection of microalgae for lipid production under high levels carbon dioxide**. Bioresource Technology 101, S71–S74p., 2010.

CHARY, K.V.R.; RAO, P.V.R.; RAO, V.V., **Catalytic functionalities of nickel supported on different polymorphs of alumina**, Catalysis Communications, V.9, p.886 – 893, 2008.

CHEN, I.; SHIUE, D-W., **Reduction of nickel – alumina catalysts**, Industrial & Engineering Chemistry, V.27, p. 429 – 434, 1988.

CHENARD, G.D.; ALMARALES A.A, PEREZ L; ARANDA D.G.A., **Hidroesterificación del aceite de Jatropha Curcas puro y mezclado com aceite Rícino para la producción de biodiesel**, 6º Congresso Brasileiro de plantas Oleaginosas, Óleos y Gorduras e Biodiesel. Monte Claros, 28 de Agosto 2009.

CHENARD, G.D.; ALMARALES A.A; ARANDA D.G.A.; OM N.T, **Estudo Preliminar da hidrólise e hidrogenação simultânea do Sebo bovino e óleo de soja**, 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - RBTB. Brasilia - DF, 9 e 10 novembro 2009.

CHENARD, G.D., **Hidrólise e Hidrogenação simultânea (Óleo de Soja e de Sebo bovino) – Efeito do metal suportado**, Exame de Qualificação no programa de pós-graudação em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2010.

CHENARD, G.D.; SALAZAR R.P.; OM N.T.; ARANDA D.G.A.; ALMARALES A.A., **Hydrolysis-Hydrogenation of soybean oil and tallow.** Natural Science, doi:10.4236/ns.2011.37074, Vol.3, No.7, p. 530-534, 2011.

CHEMICAL CHARACTERISTIC/THE OLIVE OIL SOURCE. 2011. http://www.oliveoilsource.com/page/chemical-characteristics.

CHOO, H. P; LIEW, K. Y.; LIU, H.; SENG, CH. E.; MAHMOOD, K.W.A.; BETTAHAR, M., **Activity and selectivity of noble metal colloids for the hydrogenation of polyunsaturated soybean oil**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J.W., **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p.133, 2000.

CHURCH, J.S.; CANT, N.W.; TRIMM, D.L. **Stabilisation of aluminas by rare earth and alkaline earth ions,** Applied Catalysis A: General, V. 101, p. 105 – 116, 1993.

CISOJA–HTTP://www.cisoja.com.br/index.php?p=apectos_botanicos. Acesso em: Janeiro/2012.

CLARCK, A., **The Chemisorptive Bond – Basic Concepts**, Academic Press, Nova York, 1974.

CLEMENTS, D. et al. **Biodiesel production technology**. NREL-National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-36244, 2004.

CRACIUN, R.; DANIELL, W. & KNOZINGER, H., **The effect of CeO_2 structure on the ctivity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming.** Applied Ctalysts A: General. 230: 153, 2002.

CZERNIK, S.; FRENCH, R.; FEIK C.; CHORNET E., **Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion process.** Ind Eng Chem 41:4209-15, 2002.

DALL'OGLIO, E.L.A; RIBEIRO, F.; VASCONCELOS, L.G.D e SOUSA JR.P.T. **Uso da Radiação de Microondas para a Produção de Biodiesel**. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Microondas06.pdf>. Acesso em: 2012.

DARIO, M., **Recuperação de glicerina oriunda do processo de produção de biodiesel – Um processo quimúrgico**, Monografia de graduação em química bacharelado. Universidade Federal de Mato Grosso. Mato Grosso – Brasil, 2006.

DATTA, A., **Evidence for Cluster Sites on Catalytic Alumina**, Journal of Physical Chemistry, V. 93, p. 7053 – 7054, 1989.

DAVDA, R. R.; SHABAKER, J.W.; HUBER, G.W.; CORTRIGHT, R.D.; DUMESIC, J.A.A., **review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous – phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts**. Applied Catalysis B: Environmetal. V. 56. p. 171 – 186, 2005.

DEGENS, E. D., **In: topics in current chemistry Inorganic Biochemistry**, Vol. 64, New York: Springer-Verlag, 1976.

DESCHLAR, U.; P. KLEINSCHMIT, P. PANSTER, **Angew**. **Chem**. Ind. Ed. Engl., 25, 236, 1986.

DIECKELMANN, G., HEINZ, H.J., **The basics of industrial oleochemistry. A comprehensive survey of selected technologies based on natural oils and fats.** 1ra edição. Mulheim/Ruhr, Germany: Peter Pomp Gmbh. p. 13 –37 e 177 – 180, 1988.

DIJKSTRA ALBERT J., **The kinetics of the catalytic-transfer hydrogenation of edible oils**. Journal of the American Oil Chemists' Society, Volume 77, Number 12, p. 1329-1331, 2000.

DUCA D., FRUSTERI F., PARMALIANA A., DEGANELLO G., Applied Catalysis. 146, p.269, 1996.

DUMESIC, J. A., CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R., **Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water**. Nature, V. 418, p. 964 – 967, 2002.

DUMESIC, J. A., SIMONETTI DA, KUNKES EL, **Gas-phase conversion of glycerol tosynthesis gas over carbon-supported platinum and platinum–rhenium catalysts.** J Catal, p.247:298–306, 2007.

DUNN, S., **Hydrogen futures: toward a sustainable energy system**, International Journal of Hydrogen Energy, V.27, p. 235 – 264, 2002.

DUPONT, J.; CONSORTI, C.S.; SUAREZ, P.A.Z.; de SOUZA, R.F., **Preparation of 1-butyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquids.** In: Organic Syntheses Louis S. Hegedus John Willey & Sons, Nova York, 79, 236, 2002.

