UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUACÃO EM
TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

GERMILDO JUVENAL MUCHAVE

HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DOS ÉSTERES GRAXOS PARA PRODUÇÃO DOS ÁLCOOIS GRAXOS CORRESPONDENTES UTILIZANDO CATALISADORES DE Pt-Mo SUPORTADOS EM γ-AL_2O_3

Rio de Janeiro
2016

GERMILDO JUVENAL MUCHAVE

HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DOS ÉSTERES GRAXOS PARA PRODUÇÃO DOS ÁLCOOIS GRAXOS CORRESPONDENTES UTILIZANDO CATALISADORES DE Pt-Mo SUPORTADOS EM γ-Al_2O_3

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito Parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: PhD. Donato Alexandre Gomes Aranda

Rio de Janeiro

2016

Muchave, Germildo Juvenal.

Hidrogenação catalítica de Ésteres Graxos para Produção dos Álcoois Graxos correspondentes utilizando catalisadores de Pt-Mo suportados em γ-Al_2O_3/Germildo Juvenal Muchave - Rio de Janeiro, 2016.

102 f.:il

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós - Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de uímica, Universidade Federal doRio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

1. Hidrogenação catalítica. 2. Ésteres. 3. Ácidos graxos. 4. Álcoois graxos. I. Título

I. Aranda, Donato Alexandre Gomes

CDU

HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DOS ÉSTERES GRAXOS PARA PRODUÇÃO DOS ÁLCOOIS GRAXOS CORRESPONDENTES UTILIZANDO CATALISADORES DE PT-MO SUPORTADOS EM Γ-AL_2O_3

Germildo Juvenal Muchave

Dissertação 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 Mestre.

Aprovada por:

Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda (Orientador)

Donato Aranda

_____

Prof. Dr. Daniel Barreto (EQ/UFRJ)

_____

Prof. Dr. João Cajaíba (IQ/UFRJ)

João Cajaíba

_____

Prof. Dr. Leôncio Diógenes (UERJ)

_____

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2016

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Juvenal Muchave e Inocência Parruque

AGRADECIMENTOS

À Deus por me guiar, iluminar em todos momentos da minha vida e por me fortalecer permitindo superar vários obstáculos ao longo da vida

Ao meu orientador Prof. Donato Aranda pela receptividade, compreensão, preocupação, confiança e pelos grandiosos ensinamentos e contribuições científicos profissional que foram importantíssimos para a efetivação deste trabalho.

À meus pais Juvenal Muchave e Inocência Francisco Parruque, pelo imenso carinho, pela confiança, pelos ensinamentos, incentivo e amor incondicional em todos os momentos da minha vida. À minha namorada Ináctia Francisco, pelo amor, paciência, compreensão de minhas ausências e palavras de incentivo nos momentos precisos.

Aos meus irmãos e primos Belarmino Muchave, Floriano Muchave, Soares, Amarante Muchave, Precidonia Muchave, Isolina Muchave, Elísio Muchave, Juvenália Muchave, Arlinda Muchave, Inocêncio Muchave, Clemência Parruque, José Cuna, Aurélio Cuna, Soáres Tivane pela amizade, pelo carinho e incentivo em seguir nos meus sonhos.

Aos todos colegas e funcionários do GreenTec – Laboratório de Tecnologias verdes e da PROCAT – Unidade Piloto de Catalisadores, pela receptividade carinhosa, amizade, colaborações e contribuições durante o durante a realização do meu trabalho, em especial a Crestiane Mesquita, Yordanka Cruz, Carla Cristina, Cláudia Carvalho, Natália Araujo, Juliana, Carol, Mariana, Roja e Leonardo.

Aos amigos Miranda Mauoalo, Asta, José Sebastião Vieira, Bernardo Nhaule, Nelson Mabucanhane, Elisa Gomes, Filipe Pitrosse, Elsa Sitóe, Sebastião Sitóe, Daniela Balbino, Lucas Lavo pelo companheirismo, amizade e incentivo.

À Escola de Quimica/UFRJ em particular ao programa de TPQB pelos grandiosos conhecimentos adquiridos ao longo do curso. À professora Mariana Souza pela permissão para realizar algumas análises de caraterização dos catalisadores.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

“O sucesso é medido não tanto pela posição que se atinge na vida, mas sim pelos obstáculos que tiveram que ser superados em sua busca”.

Booker T. Washington

RESUMO

Germildo Juvenal Muchave. Hidrogenação catalítica dos Ésteres Graxos para produção dos Álcoois Graxos correspondentes utilizando catalisadores de Pt-Mo suportados em γ-Al_2O_3/Germildo Juvenal Muchave - Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

O desenvolvimento de novos catalisadores com bom desempenho, boa conversão e seletividade na hidrogenação tanto dos ésteres, quanto dos ácidos graxos para a produção dos álcoois graxos, reduzindo a produção dos produtos não desejados tem sido amplamente investigado. Nesta pesquisa foi desenvolvido o catalisador de Pt-Mo suportado em γ-Al_2O_3 através de método de impregnação seca. Este catalisador foi testado em processo de hidrogenação de éster de palma, éster de mamona e nas reações de hidrólise e hidrogenação integrada do óleo de palma para avaliar a sua eficiência na produção dos álcoois graxos correspondentes à matéria prima. Os catalisadores foram caraterizados através de análise textural, difração de raio-X (DRX), fluorescência de raio-X (FRX), redução à temperatura programada (TPR), análise térmica (TGA). As reações ocorreram na faixa de temperatura entre 250°C e 280°C com éster de palma e óleo de palma e 120°C e 180°C para éster de mamona. Para todos os ésteres a pressão de hidrogénio foi de 40 bar e 70 bar e para hidrogenação integrada a quantidade de glicerina foi de 10% e 30% em relação a massa de óleo. Em todas reações de hidrogenação em ésteres houve produção de álcoois graxos, hidrocarbonetos e alguns traços de ácidos graxos e de aldeídos como produtos intermediários. Portanto, atingiu-se uma conversão máxima de 70,02% e uma síntese seletiva de álcoois graxos em 90,92%, em temperatura de 280°C, com pressão de 70 bar utilizando como matéria prima o éster de palma em catalisador de Pt/Al_2O_3. Para o catalisador bimetálico PtMo, a conversão máxima foi de 76,84% com seletividade máxima atingida dos álcoois graxos de 92,84%. O catalisador monometálico de platina apresentaram uma maior taxa de conversão em comparação com o bimetálico na maioria das reações. No entanto, o catalisador bimetálico PtMo apresentou-se sendo mais seletivo em álcoois graxos, na maioria das reações. Quanto ao processo de hidrólise e hidrogenação integrada, demonstrou-se que catalisadores produziram os álcoois graxos apesar da baixa seletividade dos álcoois graxos, onde a seletividade máxima foi de 46,86%, com catalisador de PtMo/Al_2O_3 e 10% de glicerina. Durante a hidrogenação integrada, constatou-se que a quantidade da glicerina, que é a fonte do hidrogénio, não teve muita influência. O fator mais determinante foi a temperatura, isto é, quanto maior for a temperatura mais favorável foi a produção dos álcoois graxos para o catalisador bimetálico apenas.

Palavras-Chave: Hidrogenação Catalítica, Hidrólise, Ésteres Graxos e Álcoois Graxos.

ABSTRACT

Germildo Juvenal Muchave. Catalytic Hydrogenation of Fatty Esters to production of fatty alcohols corresponding using Pt-Mo catalysts supported on γ-Al_2O_3/Germildo Juvenal Muchave - Rio de Janeiro, 2016. Dissertation (Master of Technology Chemical and Biochemical Processes) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, in 2016.

The development of new catalysts with good performance, good conversion and selectivity in the hydrogenation of both esters as the fatty acids for the production of fatty alcohols by reducing the production of unwanted products have been widely investigated. This research was developed for Pt-Mo catalyst supported on γ-Al_2O_3 via incipient wetness impregnation method and tested in palm ester hydrogenation process, castor oil ester and the hydrolysis and integrated hydrogenation reactions for palm oil to assess its efficiency in production to the corresponding fatty alcohols. The catalysts were characterized by texture analysis, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), temperature programmed reduction (TPR), thermal analysis (TGA). The reactions were performed at a temperature range of 250°C to 280°C ester with palm and palm oil and castor 120°C and 180°C for ester. For all the esters hydrogen pressure was 40 bar and 70 bar and hydrogenation integrated the amount of glycerin was 10% and 30%. In all hydrogenation reactions was producing fatty alcohols, hydrocarbons, and some traces of fatty acids and aldehydes as intermediates. Therefore, it was achieved to a maximum conversion of 70.02% and a selective synthesis of fatty alcohols 90,92%%, at a temperature of 280°C, with a pressure of 70 bar using as raw material palm ester of catalyst Pt / Al_2O_3. For the bimetallic catalyst PtMo, the maximum conversion was 92,84% with maximum selectivity achieved fatty alcohols 76,84%. The platinum monometallic catalyst showed a higher conversion rate compared to most of the bimetallic catalyst reactions. However, the bimetallic PtMo presented more selectivity to fatty alcohols. As for the process of simultaneous hydrolysis and hydrogenation, it was shown that catalysts produced fatty alcohols despite the low selectivity to those fatty alcohols, where the maximum selectivity was 46.86% with PtMo catalyst / Al2O3 and 10% of glycerin. During hydrogenation integrated, it was found that the amount of glycerin, which is the source of hydrogen did not have much influence. The most determining factor is the temperature, i.e. the higher the temperature better favored the production of fatty alcohols for the bimetallic catalyst alone.