DRAGUEZ DE HAULT, E., DEMOULIN, A., **Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty materials.** J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, v.61, n.2, p.195-200, 1984.

DYNE VAN, D.L.; BLASÉ, M.G.; CLEMENTS, L.D., **A strategy for returning agriculture and rural America to long-term full employment using biomass refineries. In: Janeck J (ed) Perspectives on new crops and new uses**. ASHS Press, Alexandria, Va., p. 114–123, 1999.

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Disponível em: <http://www.usfumigation.org/Chemical_Herbicides/Glyphosate/glyphosate.htm> Acesso em 19 de fevereiro 2012.

ELEY, D. D.; RIDEAL, E. K. Parahydrogen Conversion on Tungsten. **Nature**, v. 146, n. 40, p. 401-402, 1940.

ENCARNAÇÃO, A.P., **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação – uma avaliação econômica,** 161 f. Dissertação Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) — Escola de Química, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

FENNEMA, O. R., **Química de los alimentos.** 2da edição. Zaragoza: Editorial Acribia, p. 497 – 498, 1993.

FERNANDO S.; ADHIKARI S.; CHANDRAPAL CH.; MURALI N., **Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction,** Energy & Fuels, 2006.

FERNÁNDEZ, M.B.; TONETTO, G. M.; CRAPISTE, G. H.; DAMIANI D.E., **Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst**, Journal of Food Engineering, 2007.

FERNÁNDEZ MARÍA B., TONETTO GABRIELA M., CRAPISTE GUILLERMO and DAMIANI DANIEL E., **Kinetics of the Hydrogenation of Sunflower Oil over Alumina Supported Palladium Catalyst**. International Journal of Chemical Reactor Engineering: Vol. 5: A10, 2007.

FERNÁNDEZ MARÍA B., JHON F. SÁNCHEZ M., GABRIELA M. TONETTO, DANIEL E. DAMIANI, **Hydrogenation of sunflower oil over different palladium supported catalysts: Activity and selectivity.** Chemical Engineering Journal 155, p. 941–949, 2009.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R., **Caracterização físico – química dos catalisadores**, In: Catálise Heterogênea, capítulo 4, Lisboa, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FOGLER, H.S. **Elements of chemical reaction Engineering**. 2nd Edition. New Jersey: Hall International series, 1992. 338p.

FOX, M.A. e DULAY, M.T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Rewiews**, v. 93, p. 341-357, 1993.

FRENI, S.; GALOGERO, G.; CAVALLARO, S., **Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions**, Journal of Power Sources, V. 87, p. 28 -38, 2000.

FREZZA, M.E.; GIOIELLI, L.A.; POLAKIEWICZ, B., **Avaliação da seletividade de catalisadores comerciais na hidrogenação de óleo de soja.** In: Congresso e Exposição Latinoamericano sobre procesamento de Gorduras e Óleos, 6., Campinas. Memorias Sociedade Brasileira de óleos e Gorduras, p. 241-243, 1995.

FREZZA, M.E.; GIOIELLI, L.A.; POLAKIEWICZ, B., **Avaliação da consistência de Gorduras hidrogenadas de soja,** Alim. Nutr, São Paulo, 10: 37-53, 1999.

FUKUNDA, H.; KONDO, A.; NODA, H., **Biodiesel fuel production by transesterification of oils**. Journal of Biosciense and Bioengineering, V. 92, n. 5, p. 405 - 416, 2001.

GARCIA, R.H.L., **Sintese e processamento de compósitos de zircônia – alumina para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido**, Tese de Mestrado Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, 2007.

GATES, B.C., **Catalytic Chemistry**, Jhon Wiley & Sons, New York, 1992.

GATES, B.C., Catalytic Chemistry, Jhon Wiley & Sons, New York, 1992.

GRAFZIOLA, F.; SOLIS, V.S.; CURI, R., **Estrutura química e classificação dos ácidos graxos.** In: Entendendo a gordura: os ácidos graxos , p. 7-23, 2002.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M., **Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química**. Química Nova, 30 (5), p.1369-1373, 2007.

GIGOLA C. E., ADÚRIZ H. R., BONDNARIUK P., DENNEHY M., Applied Catalysis. 58, p.227, 1990.

GILLIS-D´HAMERS, I.; J. PHILIPPAERTS; P. VAN DER VOORT; E. VANSANT, J., Chem. Soc. Faraday Trans., 86, 3747, 1990.

GUNSTONE F.D.; **An Introduction to the Chemistry and Biochemistry of Fatty Acids and their Glycerides**, Chapman & Hall, London 2, 1967.

GUNSTONE F.D.; NORRIS, F.A., **Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology.** Oxford: Pergamon Press, p.123-129, 1983g.

GUNSTONE, F. D., **Enzymes as biocatalysts in the modification of natural Lipids.** Journal of the Science of Food and Agriculture, V.79, n. 12, p. 1535 - 1549, 1999.

GREGÓRIO, B.M; ANDRADE, E.C.B., **Influência do aquecimento sobre as propriedades físico – químicas de óleos comestíveis**. Higiene Alimentar. 18 – 124, 2004.

GROPPI, G.; CRISTIANI, C.; LIETTI, L. RAMELLA, C.; VALENTINI, M. & FORZATTI, P., **Effect of ceria on palladium supported catalysts for high temperature combustion of CH_4 under lean conditions.** Catalysis Today. 50: 339, 1999.

HAIR, M.L., in Silanes, Surfaces and Interfaces, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.

HAIR, M.L.; W. HERTL; J. PHYS. CHEM., 73, 4269, 1969.

HANNA, M. A. et al. **The effect of mixing on transesterification of beef tallow**. Bioresource Technology. V.69, p. 289 - 293, 1999.

HARALDSSON, G.G., **The applications of lipases for modification of fats and oils, including marine oils**. Marine Lipids Biotechnology, cap. 7, p. 337 – 352, 1991.

HARROD, M.; MOLLER, P., **Hydrogenation of fats and oils at supercritical conditions, in: Ph.R. von Rohr, Ch. Trepp (Eds.)**, Proceedings of High Pressure Chemical Engineering, Process Technology, V. 12, p. 43, 1996.

HARROD, M.; MOLLER, P; VAN DER HARK, S.; MACHER, M.B., **Hydrogenation at supercritical single-phase conditions, in: A. Bertucco, G. Vetter (Eds.)**, High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications, Elsevier, Amsterdam, p. 496, 2001.

HARROD, M.; MOLLER, P; HOGBERG, J.; MACHER, M.B., **Partial hydrogenation of fatty acid methyl esters at supercritical conditions**, Fett/Lipid 101, p. 301–305, 1999.

HARTMAN, L., **Kinetics of the Twitchell hydrolysis**, Nature 167, p. 199–1199, 1951.

HEINMANN, H., **A Brief History of Industrial Catalysis in: Catalysis Science and Technology**, V.1, Springer-Verlag, New York, 1981.

HEIZIR, F.C.; ADRIANO A.M.; JÚLIO C.S., **Modificação de óleos e gorduras por Biotransformação,** Quim. Nova, Vol. 27, No. 1, p. 146-156, 2004.

HERACLEOUS, E.; LEE, A.F.; WILSON, K.; LEMONIDOU, A.A. **Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies.** Journal of Catalysis, v. 231, p. 159-171, 2005.

HILLS, M. J.; KIEWITT, I.; MUKHERJEE, K.D., **Enzymatic fractionation of fatty acids – Enrichment of gamma linolenic acid and docosahexaenoic acid by selective esterification catalyzed by lipases**, Journal of the American Oil Chemists' Society, V. 67, n. 9, p. 561 – 564, 1990.

HITZLER, M.G.; POLIAKOFF, M., Chem. Commun., p.1667, 1998.

HOUGEN, O. A. and WATSON, K. M. **Chemical Process Principles Part there Kinetics and catalysis**. New York: John Wiley, 1959.

HOFFMANN, G. - **The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products.** London: Academic Press, p.201-277, 1989c.

HOLANDA, A., **Biodiesel e Inclusão Social. Brasília, Câmara dos Deputados**, Coordenação de Publicações, p. 200, 2004.

ILER, R.K., **The Chemistry of Sílica**, John Wiley & Son, New York, 1979.

INNIS, S. M., **Essencial fatty acids in growth and development**. Prog lipid Res. 30-39: 103, 1991.

Informe Semanal UNIAMERICA, Janeiro 2012. Disponível em: Acesso em fevereiro 2012. www.uniamericabrasil.com.br.

Informativo Semanal Janeiro 2012**.** Disponível em: **<**http://www.aboissa.com.br/**>.** Acesso em: fevereiro 2012.

JAEGER, K.E.; REETZ, M., **Microbial lipases from versatile tools for Biotechnology.** Trends in Biotechnology, V. 16, p. 396 – 403, 1998.

JESÚS-BLAS, G.T.; MIGUEL A.M.G., **Hidrogenação das grasas.** Maio 2009 pdf.

JOONGJAI PANPRANOT, KANDA PATTAMAKOMSAN, JAMES G. GOODWIN JR., PIYASAN PRASERTHDAM, **A comparative study of Pd/SiO2 and Pd/MCM-41 catalysts in liquid-phase hydrogenation.** Catalysis Communications 5, p. 583–590, 2004.

JONES, R.V.; MOBERLY, C.W., Unites States Patent Office, 2, p. 864,809, 1958.

JOVANOVIC, D.; RADOVIC, R.; MARES, L.; STANKOVICA, M.; MARKOVICA B., **Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil**, Catalysis Today, 1998.

JUNG M. Y. and HA Y. L., **Conjugated Linoleic Acid Isomers in Partially Hydrogenated Soybean Oil Obtained during Nonselective and Selective Hydrogenation Processes**. Journal Agric. Food Chem., 47 (2), pp 704–708, 1999.

JHON F. SÁNCHEZ M, DIEGO E. BOLDRINI, GABRIELA M. TONETTO, DANIEL E. DAMIANI, **Palladium catalyst on anodized aluminum monoliths for the partial hydrogenation of vegetable oil.** Chemical Engineering Journal 167, p. 355–361, 2011.

J. HILL, E. NELSON, D. TILMAN, S. POLASKY, D. TIFFANY., **Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels**, Proceeding of National Academy of Sciences USA 103, 11206–11210, 2006.

J. T. KLOPROGGE, L. V. DUONG, B. J. WOOD, R. L. FROST., Journal Colloid Interface Sci., 296, p. 572, 2006.

KAMM, B.; KAMM, M., **Principles of biorefineries**, Appl Microbiol Biotechnol, 2004.

KAMM, B.; KAMM, M., **Biorefineries–Multi Product Processes,** Adv Biochem Engin/Biotechnol 105: p. 175–204, 2007.

KANOKWAN N.; EDGAR L.; KAEWTA S.; JAMES G. G.; JR. AND PIYASAN P., **Hydrolysis of Triglycerides Using Solid Acid Catalysts**, Ind. Eng. Chem. Res., 48 (10), p. 4757–4767, 2009.

KARABULUT, I.; KAYAHAN, M.; YAPRAK, S., **Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation,** Food Chemistry, 2002.