Key Words: Hydrogenation, Hydrolysis, Esters, Fatty Alcohols.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição dos Ácidos graxos no óleo de palma 21
Tabela 2: Composição dos ácidos graxos no óleo de mamona 22
Tabela 3: O planejamento experimental para as reações de hidrogenação de éster de palma. 48
Tabela 4: Planejamento experimental para as reações de hidrogenação de éster de mamona 49
Tabela 5: Planejamento experimental para as reações de hidrólise e hidrogenação integrada de óleo de palma 49
Tabela 6: Área superficial, volume e tamanho de poros dos catalisadores e do suporte (γ- ... 50
Tabela 7: Teor dos óxidos que compõem os catalisadores através de FRX 53
Tabela 8: Resumo dos resultados de TGA de todos catalisadores 57
Tabela 9: Algumas das características físico-químicos do biodiesel de palma e mamona 58
Tabela 10: Ilustra os resultados da hidrogenação dos ésteres de palma 59
Tabela 11: Resultados de hidrogenação de éster de palma mediante a tabela de ANOVA 62
Tabela 12: Curva cinética da hidrogenação dos ésteres de palma em catalisador de Pt/Al2O3 68
Tabela 13: Dados cinéticos da hidrogenação dos ésteres de palma a partir do catalisador de PtMo/Al2O3 71
Tabela 14: Modelo de correlação entre tempo de reação do modelo da Preudo-primeira ordem 74
Tabela 15: modelo correlação entre de tempo de reação do modelo de preudo-ordem zero .. 75
Tabela 16: Ilustra os resultados da hidrogenação dos ésteres de mamona 77
Tabela 17: Resultados de hidrogenação de éster de mamona mediante a tabela de ANOVA 79
Tabela 18: Ilustra os resultados sobre a hidrogenação integrado do óleo de palma 83
Tabela 19: Resultados de hidrogenação de óleo de palma mediante a tabela de ANOVA 87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de Transesterificação 23
Figura 2: Representação geral da hidrólise dos óleos/gorduras 34
Figura 3: Difratograma dos Raios-X dos catalisadores suportados em alumina (γ-Al2O3) ... 52
Figura 4: Perfil de redução à temperatura programada dos catalisadores Pt/Al2O3, PtMo/Al2O3 e Mo/Al2O3 54
Figura 5: Curvas de TGA e TGD do catalisador de Mo/-Al2O3 56
Figura 6: Curvas de TGA e TGD do catalisador de Pt/-Al2O3 56
Figura 7: Curvas de TGA e TGD do catalisador de PtMo/-Al2O3 57
Figura 8: Efeitos dos fatores e suas interações na hidrólise integrada do óleo de palma 63
Figura 9: Probabilidade normal dos resíduos de reação de hidrogenação de éster de palma .. 64
Figura 10: Distribuição de pontos Predicted vs Actual de reação de hidrogenação de éster de palma 64
Figura 11: Resíduos versus run de éster de reação de hidrogenação de éster de palma 65
Figura 12: Resíduos versus dispersão dos valores previstos de reação de hidrogenação de éster de palma 65
Figura 13: Esquema de mecanismos de hidrogenação dos ésteres de palma 66
Figura 14: Curva cinética da conversão dos ésteres de palma em produtos em catalisador de Pt/Al2O3 69
Figura 15: Curva cinética da seletividade de alcoois graxos e hidrocarbonetos em função da conversão de éster, utilizando catalisador de Pt/Al2O3 70
Figura 16: Curva cinética da conversão dos ésteres de palma em produtos em catalisador de PtMo/Al2O3 72
Figura 17: Curva cinética da seletividade de alcoois graxos e hidrocarbonetos em função da conversão de éster, utilizando catalisador de PtMo/Al2O3 72
Figura 18: Representa o modelo cinético da primeira ordem de hidrogenação de éster de palma em catalisador de Pt/Al2O3 73
Figura 19: Representa o modelo cinético da primeira ordem de hidrogenação de éster de palma em catalisador de PtMo/Al2O3 75
Figura 20: Ilustração de efeitos dos fatores e suas interações na hidrogenação de éster de mamona 80
Figura 21: Representação da probabilidade normal dos resíduos de hidrogenação do éster de mamona 81

Figura 22: Representação da distribuição dos pontos Predicted vs Actual de hidrogenação do éster de mamona 81
Figura 23: Representação dos resíduos versus run de hidrogenação do éster de mamona 82
Figura 24: Representação dos resíduos versus dispersão dos valores previstos de de hidrogenação do éster de mamona..... 82
Figura 25: Ilustração de efeitos dos fatores e suas interações na hidrólise integrada do óleo de palma 88
Figura 26: Representação da probabilidade normal dos resíduos de reação de hidrólise e hidrogenação simultânea 89
Figura 27: Representação da distribuição dos pontos Predicted vs Actual de reação de hidrólise e hidrogenação simultânea..... 89
Figura 28: Representação dos resíduos versus run de reação de hidrólise e hidrogenação simultânea..... 90
Figura 29: Representação dos resíduos versus dispersão dos valores previstos de reação de hidrólise e hidrogenação simultânea..... 90
Figura 30: Esquema do mecanismos de hidrogenação dos ácidos graxos 92

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AOCS	Sociedade America de Olequímica
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Difração de Raios X
FRX	Frourescencia de Raios X
rpm	Revoluções por minuto
TGA	Análise termogravimétrica
TPR	Redução a Temperatura Programada
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO....16
1.1.Contextualização 16
1.2 OBJETIVOS....19
1.2.1.Objetivo geral 19
1.2.2. Objetivos específicos....19

CAPÍTULO II: REVISÃO DA LITERATURA 20
2.1.Óleos vegetais....20
2.1.1.Óleo de Palma....20
2.1.2.Óleo de Mamona 22
2.2.Transesterificação....23
2.3.Álcoois Graxos 24
2.3.1.Produção dos álcoois graxos....25
2.3.1.1.Fontes renováveis 25
2.3.1.1.1.Hidrogenólise dos ésteres ou ácidos....26
2.3.1.1.2.Redução do éster graxo por álcoois e hidróxido metálico....26
2.3.1.2.Fontes petroquímicas....27
2.4.Catálise 27
2.4.1.Catálise Heterogênea 27
2.5.Hidrogenação....28
2.5.1.Hidrogenação dos Ácidos Graxos 28
2.5.2.Hidrogenação dos ésteres dos ácidos graxos....30
2.5.3.Fatores que influenciam na hidrogenação para produção dos álcoois graxos....31
2.6.Aplicações dos álcoois graxos e dos seus derivados 32
2.6.1.Aplicação dos álcoois graxos 32
2.6.2.Aplicação dos derivados dos álcoois graxos 32
2.7.Hidrólise dos óleos vegetais 33
2.7.1.Glicerina 34
2.7.2.Produção de hidrogênio a partir de glicerol....35
2.7.2.1.Reforma a fase aquosa de glicerina 35
2.7.3.Hidrólise e Hidrogenação Simultânea 37