KING, J. W.; HOLLIDAY, R. L.; LIST, G. R. **Hydrolysis of Soybean Oil in a Subcritical Water Flow Reactor**. Green Chem. 1, p. 261–264, 1999.

KING, J.W.; HOLLIDAY, R.L.; LIST, G.R.; SNYDER, J.M., **Hydrogenation of vegetable oils using mixtures of supercritical carbon dioxide and hydrogen**, JAOCS 78, p. 107, 2001.

KLADT, F., **Inovação na tecnologia de fabricação de biodiesel – tendências mundiais**. In: SEMINÁRIO DE BIODIESEL, Rio Grande do Sul, 2005.

KNOTHE, G.; DUNN, R.O.; BAGBY, M.O., **Biodiesel: The use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels**. National Center for Agricultural Utilization Research, U.S. Department of Agriculture, 2004.

KNOTHE, G. et al., **Biodiesel handbook.** Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005.

KUSDIANA, D.; SAKA, S., **Kinetics of transesterification in rapesser oil to biodiesel fuel as treted in supercritical methanol**, Fuel, V. 80, n. 5, p. 693 - 698, 2001.

LASCARAY L., **Mechanism of fat splitting**, Ind. Eng. Chem. 41, p. 786–790, 1949.

LASCARAY L., **Industrial fat splitting**, Journal Am. Oil Chem. Soc. 29, p. 362–366, 1952.

LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A., **Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties, and emissions of harmful components**. *Energy & Fuels*, 20:2274, 2006.

LI, C.; CHEN, Y-W., **Temperature-programmed studies of nickel oxide/açumina catalysis: effects of the preparation method**, Thermochimica Acta, V. 256, p. 457 – 465, 1995.
LI, G.; HU, L.; HILL, J.M., **Comparison of reducibility and stability of alumina – supported Ni catalysis prepared by impregnation and co-precipitation**, Applied Ctalysis A: General, V. 301, p. 16 -124, 2006a.

LI, Y.; ZHANG, B.; TANG, X.; XU, Y.; SHEN, W., **Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO_2 catalysis**, Catalysis Communications, V.7, p. 380 – 386, 2006b.

LINSTROM, P.J., Y MALLARD, W.G. (eds). NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. Vol. 69, 2005.

LIMA, L. L., **Produção de Biodiesel a partir da Hidroesterificação dos Óleos de Mamona e Soja.** Tese de Mestrado. Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

LISICHKIM, G.V.; G.V. KUDRYAVTSEV, P.N. NESTERENKO, Journal Anal. Chem. URSS, 38, 1288, 1983.

LOCHMULLER, C.H., M.T. KERSEY, Langmuir, 4, 572, 1988.

LUO N, FU X, CAO F, XIAO T, EDWARDS PP. **Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst–effect of catalyst composition and reaction conditions**. Fuel: 87, p. 3483–9, 2008.

MA, F.; CLEMENTS, D.L.; HANNA, M.A., **The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow**. Transaction of the ASAE, 41:1261-1264, 1998.

MACÊDO, M.I.F., **Síntese de alumina por processo sol-Gel: Cinética e Morfologia**, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas – SP, Brasil, 1999.

MANOJ A. TIKE, VIJAYKUMAR V. MAHAJANI, **Studies in catalytic transfer hydrogenation of soybean oil using ammonium formate as donor over 5% Pd/C catalyst**. Chemical Engineering Journal 123, p. 31–41, 2006.

MARIA, B.F.; GABRIELA, M.T.; GUILLERMO H.C.; DANIEL, E.D., **Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst.** Journal of food engineering, 2007.

MARTINELLI, L., **Produção de biodiesel etílico a partir da esterificação de ácidos graxos livres,** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife- PE, 2008.

MARTINS R., NACHILUK K., FERREIRA C.R., SILENE M.F. **O biodiesel de sebo bovino no Brasil.** Informações Econômicas, SP, v. 41, n. 5, 2011.

MARKLEY, K.S., **Fatty acids: Their chemistry, properties, production, and uses**. 2da edição. New York: Interscience Publishers, p. 714, 1960.

MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. **Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts.** Journal of Power Sources, v. 145, p. 10-15, 2005.
MAYES, P.A., **Lipídios de significado fisiológico**. In: Harper HÁ. Bioquímica. São Paulo, Atheneu, p. 133 – 145, 1990.

MEFEERT, A., **Technical uses of fatty acid esters**, Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 61, n. 2, p. 255 – 258, 1984.

MELO, C.A.R.; DARIVA, C.; HEREDIA, M.T.F.; EGUES, S.M.S.; SANTOS, A.F.; ALBUQUERQUE, C.E.R.; CARVALHO, J.B.R.; SANTOS, A.; SILVA, E.B.E.; RAMOS, A.L.D., **Produção Não-Catalítica de Biodiesel em Reator Microondas**. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/56.pdf>. Acesso em: Dezembro 2011.

MINAMI, E.; SAKA, S., **Kinetics of hydrolisis and methyl esterifications for biodiesel productions in two-step supercritical methanol process.** Fuel. V. 85. p. 2479 - 2483. Kioto – Japão, 2006.

MOEN, R. D. et al., **Quality Improvement through Planned Experimentation:** McGrawHill, 1999.

MOLNAR A., SÀRKÀNY A., VARGA M., J. Mol. Catalysis. 173, p.185, 2001.

MOQUIN PAUL H.L., FERAL TEMELLI, **Kinetic modeling of hydrolysis of canola oil in supercritical media**, J. of Supercritical Fluids 45, p. 94–101, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R., **Tecnologia de óleos de gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo, Varela, V.150, 1998.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V. et al. **Introdução à Ciência de Alimentos**. Florianópolis: UFSC, p.255, 2002.