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS 38
3.1 Materiais 38
3.2 Síntese de catalisadores funcionalizados com metais 38
3.2.1 Preparação dos catalisadores Pt/Al_2O_3 e Mo/Al_2O_3 38
3.2.2 Preparação do catalisador bimetálico $Pt\text{-}Mo/Al_2O_3$ 38
3.4 Caracterização dos catalisadores 39
3.4.1 Propriedades texturais 39
3.4.2 Difração de Raios-X 39
3.4.3 Fluorescência de Raios X 39
3.4.4. Redução à Temperatura Programada 40
3.4.5 Análise Termogravimétrica 40
3.5 Caraterização das matérias primas e produção de biodiesel 40
3.5.1 Reação de transesterificação 40
3.5.2. Caraterização das matérias primas 41
3.5.2.1 Determinação do índice de iodo (Método de Wijjs) 41
3.5.2.2. Determinação do índice de acidez 41
3.5.2.3. Determinação do teor dos ésteres 42
3.6.Testes Catalíticos 42
3.6.1.Reações de Hidrogenação dos Ésteres Graxos 42
3.6.2.Cinética da reação de hidrogenação dos ésteres de palma 43
3.6.3. Reações de hidrólise e hidrogenação integrada do óleo de palma 43
3.7. Caraterização dos produtos 43
3.8.Estudo cinético 44
3.8.1.Modelos e constantes cinéticos 45
3.9.Planejamento e Análise Estatística de Dados 47

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES 50
4.1.Caraterização dos catalisadores 50
4.1.1.Análise textural dos catalisadores 50
4.1.2.Difração de Raios-X 52
4.1.3 Fluorescência de Raios-X 53
4.1.4.Redução a temperatura Programada 54
4.1.5 Analise Termo gravimétricas 55
4.2 Caraterização das matérias primas 58

4.3 Testes catalíticos 59
4.3.1 Hidrogenação de ésteres de palma 59
4.3.3.Mecanismos reacionais de hidrogenação de éster de palma 66
4.3.4 Estudo cinético de hidrogenação do éster de palma 67
4.3.4.1 Cinética de éster de palma na presença do catalisador de Pt/Al_2O_3 68
4.3.4.2.Cinética de éster de palma na presença do catalisador de $PtMo/Al_2O_3$ 71
4.3.4.3 Modelagem cinética da hidrogenação de éster de palma 73
4.3.4.3.1 Modelo cinético da reação de hidrogenação dos ésteres de palma com Pt/Al_2O_3 73
4.3.4.3.2 Modelo cinético da reação de hidrogenação dos ésteres de palma com PtMo/Al2O3 74
4.3.5. Hidrogenação de éster de palma em catalisador de Mo 76
4.4 Hidrogenação do éster de mamona 76
4.4.1 Análise estatística para hidrogenação de éster de mamona 79
4.5.Hidrólise e hidrogenação simultânea de óleo de palma 83
4.5.1 Análise estatística para hidrogenação de óleo de palma 86
4.5.2 Mecanismos reacionais de hidrogenação dos óleos de palma 91

CAPÍTULO V: CONCLUSÕES E SUGESTÕES 93
CONCLUSÕES 93
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 95

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 96

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

1.1.Contextualização

A hidrogenação catalítica dos óleos vegetais, gorduras ou dos respetivos ésteres graxos, tem crescido nos últimos anos, tanto na modificação das características físico-químicas dessas substâncias, quanto na avaliação das aplicações específicas (GIRALDO et al., 2010). No entanto, uma das aplicações que tem merecido uma grande atenção é a utilização dessa matéria prima renovável, para a produção dos álcoois graxos.

A produção dos álcoois graxos é um processo importante para a indústria, devido as suas várias aplicabilidades em diversos ramos como na fabricação de substâncias tensoativas não iónicas, perfumes, cosméticos, xampus, condicionantes, resinas, na medicina, como suplementos alimentícios, são aplicados também como lubrificantes e na produção de biocombustíveis (MANYAR et al., 2010).

Esse processo de produção dos álcoois graxos através da hidrogenação catalítica vem sendo aplicado há vários anos com a utilização do catalisador de Cu-Cr, tanto partindo dos ácidos graxos quanto aos respetivos ésteres à pressões e temperaturas elevadas entre 20-30MPa e 200-300°C respectivamente (TUREK & CANT., 1994). No entanto, além da necessidade da substituição do cromo devido os seus efeitos ambientais, (SIJPKES, et al, 2004), o catalisador Cu-Cr apresenta baixa reatividade na conversão de matéria prima apesar de ter muita seletividade em álcoois graxos, (ROZMYSŁOWICZ, et al. 2015; SIJPKES, et al. 2004). Essas razões levam ao desenvolvimento de outros procedimentos reacionais e novos catalisadores que possam garantir em condições brandas (baixas temperaturas e pressões) uma hidrogenação mais seletiva. Pode-se afirmar que a maior virtude na produção dos álcoois graxos através de hidrogenação dos seus respetivos ácidos graxos ou ésteres dos ácidos graxos é o estabelecimento de uma metodologia catalítica que as condições sejam mais suáves, com um catalisador muito mais seletivo, maior atividade e estabilidade durante o processo de hidrogenação.

Há anos vêm sendo desenvolvidos alguns novos catalisadores e mecanismos com diversas condições reacionais com a finalidade de elevar a reatividade e a seletividade na produção dos álcoois graxos. Algumas pesquisas propõem a utilização dos catalisadores dos metais nobres porque apresentam melhores rendimentos, seletividade e reatividade durante a hidrogenação dos ácidos graxos ou ésteres para a produção dos álcoois. Até então, várias pesquisas têm utilizado os catalisadores mono e bimetálicos do ruténio (CARNAHAN et al., 1955; CUI 2015), mas existem algumas pesquisas que já utilizaram platina (MANYAR et al.,

2010) e catalisadores de paládio (MARTINELLI, et al, 2005, ROZMYSŁOWICZ, et al, 2012).

Os metais nobres apesar de serem eficientes na hidrogenação dos ácidos graxos e dos ésteres de ácidos graxos é altamente relevante que as condições reacionais sejam controladas para evitar a formação dos produtos indesejados. Por exemplo, é importante que a hidrogenação não converta os álcoois graxos produzidos em hidrocarbonetos e que a temperatura não seja tão elevada a ponto de promover mais reações de descaboxilação e descarbonilação. É de extrema importância que durante a hidrogenação sejam aplicadas as condições mais eficientes que operam sob baixa temperatura e pressão, para economizar energia e custos, e elevar o rendimento do produto de interesse. Desse modo a utilização de catalisadores de platina com e sem promotor molibdénio nas reações de hidrólise e hidrogenação integrada do óleo de palma, hidrogenação de ésteres de mamona e de palma constitui uma dessas tentativas de encontrar catalisador que responde esse processo de hidrogenação de forma mais eficaz.

Segundo MANYAR et al. (2010), o maior desafio na hidrogenação catalítica dos ácidos carboxílicos deve-se ao fato de que o grupo carbonila tem uma polarizabilidade fraca e tem por conseguinte a reatividade menor, situação que pode favorecer a produção de hidrocarbonetos.

MANYAR e colaboradores acrescentam que o alto grau de hidrogenação dos ácidos ou ésteres é necessário, porque favorece o ataque a carbonila, mas é fundamental o controle das condições gerais reacionais, uma vez que uma intensa e contínua hidrogenação em altas temperaturas, os álcoois graxos podem ser produzidos como intermediários para a produção dos alcanos. Daí a necessidade da continuidade em buscar as condições muito mais suaves que favorecem a produção dos álcoois, inibindo a obtenção dos concorrentes reacionais (hidrocarbonetos).

PÉREZ-CADENAS et al., (2007), sustentam que a boa estratégia para a produção dos álcoois graxos é a transformação dos triglicerídeos em seus respetivos ésteres através da reação de transesterificação, posteriormente fazer a hidrogenação desses ésteres em álcoois graxos. Esse método é eficaz pelo fato de os ésteres serem menos corrosivos que os ácidos e pelo fato de que os ésteres podem ser convertidos em álcoois com proporções mais elevadas e facilmente.

ROZMYSŁOWICZ e colaboradores (2015) afirmam que uma das melhores formas para garantir uma maior seletividade na produção dos álcoois graxos é o estabelecimento de

baixas temperaturas e altas pressões. No caso da utilização dos ácidos graxos, essas condições permitem uma forte adsorção dos ácidos graxos na superfície do catalisador em relação aos álcoois graxos, fato que inibe uma nova transformação dos álcoois em alcanos.

O processo de hidrogenação dos ácidos graxos ou ésteres é de extrema importância para a indústria na produção dos álcoois graxos em grande escala. O consumo mundial dos álcoois graxos tem aumentado. Segundo KANDEL et al., (2015) o mercado internacional dos álcoois graxos é avaliado em US$ 1.970.000.000,00 por ano. No entanto, a demanda dessa matéria prima (álcoois graxos) para a produção de uma variedade de produtos tem aumentado e existe a previsão de aproximadamente 3,4% de aumento até 2025 (TAN et al., 2015). A produção anual corresponde a 3,35 Mt/a, daí essa necessidade de encontrar procedimentos, condições reacionais e o tipo de catalisador que possa garantir uma melhor seletividade, maior atividade a pressões e temperaturas mais brandas para aumentar essa produção.