MOURA, K.R.M.; SILVA, F.C.; BRANDÃO, K.S.R.; SOUZA, A.G.; CONCEIÇÃO, M.M., **Estabilidade Térmica do Sebo bovino e do Biodiesel Metílico e Caracterização Físico-Química**, Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006.

MOULDER, JOHN F., STICKLE, WILLIAM F., SOBOL, PETER E., Y BOMBEN, KENNETH D., 1992.

MOULTON K.J., BEAL R.E., GRIFFIN E.L., Journal Am. Oil Chem. Soc. 48, p. 499–502, 1971.

MONTGOMERY, D. C., **Introduction to Statistical Quality Control.** 2.ed. New York: Jonh Wiley & Sons, 1991.

MONTGOMERY, D.C., **Design and analysis of experiments.** 5 ed. New York, John Wiley & Sons, 684 p., 2001.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C., **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 3ª Edição. Ed. John Wiley & Sons. Nova York – Estados Unidos da América. 2003.

MONTGOMERY, D. C., **Design and analysis of experiments**, 5ª ed. John Wiley: New York, 2005.

MUKHERJEE, K.D., **Fats and oils biotechnology: Present and future applications**. In: Congresso y Exposição Lationoamericano sobre Processamento de óleos e gorduras, 6ta edição. UNICAMP, p. 67 – 74, 1995.

MUNIYAPPA, P.R.; BRAMMER, S.C.; NOUREDDINI, H., **Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product**. Bioresource Technology 56:19, 1996.

NETO, P.R.C. et al., **Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Química Nova, São Paulo, V. 23, n.4, p. 531 - 537, 2000.

NETO, B. B. et al., **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciencia e na indústria**. Campinas: Unicamp, 2003.

NICHIO, N.N.; CASELLA, M.L.; SANTORI, G.F.; PONZI, E.N.; FERRETTI, O.A., **Stability promotion of Ni/α-AL_2O_3 catalysis by tin added via surface organometallic chemistry on metals. Appçication in methane reforming processes**, Ctalysis Today, V.62, p. 231 – 240, 2000.

NORONHA, F. B., **The promoting effect of Nb2O5 addition to Pd/Al2O3 catalysts on propane oxidation.** Catalysis Today, v. 57, p. 275-282, 1991.

OLIVEIRA, T. T. DE; NAGEM, T.J.; DA SILVA, M.C., et al. **Ação Antioxidante de Flavonóides Modificados**, Pesq. Agropec. Bras, Brasília, v.34, n.5, p.879-883, maio 1999.

ONG Repórter Brasil. O Brasil dos agrocombustiveis. Centro de monitoramento de Agrocombustiveis. Disponível em: www.agrocombustiveis.org.br, Acesso em Fevereiro 2012.

OZAWA, M.; NISHIO, Y., **Thermal stabilization of γ-alumina with modification of lanthanum through homogeneous precipitation**, Journal of Alloys and Compounds, V. 374, p. 397 – 400, 2004.

PAGLIA, G., **Determination of the structure of γ-alumina using empirical and first principle calculations combined with supporting experiments,** Tese PhD, Curtin University of technology, Autralia, 2004.

PARENTE, E.J.S., **BIODISEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. p.68, Fortaleza, Tecbio, 2003.

PARK, Y.K.; PASTORE, G.M.; DE ALMEIDA, M.M., **Hydrolysis of soybean oil by a combined lipase system**, Journal of the American Oil Chemists' Society. V. 65, n. 2, p. 252-254, 1988.
PATIL T.A., BUTALA D.N., RAGHUNATHAN T.S., SHANKAR H.S., **Thermal hydrolysis of vegetable oils and fats. 1. Reaction kinetics**, Ind. Eng. Chem. Res. 27 p. 727–735, 1988.

P. J. SCHMITZ, K. OTTO, J.E. DEVRIES, Appl. Catal. A, 92, p. 59-72, 1992

P. A. ZHDAN, A. P. SHEPELIN, Z. G. OSIPOVA, V. D. SOKOLOVSKII., Journal Catal., 58 (1979), 8.

PAPARAZZO, E., Appl. Surf. Sci., 25 (1986), 1.

PEREIRA, D. A.; HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A; SZPIZ, R.R.; ANTONIASSI, R., **Análise de óleos e gosduras.** Embrapa. Rio de Janeiro – Brasil, 1996.

PEREIRA JR., N.; COUTO, M.A.P.; SANTA ANNA, L.M.M., **Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production within the context of Biorefinery**. Rio de Janeiro: Series on Biotechnology, V. 02, 1ra edição, p. 46, 2008.

PEREDA, J. A. O.; RODRIGUEZ, M.I.C; ALVAREZ, L.F.; SANZ, M.L.G.; MIGUILLON, G.D.G.F.; PERALES, L.L.H.; CORTECERO, M.D.S., **Tecnologia de Alimentos**. V. 01. p. 33 – 49. Componentes dos alimentos e processos. Artmed, 2005.

PETROBRAS., **Processo H-BIO: tecnologia para a produção de óleo diesel renovável**, 2006. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/hbio.asp>. Acesso em: 14 Fev. 2012.

PETROBRAS/CENPES., **Agroenergia – Novas Fronteiras da Pesquisa nos Biocombustíveis,** 2007 pdf.

PIQUERAS C., BOTTINI S., DAMIANI. D., **Sunflower oil hydrogenation on Pd/Al_2O_3 catalysts in single-phase conditions using supercritical propane.** Applied Catalysis A: General 313, p. 177–188, 2006.

PINTO, J. S. S.; LANCAS, F. M. **Hydrolysis of Corn Oil Using Subcritical Water. J. Braz.** Chem. Soc., 17, p. 85–89, 2006.

POUZET, A., **Presentation of some results of the Concerted action on the management of oilseed crops in the european Union.** OCL – Oleagineux Corps Gras lipids, v. 6, n.1, p. 6-21, 1996.

PORTAL BIODIESELBR, acesso em fevereiro de 2012 - www.biodieselbr.com.br.

PORTAL PETROBRAS., acesso em fevereiro de 2012 - www2.petrobras.com.br.

PORTAL IPCC. Disponível em: <www.ipcc.ch> Acesso em janeiro de 2012.

PORTAL WWF. Disponível em: <www.wwf.org.br> Acesso em: janeiro de 2012.
QUIMICA VERDE NO BRASIL 2010 – 2030. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE). Ciência, Tecnologia e Inovação. Edição rev. e atual. Brasília-DF, ISBN 978-85-60755-31-8, p. 139 -172, 2010.

RABELO, I.D., **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. Dissertação Mestrado em Tecnologia - Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2001.

RAO, G.R.; MISHRA, B.G., **Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials**, Bulletin of the Catalysis Society of India, V.2, p. 122 – 134, 2003.

RAMÍREZ E., MAYORGA M.J., CUEVAS D., RECASENS F., **Fatty oil hydrogenation in supercritical solvents: Process design and safety issues.** Journal of Supercritical Fluids 57, p. 143–154, 2011.

REDA, S.Y.; CARNEIRO, P.I.B., **Óleos e gorduras: aplicações e implicações**, Revista Analytica, Nº27, Fevereiro/Março, 2007.

RESOLUÇÃO n.22/77, **Leis, decretos, etc da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos**. In: COMPÊNDIO da legislação de alimentos. Ver. 3. São Paulo: ABIA, 1989. V.1/A, p.7. 10-7. 14. BASIL.

RIOCHE, C.; KULKARNI, S.; MEUNIER, FC., BREEN, JP.; BURCH, R., **Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts.** Appl Catal B: Environ; 61(1 – 2):130 – 9, 2005.

RIBERO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G., **Química de Alimentos**. Edgar Blücher, p.111 – 143, 2004.

RIBEIRO, N.F.P.; MOYA, S.F.; NETO, R.C.R.; SOUZA, M.M.V.M.; SCHMAL, M., **Nanopartículas de $NiAl_2O_4$ preparadas pelo método da combustão e sua aplicação na reforma de metano com CO_2**, XXI SICAT, Málaga- Benalmádena-Costa, Espanha, 2008.

RICE, K.E.; WATKINS, J.; HILL, C.G. **Hydrolysis of menhaden oil by a *Candida cylindracea* lipase immobilized in a hollow-fiber reactor**. Biotechnology and Bioengin*eering* V. 63, n. 1: p.33-45, 1999.

RICHARDS, A.; BERNSTSEN, T.; BINDOFF N. L. et al. Intergovernmental Panel On Climate Change, 2007.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U., **Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral.** Química Nova, 30 (5), p. 1374-1380, 2007.

RINGUEDÉ, A.; LABRINCHA, J.A.; FRADE, J.R., **A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes**, Solid State Ionics, V. 141, p. 549 – 557, 2001.

RITTNER, H., **Óleo de palma: Processamento e utilização**. 1ra edição. São Paulo, p. 311 – 320, 1996.

ROBINSON, L.M., **Produção de hidrogênio a partir da reforma em fase líquida do glicerol e do hidrolisado do bagaço da cana–de-açúcar**, Dissertação de mestrado. EQ/UFRJ, 2009.

ROCHA, F. A., **Análise da gordura total e do perfil de ácidos graxos em queijos mussarela, prato e ricota e comparação dos resultados experimentais com os teóricos**. Dissertação – UnB, Brasília, 2004.

SABARENSE C.P.; Avaliação dos efeitos dos ácidos graxos trans sobre o perfil dos lipídos teciduais de ratos que consumiram diferentes teores de ácidos graxos essenciais. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos), Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas. 2003.

SAHLI, N.; PETIT, C.; ROGER, A.C.; KIENNEMANN, A.; LIBS, S.; BETTAHAR, M.M., **Ni catalysis from $NiAl_2O_4$ spinel for CO_2 reforming of methane**, Catalysis Today, V. 113, p. 187 – 193, 2006.

SAMMONS JR.; N.E.; YUAN, W.; EDEN, M.R.; AKSOY, B.; CULLINAN, H.T., **Optimal Biorefinery product allocating by combining process and economic modeling**. Chemical Engineering research and design, n. 86, p. 800 – 808, 2008.

SAMPAIO, A. G., **Reaproveitamento de óleos e gorduras residuais de frituras: tratamento das matérias-primas para a produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento regional e meio ambiente) - Universidade Estadual de Santa Cruz, Bahia, 2003.

SAMPAIO, R.C.L.; CAMACHO, L. **Quantificação Espectrofotométrica de Glicerol em Biodiesel**, Patente PI 0504024-8, Brasil, 2005.

SANTANA, A.; LARRAYOZ, M.A.; RAMÍREZ, E.; NISTAL, J.; RECASENS, F., **Sunflower oil hydrogenation on Pd in supercritical solvents: Kinetics and selectivities,** J. of Supercritical Fluids, 2006.

SANTANA A., LARRAYOZ M.A., RAM´IREZ E., NISTAL J., RECASENS F., **Sunflower oil hydrogenation on Pd in supercritical solvents: Kinetics and selectivities.** Journal of Supercritical Fluids 41, p. 391–403, 2007.