O mercado de álcoois graxos é atualmente alimentado em aproximadamente 50% das fontes renováveis através do processo de hidrogenação dos ésteres dos ácidos graxos dos óleos vegetais e da hidrogenação direta dos ácidos graxos, utilizado catalisadores heterogêneos com maior destaque ao Cu-Cr em condições severas entre 250-300 ^{o}C de temperatura e 2000-3000 Psi de pressão de H_2, (CHAKRABORTY, et al, 2014).

O grande diferencial deste trabalho em relação aos demais que visam a produção de ácidos graxos reside na utilização do metal molibidênio (Mo) com a função de agente promotor das reações de hidrogenação no catalisador Pt-Mo. Não foram encontrados estudos na literatura que tenham utilizado o molbdeneo em catalisadores bimetálicos nas reações para a produção de álcoois graxos. Entretanto, VENKATAKRISHNAN et al, (2015) testaram esse catalisador de PtMo suportado a nanotubos de carbono, comparando com outros catalisadores nas reações de hidropirólise rápido seguido de HDO em vapor ajusante da biomassa para obtenção de hidrocarbonetos. Esses autores constataram que o catalisador PtMo apresentava melhores resultados em relação aos outros catalisadores testados no mesmo estudo.

Um outro aspecto importante é a não utilização de solvente orgânico no meio reacional que contribuem substancialmente para o aumento no custo do processo em escala industrial, além da implementação do processo de hidrogenação integrada dos ácidos graxos do óleo vegetal de palma. Neste processo ocorre a hidrólise dos triglicerídeos no interior do reator surgindo como produtos ácidos graxos e glicerina. Além, da reação de reforma em fase gasosa da glicerina produzindo gás hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO) em seguida ocorre uma reação de hidrogenação dos ácidos graxos produzidos da hidroólise. Esse processo não foi encontrado desenvolvido em nehum trabalho para a produção de álcoois graxos.

Entretanto, COSTA (2014) e DIAZ (2012), estudaram o processo de hidrólise e hidrogenação simultânea com outras finalidades.

Nesta perspetiva, no presente trabalho foram aplicados catalisadores mono e bimetálico de platina e molibdênio suportados em gama alumina para avaliar a sua atividade catalótica nas matérias-primas (ésteres e ácidos graxos).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1.Objetivo geral

Fazer uma avaliação sobre o desempenho dos catalisadores de Pt-Mo, Pt e Mo suportados em alumina, na hidrogenação tanto dos ésteres de palma e de mamona, quanto nos ácidos graxos de palma para produção de álcoois graxos.

1.2.2. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar e caraterizar os catalisadores;
- ✓ Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores preparados;
- ✓ Avaliar a influência dos fatores temperatura, pressão e tipo de catalisador na síntese dos álcoois;
- ✓ Analisar estatistica e cineticamente os dados obtidos na hidrogenação catalítica.

CAPÍTULO II: REVISÃO DA LITERATURA

2.1.Óleos vegetais

Óleos vegetais são matérias primas provenientes da extração de plantas, principalmente das sementes, são constituídos basicamente por triglicerídeos (ésteres de glicerol "1,2,3-propanetriol"). As diferenças entre óleos de diferentes espécies vegetais derivam do tamanho das cadeias hidrocarbonica e do seu grau de insaturação. Embora o número de carbonos desta cadeia possa variar, o mais comum é que o valor oscile entre os 14 e os 22 (MISRA et al., 2010).

OLIVEIRA e colaboradores (2003) consideram ácidos graxos, como sendo aqueles constituídos por ácidos carboxílicos alifáticos, saturados ou insaturados, com uma cadeia carbónica que contem átomos de carbono que variam entre 6-24 átomos de carbono, sem ramificações. Os ácidos graxos mais comuns apresentam cadeias lineares e na sua maioria com pontos de fusão menores.

Os óleos vegetais, como matéria prima renovável têm sido utilizados frequentemente na Indústria Química para a obtenção de uma gama diversificada de produtos através de várias vias, uma dessas vias é atraves de método de hidrogenação. A hidrogenação é um processo fundamental na indústria dos óleos vegetais com a síntese dos diversos produtos de alto valor agregado como, por exemplo, álcoois graxos, ésteres saturados, hidrocarbonetos, etc.

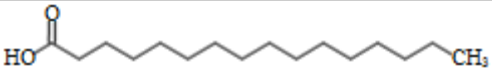
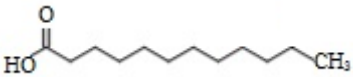
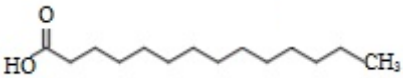
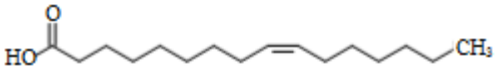
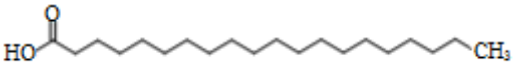
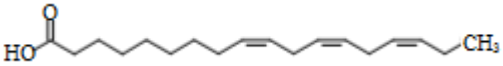
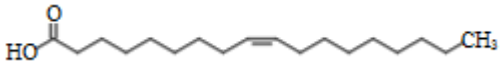
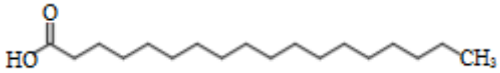
A visão das fontes petroquímicas sobre o seu esgotamento e pelas questões ambientais deu um novo horizonte na exploração das fontes renováveis, caso dos óleos vegetais ou gorduras naturais, como matéria prima para vários produtos químicos e intermediários na síntese de outros produtos de elevado valor agregado através das reações de hidrogenação.

2.1.1.Óleo de Palma

O óleo de palma é considerado óleo balanceado, uma vez que apresenta a quantidade de ácidos graxos saturados em quantidades praticamente iguais com os insaturados, como está ilustrado na tabela 1. É através desse balanceamento dos ácidos graxos saturados (ácido palmítico que está em uma proporção entre 44%-45%) e insaturados (ácido oleico que está em proporção entre 39%-40%), que permite ao óleo de palma facilmente ser cristalizado parcialmente e separado em fração com elevado ponto de fusão ou com uma fração de baixa fusão ou ainda mais em oleína (DEFFENSE, 1985).

Em temperatura ambiente, o óleo de palma é semi-sólido, a sua cor não é estática, variando do amarelo claro até ao laranja-avermelhado. Essa variação da cor deve-se a presença de carotenoides do fruto e do seu nível de oxidação devido as lipoxigenases em frutos escurecidos e estocados por longo período antes de serem processados e através da oxidação catalítica do ferro durante o processamento (EDEM, 2002; DEFFENSE, 1985).

Tabela 1: Composição dos Ácidos graxos no óleo de palma

Ácidos graxos	*Fórmulas*		*Nº:* **C=C**	*% média dos ácidos graxos em peso (g/g)*
	Molecular	*Estrutural*		
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$		0	43,5
Láurico	$C_{12}H_{24}O_2$		0	0,3
Mistírico	$C_{14}H_{28}O_2$		0	1,1
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$		2	10,2
Palmitoleico	$C_{16}H_{30}O_2$		1	0,2
Araquídico	$C_{20}H_{40}O_4$		0	0,2
Linolenico	$C_{18}H_{26}O_2$		3	0,3
Oleico	$C_{18}H_{34}O_4$		1	39,8
Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$		0	4,3

Fonte: próprio autor.

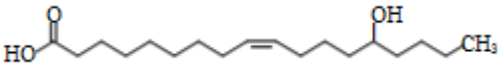
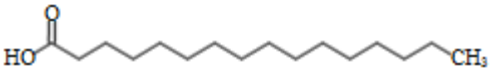
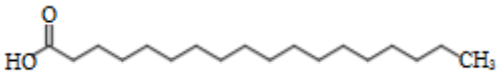
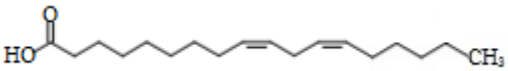
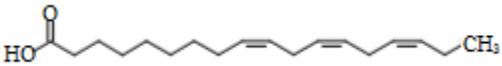
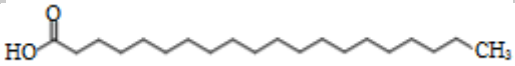
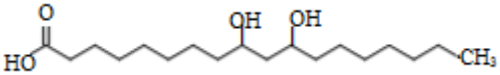
O óleo de palma apresenta uma boa estabilidade térmica e oxidativa. Esse fato deve-se a maior concentração dos ácidos graxos saturados na sua composição. Essa característica é considerada por alguns autores (BORA et al., 2003; EDEM, 2002), como sendo fundamental que esse óleo seja um substituto dos óleos hidrogenados nos produtos alimentares. Isso porque, os vários óleos alimentícios por serem insaturados, precisam passar pelo processo de hidrogenação até alcançar uma consistência necessária. O óleo de palma como qualquer outro óleo vegetal pode ser utilizado como matéria prima para produção de ácidos graxos ou ésteres. Estes produtos por sua vez, através da hidrogenação ou hidrogenólise dos seus ácidos graxos ou ésteres, produz álcoois graxos na faixa de C12-C18 (SIJPKES et al., 2004).

2.1.2.Óleo de Mamona

Os dados atuais indicam a Índia como sendo o maior produtor do óleo de rícino (mamona) no mundo, seguido pela China e Brasil. A Índia é responsável pela produção de cerca de 70% da produção global do óleo de rícino (ALWASEEM, DONAHUE & MARINCEAN, 2014).

A semelhança do óleo de rícino com outros óleos vegetais está na sua composição (composto por triglicerídeos). Entretanto, apresenta algumas diferenças que lhes distingue excepcionalmente. Trata-se do único óleo que contém o ácido ricinolêico em aproximadamente 90% (ALWASEEM, DONAHUE & MARINCEAN, 2014; MUTLU & MEIER, 2010; NAUGHTON, 1974). Este ácido graxo contém carateristicas específicas que o diferencia dos outros ácidos graxos, que é a presenca do grupo hidroxila e da dupla ligação C=C, numa mesma estrutura, como ilustra a Tabela 2.

Tabela 2: Composição dos ácidos graxos no óleo de mamona

Ácidos graxos	*Fórmulas*		*Número de:*		*% média dos ácidos graxos em peso (g/g)*
	Molecular	*Estrutural*	C=C	OH	
Ricinóleico	$C_{18}H_{31}O_3$		1	1	89,5
Oleico	$C_{18}H_{34}O_4$		1	0	3,0
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$		0	0	1,0
Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$		0	0	1,0
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$		2	0	4,2
Linolenico	$C_{18}H_{30}O_2$		3	0	0,3
Eicosanoico	$C_{20}H_{40}O_2$		0	0	0,3
Dihidroxiestearico	$C_{18}H_{34}O_4$		0	2	0,7

Fonte: próprio autor.

Algumas propriedades do óleo de mamona são a solubilidade limitada em hidrocarbonetos alifáticos e uma elevada solubilidade em álcoois simples devido a presença do grupo hidroxila na sua composição em relação aos outros triglicerídeos (ALWASEEM, DONAHUE & MARINCEAN, 2014).

A desidratação catalítica resulta na formação de uma nova ligação dupla na cadeia de ácido graxo. O óleo de rícino desidratado confere boa flexibilidade, seca rápido, excelente retenção de cor, resistência a água e para revestimentos de proteção (NAUGHTON, 1974).

2.2.Transesterificação

A transesterificação é o processo que consiste na reação entre os óleos ou gorduras, que são constituídos por triglicerídeos e um mono-álcool de cadeia curta em excesso, na presença de um catalisador (ácido, alcalino ou enzimático), formando uma mistura de mono-ester (biodiesel) e glicerina, (LIRA, et al, 2015).

As matérias primas utilizadas para a produção dos ésteres graxos ou simplesmente o biodiesel são os ácidos graxos que provêm através dos óleos vegetais (ex: soja, de colza, óleo de palma, óleos dos produtos residuais); gorduras (ex: gorduras como o sebo, banha, e gordura amarela) e através das microalgas (FISHER, NICHOLLS e SANDERSON, 2015).

No processo de transesterificação, durante a conversão de óleos vegetais em mono ésteres são utilizados álcoois metílicos ou etílicos. Nesse processo há sempre redução do peso molecular de um terço dos triglicéridos, a redução da viscosidade por um fator de cerca de oito (8) e aumenta a volatilidade, (AGARWAL, 2007). O éster graxo proveniente de óleos vegetais "biodiesel" possui normalmente 10 a 11% de oxigênio na sua composição. Normalmente essa reação é reversível, portanto, é necessária que seja colocada a quantidade do álcool em excesso, para permitir o deslocamento do equilíbrio para o sentido de formação dos produtos. Como ilustra a Figura 1.

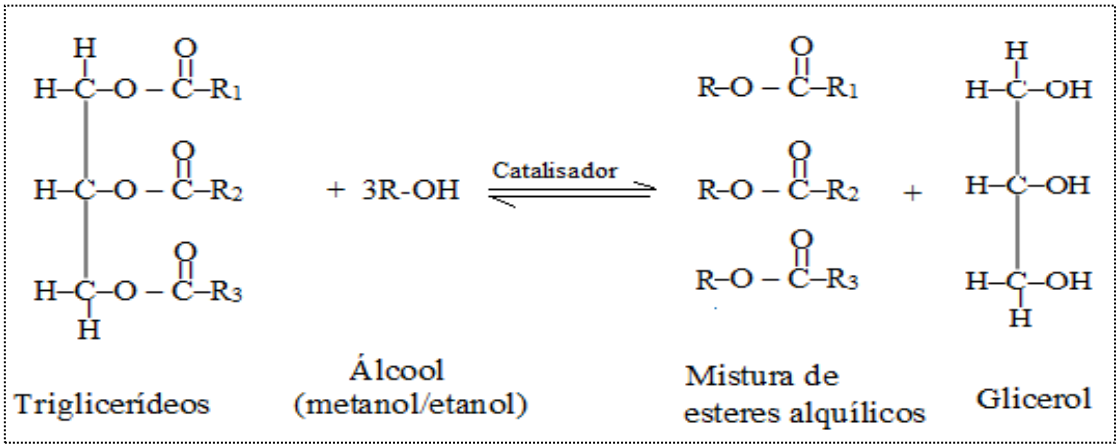


Figura 1: Reação de Transesterificação

Fonte: (Adaptado de MACHADO, FORTES, CRUZ & ARANDA, 2015).

Nas reações de transesterificação têm sido utilizados catalisadores ácidos, alcalinos (ex: NaOH e KOH) e enzimáticos, mas também podem ocorrer sem a presença de catalisadores. Alguns estudos como, por exemplo, de DEMIRBAŞ (2003); AGARWAL (2007) apontam que é viável a utilização dos catalisadores alcalinos, visto que esses permitem que a reação de transesterificação seja mais rápida em relação à aplicação dos catalisadores ácidos.

LIRA e colaboradores (2015) afirmam que existem outras classes dos catalisadores alternativos que são utilizados na transesterificação dos óleos vegetais: bases de Lewis homogéneas ou heterogéneas, ácidos de Bronsted homogéneas ou heterogéneas, ácidos de Lewis homogéneos ou heterogéneos e enzimas. A aplicação dessas classes dos catalisadores tem como objetivo encontrar mecanismos que evitem a formação de sabões, fato que vai permitir a redução do custo e a utilização de matérias primas com menor grau de pureza.

Os fatores que mais afetam o rendimento do biodiesel quando é aplicada a reação de transesterificação dos óleos vegetais são: catalisador, razão molar entre óleo e álcool, temperatura da reação, tempo da reação, presença de umidade e ácidos graxos livres. Frequentemente, as reações de transesterificação que apresentam bons rendimentos de biodiesel, ocorrem a temperaturas que variam entre 60-70 ^{o}C, a uma pressão atmosfera. O tempo da reação, geralmente varia entre 1-2 horas, (AGARWAL, 2007). Segundo FREEDMAN, PRYDE & MOUNTS (1984), a temperatura reacional é um dos fatores importante para garantir bons rendimentos de esteres nas reações de transesterificação dos óleos vegetais. Esses autores sustentam ainda que o tempo de residência é de fundamental importância, visto que, mesmo que a reação ocorra a temperatura ambiente é necessário que seja efetuada a um dado tempo suficiente para que a transesterificação ocorra efetivamente, principalmente quando são utilizados catalisadores alcalinos.

2.3.Álcoois Graxos

Os álcoois graxos são álcoois alifáticos com átomos de carbono que variam entre C6 a C22. Todos os álcoois superiores a C22, são também chamados de álcoois de cera. A produção dessas substâncias teve inicio por volta dos anos 1930, através do processo de hidrogenolise dos ésteres de ácidos graxos (TUREK & CANT, 1994; ADKINS e FOLKERS, 1931).

Uma das primeiras pesquisas sobre essa abordagem de síntese dos álcoois graxos foi o trabalho de ADKINS e FOLKERS (1931). Esses dois autores testaram 21 compostos

orgânicos no estado líquido que culminou na produção dos álcoois graxos, dando o início na produção desses compostos orgânicos.