SANTANA A., FERNÁNDEZ X., LARRAYOZ M.A., RECASENS F., **Vegetable fat hydrogenation in supercritical-fluid solvents: Melting behavior analysis by DSC and NMR.** Journal of Supercritical Fluids 46, p. 322–328, 2008.

SEBRAE, **Manual do Biodiesel** Sebrae, p.1-59, 2008.

SOUSA, K. R. Óxido de zircônio suportado em alumina, Propriedades Superficiais. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

SBRT (Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas). **Fabricação do biodiesel a partir de sebo**. Jun 2006. Disponível em: http://www.sbrt.ibict.br. Acesso Dezembro 2011.

SCIRE, S.; MINICO, S. & CRISAFULLI, C., **Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over supportd Pd and Pd-Ca catalysts: an investigation on the influence of different supports and Pd precursors.** Applied catalysis A. 235: 21, 2002.

SHAHID, E.M; e JAMAL, Y., **A review of biodiesel as vehicular fuel**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, V.12, p.2484-2494, 2008.

SCHEFFER B., MOLHOEK P., MOULIJN J.A., Appl. Catal. 46, p.11, 1989.

SCHMAL, M.; BALDANZA, M.A.S.; VANNICE, M.A., Journal Catal. P. 185, 138, 1999.

SCHMITZ, P.; DEVRIES, J., **An X-ray photoelectron spectroscopy investigation of palladium in automotive catalysts.**, Applied Catalysis A: General. V. 92, pp. 59–72, 1992.

SILVA, A.P.S., **Influência da ingestão de diferentes ácidos graxos dietéticos desde a lactação sobre o metabolismo lipídico e adiposidade em ratos jovens**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Nutrição. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

SILVA, F.A., **Estudo do efeito da Dopagem da Alumina com Cério em Catalisadores $Pt/CeZrO_2/Al_2O_3$ na Reação de Oxidação Parcial do Metano,** Tese de Mestrado, UFU, Uberlândia – MG, Brasil, 2007a.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T., **Reporting physisorption data for gás/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**, Pure and Applied Chemistry, V.57, p. 603 – 619. 1985.

SINFEL, J. H., **Role of surface science in catalysis.** Surface Science. 500: 923, 2002.

SUSHIL ADHIKARI, SANDUN D. FERNANDO, AGUS HARYANTO**, Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts.** Renewable Energy 33, p. 1097–1100, 2008.

SUSHIL ADHIKARI, SANDUN D. FERNANDO, AGUS HARYANTO. **Hydrogen production from glycerol**: An update Energy Conversion and Management 50, p. 2600–2604, 2009.

SUZUKI, T.; MORIKAWA, A.; SUDA, A.; SOBUKAWA, H.; SUGIURA, M.; KANAZAWA, T.; SUZUKI, J.; TAKADA, T., **Alumina- ceria- zircônia composite oxide for theree-way-catalyst**, R&D Review of Toyota CRDL, V.37, p. 28 – 33, 2002.

SONNTAG, N.O.V., **New developments in the fatty acid industry in America**. Journal of the American Oil Chemists´ Society, V.61, n.2 p. 229-232, 1984.

SOUZA, M.M.V.M., Reforma do Metano com CO_2 em Catalisadores de Pt/ZrO2/Al2O3, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2001.

ŠMIDOVNIK A., PLAZL I. AND KOLOINI T., **Kinetics of catalytic transfer hydrogenation of soybean oil**. The Chemical Engineering Journal. Volume 51, Issue 3, p. B51-B56, June 1993.

SKOOG, D.A.;HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; **Principios de Análise Instrumental.** 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 836 p., 2002.

SRIVASTAVA, A.; PRASSAD, R., **Triglycerides-based diesel fuel**. Renewable & Sustainable Energy Reviews. V.4, p.111-113, 2000.

STAUFFERT, D. **Hidrólise enzimática do óleo de pescado**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande, Departamento de Química. p. 120, 2000.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y.; NENITZESCU, C.D., **Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy**. Institute of Organic Chemistry, 71141, 2004.

SYED RAHMATULLAH, M.S. K.; SHUKLA, V. K. S.; MUKHERJEE, K. D., **Enrichment of g-linolenic acid from evenign primrose oil and borage via lipase catalysed hydrolysis**, Journal of the American Oils Chemists' Society, V.71, p. 569-573, 1994.

SWAMI, SM.; ABRAHAM MA., Integrated catalytic process for conversion of biomass to hydrogen. Energy Fuel, 20: 2616-22, 2006.

TACKE, T.; WIELAND, S.; PANSTER, P., **Hardening of fats and oils in supercritical CO2, in: Ph.R. von Rohr, Ch. Trepp (Eds.), Proceedings of High Pressure Chemical Engineering**, Process Technology, V. 12, p. 17, 1996.

TACKE, T.; WIELAND, S.; PANSTER, P., **Selective and complete hydrogenation of vegetable oils and free fatty acids in supercritical fluids, in: J.M. De Simone (Ed.), Geen Chemistry Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide**, Oxford University Press, Oxford, 2003.

TAKEI, T.; ERIGUCHI, E.; FUJI, M.; WATANABE, T.; CHIKAZAWA, M.; THERMOCHIM., **Acta**, 308, 139, 1998.

TAPANES N. OM., **Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (*jatropha curcas lin*): Estudo teórico e experimental**, Tese de Doutorado no programa de pós-graudação em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2008.

TAUSTER, S.J.; FUNG, S.C.; GARTEN, R.L., **Strong metal-support interactions. Grup 8 noble metals supported on TiO_2**, Journal of the American Chemical Society, V. 100, p. 170 – 175, 1978.

THOMAS J.M.; THOMAS W.J., **Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis**, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997.

THOMAS, D.; OCTAVE, S., **Biorefinery: Toward an industrial metabolism**, Biochimie, 2009.
TOEBES N. L.; VAN DILLEN J.A.; DE JONG K.P., **J. Mol. Catal**. A. 173p., 2001.

TOMISHIGE, K.; KIMURA, T.; NISHIKAWA, J.; MIYAZAWA, T.; KUNIMORI, K.
Promoting effect of the interaction between Ni and CeO2 on steam gasification of biomass. Catalysis Communications, v. 8, p. 1074–1079, 2007.

TOMIYAMA, S., **Preparation of Ni/SiO_2 Catalyst With High Thermal Stability for CO2 Reforming of CH4**. A: General, Amsterdam, v.241, p. 349-361, 2003.

TONETTO, G.M.; DAMIANI, D.E., Journal Mol. Cat., p. 202-289, 2003.

TORRES JR, A. M., TITO ROSA, F. R., TONINI, M. G. O. in: **Agroanalysis.** A Revista de Agronegócios da FGV. São Paulo, V.25. n.6. p.40-42. jun. 2005b.

TORRALES, R. P., **Modelo experimental para a reação de lipólise com lípase pancreática**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande, p. 121, 1998.

TSANG, S.C.; CLARIDGE, J.B.; GREEN, M.L.H., **Recent advances in the conversion of methane to synthesis gás**, Catalysis Today, V.23, p. 3 – 15, 1995.

TURATTI, J.M.; GOMES, R.; ATHIÉ, I., **Lipídeos: aspectos fundamentais e novas tendências**. p.78, 2002.

VAN DER VOORT, P.; GILLIS-D´HAMERS, I.; VANSANT, E.F.; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86, 3751, 1990.

VIEIRA, A.P., **Síntese de ésteres monoalquílicos de ácido palmítico utilizando zeólitas e lipase imobilizada**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) — Escola de Química, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

WANG, X. & GORTE, R. J., **A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria.** Applied catalysts A: General. 224:209, 2002.

WEST, A.R.; **Solid state Chemistry and its Applications.** New York: John Wiley, p.734, 1984.

WU, X.; OSSADNIK, C.; EGGS, C.; VEPREK, S.; PHILLIPP, F., J. Vac. Sci. Technol., B, 20, p. 1638, 2002.

WRIGHT A.J., WONG A., DIOSADY L.L., **Ni catalyst promotion of a Cis-selective Pd catalyst for canola oil hydrogenation.** Food Research International 36, p. 1069–1072, 2003.

WYATT, V. T.; HESS, M. A.; DUNN, R. O.; FOGLIA, T. A.; HAAS, M. J.; MARMER, W. N., **Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats**. Journal of the American Oil Chemists' Society, 82: 585, 2005.

YANG, K, H. and HOUGEN, O. A. Determination of Mechanism of Catalyzed Gaseous Reactions. **Chemical Engineering Progress**, v. 46, n. 3, p.146-157, 1950.
X. Wu, L. Xu, D. Weng, Appl. Surf. Sci. *221*, p. 375-383, 2004.

YANG, C.; REN, J. & SUN, Y., **Synergistic promotion of CeO_2 and La_2O_3 in Pd/Al_2O_3 catalysts for methanol decomposition.** Catalysis Communication. 2: 353, 2001.

ZEN, S. in: **Agroanalysis.,** A Revista de Agronegócios da FGV. São Paulo, V.25.n.6. p.35-37. jun. 2005.

ZILIO, J., **Biodiesel economics in brazil**. In: BIOFUELS SEMINAR. São Paulo, 2005 pdf.

ZHANG Q.; LI J.; LIU X.; ZHU Q.; Appl. Catal. A 197-221p., 2000.

ANEXO. I

A. Calculo para determinar a massa dos reagentes.

A1. Catalisadores de Paládio suportados em Alumina e Sílice

Para sintetizar 1g de catalisador com um percentual de 1 e 3% de óxido de Paládio, é necessário 0,99 e 0,95g de cada suporte e 0,01 e 0,05g de Pd, respectivamente.

1g ⟶ 100 %

X= 0,01 g ⟶ 1%

X= 0,05 g ⟶ 5%

Resolvendo, tem-se $Y_{1\%}$= 0,99g

Resolvendo, tem-se $Y_{5\%}$= 0,95g

20% solução $PdCl_2$ ⟶ 1g

1% Pd ⟶ X

Resolvendo, tem-se $X_{1\%\ PdCl2}$= 0, 05g

20% solução $PdCl_2$ ⟶ 1g

5% Pd ⟶X

Resolvendo, tem-se $X_{5\%PdCl2}$= 0,25g

A2. Catalisadores de Níquel suportados em Alumina e Sílice

Para sintetizar 1g de catalisador com um percentual de 5 e 25% de óxido de níquel, é necessário obter 0,95 e 0,75g de cada suporte e 0,05 e 0,25g de Ni, respectivamente.

1g ⟶ 100 %

X= 0,05 g ⟶ 5%

X= 0,25 g ⟶25%

Resolvendo, tem-se $Y_{5\%}$= 0,95g

Resolvendo, tem-se $Y_{25\%}$= 0,75g

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O \longrightarrow NiO \longrightarrow Ni$

MM = 291g/mol MM = 75g/mol MM = 59g/mol

75g NiO ⟶ 59g Ni

Para preparar 0,05% de Ni utilizo 0,0635g de NiO

Para preparar 0,25% de Ni utilizo 0,3178 g de NiO

Resolvendo, tem-se $X_{5\%\ Ni(NO3)2.\ 6\ H2O}$ = 0,2464 g

Resolvendo, tem-se $X_{25\%\ Ni(NO3)2.\ 6\ H2O}$ = 1,2330 g