A necessidade de desenvolver outros catalisadores é de encontrar um catalisador que seja simultaneamente mais reativo e mais seletivo. O mesmo catalisador não deve apresentar as inconveniências detetadas na utilização do promotor Crômio no catalisador aplicado atualmente a escala industrial (Cu-Cr). Para SIJPKES et al., (2004) o catalisador Cu-Cr além de apresentar a baixa reatividade, a utilização do promotor Cr no catalisador, pode não ser adequado, uma vez que é um elemento tóxico. Entretanto, os álcoois graxos produzidos neste processo, alguns têm tido uma aplicação em produtos de uso domestico, por exemplo, na produção de cosméticos e substâncias tensoativas, para além de que o Cr é ambientalmente menos eficiente e é mais poluente.

2.3.1.Produção dos álcoois graxos

O processo para produção dos álcoois graxos é dividido em duas categorias que se diferem entre elas através da fonte da matéria prima: petroquímica e oleoquímica, (RUIZ, 1998). Em processos oleoquímicos são utilizadas as matérias primas renováveis, isto é, os óleos vegetais ou gorduras animais. Nos processos petroquímicos, são utilizadas matérias primas à base do petróleo: olefinas, etileno, propileno e oligômeros.

2.3.1.1.Fontes renováveis

Os procedimentos para produção dos álcoois graxos através das fontes naturais renováveis podem ser efetuados de vias diferentes dependendo da metodologia. Esse processo pode decorrer através de hidrogenação catalítica tanto dos ácidos graxos ou dos ésteres graxos, quanto através de redução do éster graxo por um álcoois e hidróxido metálico, (RUIZ, 1998).

Os álcoois graxos são uma classe de compostos orgânicos aplicados na síntese de outros compostos orgânicos de várias aplicações. Com vista a responder a crescente demanda dessas substâncias, existe uma tendência crescente no melhoramento das metodologias da produção da mesma.

2.3.1.1.1.Hidrogenólise dos ésteres ou ácidos

Geralmente, as reações de conversão das fontes de matérias primas renováveis (éster e ácidos graxos) através da hidrogenação, ocorrem a temperaturas que variam entre 50 ^{o}C até 350 ^{o}C e uma variação de pressão entre 10 atm até 200 atm. Atualmente são conhecidos como métodos da sua preparação, a uma escala considerável, o método baseado em quantidades estequiométricas de hidreto metálico, método de silanos que gera muitos resíduos e o método de hidrogenação. Porém, o método de hidrogenação é considerado o mais simples e mais eficiente em termos de átomos, (FERNÁNDEZ-SALAS et al., 2014; CUI et al., 2015). Segue os esquemas simplificados que ilustram a hidrogenação dos ácidos graxos ou esteres dos ácidos graxos para a produção dos álcoois:

Hidrogenação dos esteres dos ácidos graxos

$$R\text{-}CH_2\text{–}COOR' + H_2 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}OH + R'\text{-}OH \quad (1)$$

Hidrogenação dos ácidos graxos

$$R\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH + H_2 \rightarrow R\text{-}(CH_2)_n\text{-}OH \quad (2)$$

No entanto, a literatura mostra que o melhor rendimento para a obtenção dos álcoois graxos a partir de matéria prima renovável é apreciavelmente melhor quando se faz a hidrogenação dos esteres para álcoois graxos correspondentes em relação a hidrogenação dos ácidos carboxílicos (CARNAHAN et al., 1955). CUI e colaboradores (2015), afirmam que quando numa hidrogenação dos ácidos carboxílicos se adiciona água na reação, o processo evita a ocorrência de condensação indesejada de alguns subprodutos como por exemplo, 2-fenilacetato de fenetilo.

2.3.1.1.2.Redução do éster graxo por álcoois e hidróxido metálico

Esse processo diferentemente da hidrogenação catalítica que se emprega como matéria-prima (éster graxo ou ácidos graxos), aqui apenas são utilizados os éster graxos para produção dos álcoois graxos correspondentes. O processo ocorre a pressão ambiente na presença da solução neutra do éster, álcool e solvente de uma suspensão de sódio metálico em solvente inerte. Esta reação ocorre em duas etapas, a primeira que consiste em reagir o éster com hidróxido de sódio e álcool, a segunda consiste na hidrolise dos produtos da primeira etapa (equação 2 e 3 respetivamente), (RUIZ, 1998).

1ª etapa

$$R–COO–R' + 2Na + 2R''– OH \rightarrow R – CH_2ONa + R'ONa + R''ONa \quad (2)$$

2ª etapa

$$CH_2ONa + R'ONa + R''ONa + H_2O \rightarrow RCH_2\text{-}OH + R'\text{-}OH + 2R''\text{-}OH + 4NaOH \quad (3)$$

2.3.1.2.Fontes petroquímicas

A utilização das matérias-primas como olefinas e parafinas é um processo desenvolvido com vista a reduzir a demanda dos álcoois graxos utuilizando uma diversidade de fontes de matérias prima. Neste processo são aplicados vários métodos cada um deles tem condições especificas (taxa de reação desejada, tipo e estabilidade de catalisador e produtos ou isômeros de interesse). Geralmente os álcoois graxos provenientes das fontes petroquímicas, apresentam número de átomos de carbono entre 12-14, (RUIZ, 1998). São vários os métodos que até então tem sido aplicados nesse processo. No entanto, a literatura aponta que os métodos que apresentam uma maior aplicabilidade a nível industrial através das fontes petroquímicas são processo Oxo (Hidroformilação) que deriva do processo de Fischer-Tropsch de hidrocarbonetos de alto peso molecular e compostos oxigenados a partir de gás de síntese e o processo Ziegler.

2.4.Catálise

Os processos catalíticos para a síntese dos álcoois graxos através da hidrogenação tanto dos ácidos graxos ou ésteres, passam necessariamente pela aplicação tanto dos catalisadores em fase homogénea, (KANDEL et al., 2015; CHAKRABORTY et al., 2014), quanto dos catalisadores em fase heterogêneo, (TAN et al, 2015; MANYAR et al, 2010). Os rendimentos são diversificados para todo tipo de catalisador. Mas os catalisadores que são aplicados em grande escala na síntese dos álcoois graxos, são catalisadores heterogêneos de Cu-Cr, como foi frisado anteriormente.

2.4.1.Catálise Heterogênea

Vários estudos indicam viabilidade e eficiência na utilização dos catalisadores dos metais nobres (Pt, Pd, Ru e Rh) na produção dos álcoois graxos ou mesmo hidrocarbonetos, devido a sua alta atividade nas reações de hidrogenação catalítica (CUI, et al. 2015). Outros estudos sustentam que a aplicação dos óxidos redutíveis (TiO_2, WO_3 SiO_2, CeO_2, ZrO_2, $CeZrO_4$, α-Fe_2O_3, SnO_2, GeO_2 e MoO_3) desempenham uma influência nas reações de

hidrogenação dos ácidos ou esteres para produção dos álcoois, aumentando a atividade e seletividade da reação (MANYAR et a.l, 2010; MENDES et al., 2001; PESTMAN et al., 1997).

Entretanto, os resultados de várias pesquisas demonstram que os catalisadores bimetálicos têm apresentado mais vantagens na produção dos álcoois graxos, uma vez que, o segundo metal não nobre, tem também uma função fundamental de manter a insanturacao para os ácidos graxos insaturados, isto é, garantir com que a insaturação presente em alguns ácido graxo não seja hidrogenada durante a sua conversão, e que sejam produzidos álcoois graxos insaturados (PENG, et al 2010; MENDES et al, 2001; TOBA, et al 1999, PANTULU, et al 1964).

Cada tipo de suporte tem uma funcionalidade diferenciada nas reações de hidrogenação tanto dos ácidos graxos, quanto aos ésteres correspondentes. TAN e colaboradores (2015) em seu estudo avaliaram a influência suportes em catalisadores de Ru e Ru-Sn, suportado tanto em Al_2O_3 e TiO_2 na hidrogenação do ácido oleico, à uma temperatura de 250 ^oC e 5MPa de pressão de H_2 e verificaram uma produção dos álcoois insaturados com uma conversão máxima de 80% e 81% para o suporte de Al_2O_3 e TiO_2 respectivamente.

No entanto, embora tanto os catalisadores mono quanto os bimetálicos foram seletivos, os catalisadores bimetálicos tiveram maior rendimento na produção dos álcoois. Outro aspecto observado neste estudo é o fato de que os catalisadores suportados pela titânia (TiO_2) foram muito mais seletivos na obtenção dos álcoois e tiveram maior rendimento em relação aos suportados pela alumina (Al_2O_3).

Alguns estudos provaram que os óxidos considerados como promotores, normalmente não têm desempenhado algum efeito sobre a hidrogenação para a conversão dos ácidos carboxílicos ou esteres em álcoois (MANYAR et al., 2010).

2.5.Hidrogenação

Nesse processo, podem ser obtidos álcoois graxos correspondentes à cadeia carbónica referente à matéria-prima utilizada, podendo ser um ácido graxo ou ésteres dos ácidos graxos.

2.5.1.Hidrogenação dos Ácidos Graxos

O processo de hidrogenação dos ácidos graxos para produzir álcoois graxos é um processo que ocorre com a formação de vários produtos indesejados, tanto intermediários como por exemplo aldeídos, quanto hidrocarbonetos que podem ser resultantes da hidrogenação dos álcoois graxos que são produtos de interesse.

A literatura demonstra várias vias reacionais e condições diferentes que têm sido aplicados no processo de hidrogenação dos ácidos graxos. Apesar de haver dessa diversas vias, a maioria das pesquisas acreditam que para diminuir a síntese dos produtos indesejados recomenda-se a aplicação de processos mais brandos.

ROZMYSŁOWICZ et al., (2015), utilizando catalisador de Re/TiO_2 à uma temperatura de 220°C e uma pressão 2MPa, obteve uma conversão máxima de 93% em álcoois, convertendo ácido esteárico. Nesse processo, observaram que a produção dos álcoois foi através dos intermediários reacionais (aldeídos), que são formados logo no início da reação. Apesar de ter atingido um bom rendimento, o processo também teve como produtos secundários como ésteres de cera e hidrocarbonetos que se formaram através de descarboxilação, desidratação e hidrogenação subsequente do respetivo ácido carboxílico, álcool correspondente ao hidrocarboneto formado.

MENDES e colaboradores (2001) demonstraram que numa hidrogenação do ácido oleico as principais reações verificadas são a hidrogenação das C=C para o ácido esteárico saturado; a isomerização de ligações C=C para o ácido elaidico insaturado; uma hidrogenação do grupo carboxílico para o álcool oleílico insaturado.

Nas reações de hidrogenólise dos ácidos graxos são também obtidos produtos secundários como esteres dos álcoois graxos, álcoois inferiores e hidrocarbonetos na hidrogenação dos ácidos ou esteres (PANTULU e ACHAYA, 1964). Os álcoois dependendo das condições reacionais podem ser reduzidos para hidrocarbonetos, embora geralmente esse processo não ocorre quando se inicia de um composto carbonílico alifático (KLUSON & CERVENY, 1995). Normalmente a produção de hidrocarbonetos a partir de álcoois graxos quando estes sofre reações de desidratação, podendo produzir hidrocarbonetos saturados ou insaturados.

A conversão dos ácidos graxos durante a hidrogenação aumenta com o aumento do número de atomos de carbono (TOBA et al, 1999). Isto é, quanto mais longa a cadeia carbônica do ácido carboxílico, mais facilmente são obtidos os álcoois graxos no processo de hidrogenação.

A hidrogenação à pressões elevadas dos ácidos graxos favorece a conversão em álcoois graxos, em relação aos esteres, mas é muito mais viável quando forem ácidos graxos puros, isto é, comercialmente qualificados (PANTULU & ACHAYA, 1964). A hidrogenação dos ácidos graxos ocorre muito rapidamente, e é facilmente quebrado por absorção de hidrogénio produzindo aldeídos (intermediários), estes que por sua vez são hidrogenados para produzir um álcool graxo.

Os produtos intermediários no processo de conversão dos ácidos graxos para os álcoois graxos são os aldeídos e cetonas. Normalmente os aldeídos são facilmente reduzidos para álcoois, fato que não é fácil acontecer com as cetonas ROZMYSŁOWICZ et al., (2015).

Dos vários trabalhos referentes a hidrogenação de ácidos graxos para a produção dos álcoois graxos, podemos destacar os estudos de MARTINELLI et al. (2005), em que fizeram a hidrogenação catalítica do óleo de rícino, empregando catalisador de Pd/C, a temperatura de 178 ^{o}C, na presença de limoneno como solvente e dador de hidrogénio. Nesse estudo obteve-se uma conversão de 100%, mas com rendimento máximo dos álcoois graxos de 70%.

Na hidrogenação do ácido recinoléico, obteve-se um rendimento que corresponde a 90% dos álcoois saturados, utilizando catalisador de Cu-Cd, à uma temperatura que varia entre 220 à 250°C e pressões de H_2 entre 3500 à 4000 Psi (PANTULU e ACHAYA, 1964).

Um novo método que demonstrou uma elevada tolerância para vários substratos, em vários ácidos carboxílicos alifáticos, incluindo aos compostos derivados de biomassa, foi demonstrado com a utilização de catalisadores combinados de Ru (acac) 3, trifos e ácidos de Lewis, com rendimento na produção dos álcoois graxos que varia entre 24%-95%. (CUI, et al., 2015).

A aplicação do catalisador bimetálico Re-Os a baixas temperaturas (100-200 ^{o}C) e pressão (25-100 atm), permitiu uma conversão de aproximadamente 90% a partir do ácido decanoico. A seletividade do catalisador nessa reação foi favorecida pela adição na reação do tiofeno que é um modificador do catalisador. O tiofeno apesar de diminuir a atividade do catalisador, aumenta a sua seletividade, diminuindo a formação dos hidrocarbonetos (YOSHINO et al., 1990). Entretanto, sendo o tiofeno, um aromático que contem enxofre e, pela sua natureza, não é viável a sua aplicação em reatores múltiplas aplicabilidade, visto que contamina o reator.

2.5.2.Hidrogenação dos ésteres dos ácidos graxos

O comportamento das reações de hidrogenação dos ésteres dos ácidos graxos, apesar de várias pesquisas considerarem ser mais eficaz sintetizar os álcoois graxos por essa via, não é muito distinto do comportamento reacional na hidrogenação dos ácidos graxos. Em todo caso, sempre há formação dos produtos intermediários e concorrentes, havendo também essa necessidade de aplicação de condições brandas. Mas, independentemente das condições reacionais, algumas pesquisas apontam que a vantagem na produção dos álcoois graxos é utilizar ésteres graxos como matéria prima em comparação com utilização dos ácidos graxos.

É mais fácil e eficaz converter os ésteres dos ácidos graxos em seus álcoois graxos correspondentes, relativamente à conversão direta dos ácidos graxos para os álcoois. Portanto é necessário para facilitar o processo, converter primeiro os ácidos nos seus respetivos ésteres antes da hidrogenação (TOBA et al., 1999).

Alguns dos trabalhos apresentam diversas abordagens que se diferem nas condições reacionais e do tipo de catalisador aplicado para cada pesquisa. Entre estes, destacam-se publicado por MANYAR et al, (2010). Nesta pesquisa os autores, demonstraram em condições mais suaveis que através da hidrogenação catalítica do acido esteárico na presença dos catalisadores Pt/TiO_2 $Pt\text{-}Re/TiO_2$, em pressões e temperaturas baixas, na ordem entre 0,5-2 MPa de H_2 e 60-130 ^oC, houve uma elevada da seletividade e da atividade catalítica. O catalisador monometálico conseguiu uma conversão de até 93% do rendimento dos álcoois. Os autores atribuem a alta atividade do catalisador bimetálico que promoveu mais a produção dos hidrocarbonetos, que a presença do rênio (Re) aumentar a oxifilicidade da superfície, que está associado com a presença dos cátions Re^{n+} que interagem com o par de eletrons do grupo de oxigénio da carbonila.

CHAKRABORTY et al, (2014), utilizando um catalisador a fase homogênea a base de ferro (Fe), a baixas temperaturas entorno de 135^oC e pressão de hidrogênio de 750 Psi, tiveram boa seletividade de alcoóis graxos (98,6%), hidrogenando o biodiesel metilico de coco, apesar de que a conversão não tenha sido tão alta.

PENG, et al, (2010), no seu estudo substituíram o promotor cromio pelo zinco para a hidrogenaçao de biodiesel de palma. Com a utilização de catalisador de $Cu\text{-}Zn//Al_2O_3$ numa temperatura de 240^oC e 10 MPa produziram alcoóis graxos com rendimento de 86,3%.

2.5.3.Fatores que influenciam na hidrogenação para produção dos álcoois graxos

A produção dos álcoois graxos é influenciada por alguns fatores como a temperatura, pressão, tempo de reação, relação mássica, tipo de promotor, suporte e tipo de catalisador.

ROZMYSŁOWICZ et al., (2015) constatram na sua pesquisa que a pressão tem uma influência maior na velocidade da reação, isto é, quando aumentou a pressão reacional do hidrogénio de 2 à 4 MPa, a velocidade da reação aumentou e consequentemente provocou o aumento da taxa de conversão de 40% para 70% depois de 30 min, à uma temperatura de 200^oC.

Através de desoxigenação, processo de hidrogenação catalítica de ácido láurico, na presença de catalisador de 5%Pd/C, 300 ^oC e uma pressão de hidrogénio (2 MPa), foram obtidos produtos diversos dependendo do conteúdo de hidrogénio na atmosfera reacional,

ROZMYSŁOWICZ et al (2012). Embora o processo tivesse em vista a produção dos hidrocarbonetos (59%), foram também observados produtos intermediários na transformação dos ácidos graxos, como é o caso de produção de aldeído e álcool laurico. A produção dos hidrocarbonetos dependia basicamente da hidrogenação dos compostos intermediários. (SNÅRE, et al, 2006). No mesmo estudo de ROZMYSŁOWICZ e colaboradores (2012), constataram que no meio reacional em atmosfera com gás inerte (Argônio) houve também a produção dos mesmos produtos anteriormente obtidos na presença de hidrogénio, mas neste processo através de descarboxilação dos ácidos graxos.

Quando são utilizados os metais nobres é necessária a inserção dos promotoesr na preparação dos catalisadores (PENG, et al, 2010). Alguns autores enfatizam que a aplicação dos solventes orgânicos na reação garantindo o aumento da seletividade e favorecendo a formação dos álcoois graxos (YOSHINO, et al, 1990). Outros autores também afirmam que a utilização dos solventes possivelmente esteja exercendo um efeito adverso sobre a reação (SIJPKES, et al, 2004). Os promotores funcionam de forma a garantir que o metal catalítico esteja com uma maior dispersão possível (PENG, et al, 2010).

2.6.Aplicações dos álcoois graxos e dos seus derivados

2.6.1.Aplicação dos álcoois graxos

Os álcoois graxos são utilizados em combinação entre uma cadeia de carbono lipofílico não polar com o grupo hidroxila polar hidrófilo, na superfície ativas desses compostos devido ao seu carater anfifílico. Isto é, através dessa combinação na interface, os álcoois graxos podem ser usados em emulsões (cosméticos e técnicas) e micro-emulsões. Nas emulsões cosméticas (cremes e loções), os álcoois têm a função de proporcionar consistência, enquanto que nas emulsões técnicas são usados como sendo co-tensioativos e utilizados em solução contra bactérias na forma de vírus de HIV. Os dióis são aplicados como matérias primas para poliésteres, poliuretanos, adesivos, produtos farmacêuticos e produtos têxteis auxiliares, para a produção de polímeros biodegradável (TOBA et al, 1999).

2.6.2.Aplicação dos derivados dos álcoois graxos

Algumas substâncias consideradas como sendo derivadas dos álcoois graxos mais importantes nas áreas de agentes tensioativos são:

*a)**Éteres poliglicólicos de alquila*** – foram os primeiros agentes tensoativos não iônicos que foram fabricados em escala técnica. Para a síntese desta classe de substâncias, álcoois

graxos são feitos reagir com óxido de etileno, numa reação catalisada por base. São aplicados em emulsionantes para cremes, loções óleos de banho, solubilizantes de essenciais. É também aplicado como auxiliar de espessamento para xampus.

*b)**Alquilsulfatos*** – pertencem ao grupo dos agentes tensoativos aniônicos e de agentes tensoativos sintéticos conhecidos. Para sintetizar esta classe de compostos, os álcoois graxos são feitos reagir com SO_3, ácido clorosulfônico, ácido sulfúrico fumagante ou ácido sulfúrico. Os semiésteres resultantes são subsequentemente neutralizados com uma base alcalina, principalmente NaOH. Os alquilsulfatos são particularmente importantes na produção de pastas de dentes, pois não deixam sabor residual no produto, ao contrario dos demais sulfactantes. Já os sulfonatos têm baixo custo e são excelentes produtos de espuma – uma propriedade muitas vezes desejada pelos consumidores, porém, deixam a pele mais seca após sua aplicação, porque removem as gorduras da pele com mais eficiência do que os outros surfatantes.

*c) **Éterglicólico alquilo sulfatos*** – pertencem também ao grupo dos tensoativos aniônicos. Para a síntese, os álcoois graxos reagem com óxido de etileno e os aductos resultantes são levados a reagir com trióxido sulfúrico ou ácido clorossulfónico. A neutralização subsequente é normalmente levada utilizando-se soda cáustica, amoníaco ou etanolamina.

2.7.Hidrólise dos óleos vegetais

Os triglicerídeos ao sofrerem hidrólise térmica produzem ácidos graxos no seu estado saturado ou insaturado e produz também glicerol. Foi descoberto em 1779, pelo pesquisador sueco, Scheele numa reação de hidrólise com azeite na presença de oxido de chumbo, onde obteve uma substância com sabor doce. Somente em 1811, o químico francês, Michel Eugene Chevrel que denominou os produtos de hidrólise como sendo ácidos graxos e glicerina, posteriormente definiu-se as formulas químicas, (JOHNSON e TACONI, 2007).

Há várias pesquisas que estudaram o processo de hidrolise dos óleos vegetais e a posterior utilização dos produtos dessa reação. Nessa reação ocorrem tanto na presença do catalisador como na ausência de catalisador, mas o produto obtido são ácidos graxos e glicerol. De uma forma geral, a hidrólise dos óleos vegetais e/ou gorduras, pode ser representada pelo seguinte esquema reacional:

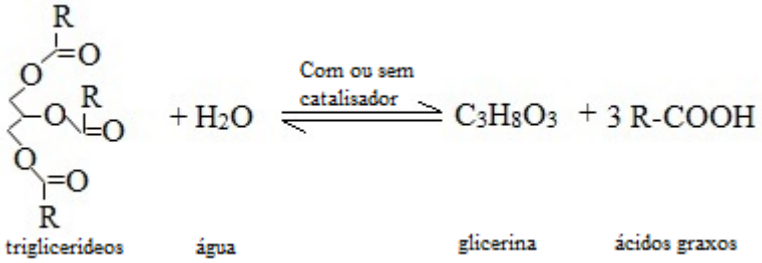


Figura 2: Representação geral da hidrólise dos óleos/gorduras

Fonte: próprio autor.

A hidrólise dos óleos vegetais é um processo que já vem sendo desenvolvido há vários anos na indústria para a produção dos ácidos graxos e glicerol, (MOQUIN e TEMELLI, 2008). Para cada três mols de água, poderá corresponder a 1 mol de triglicerídeo para obter como produto reacional, uma proporção de três ácidos graxos livres e 1 mol de glicerol.

BUZIASSY & NAWAR em 1968 estudaram a hidrólise de triglicéridos e a mistura de diversos glicerídeos sob condições controladas para obterem com sucesso ácido graxo insaturado, distribuído de forma aleatória. (BUZIASSY & NAWAR, 1968).

2.7.1.Glicerina

Glicerina é um dos álcoois mais simples designado na nomenclatura IUPC como sendo 1,2,3 – triol, mas é também designado 1,2,3 – propanotriol, 1,2,3 – trihidroxipropano, gliceritol ou ainda álcool glicol. A descoberta de glicerol tem oferecido de forma surpreendente alguns avanços da purificação ou utilização do glicerol na síntese de vários produtos nas industrias de bebidas, alimentos, como matéria prima de vários produtos químicos, no uso em pesquisas de laboratórios e diversas aplicações na industria farmacêutica, (JOHNSON e TACONI, 2007).

A produção em larga escala de biodiesel impulsionou existência de quantidades excessivas da glicerina por ser o produto secundário, levando a um desequilíbrio no mercado mundial devido à oferta excessiva deste subproduto em varias usinas de biodiesel principalmente na Europa, onde atingiu em 2004 cerca de 350 000 toneladas, (PÉREZ, et al., 2014).

Segundo RAHMAT (2010), várias pesquisas estão sendo desenvolvidas sobre a utilização de glicerina para produção de vários aditivos de extrema importância e interesse para a química verde, algumas dessas aplicações práticas podem ser resumidas em:

- ✓ Reduzir o excedente da glicerina produzido nas usinas de produção de biodiesel, o que é economicamente viável uma vez que poderá resgatar o preço baixo de glicerol no mercado internacional e outras indústrias ligadas a área de oleoquimica e biocombustíveis no geral;
- ✓ Desempenhar um relevante papel no avanço das biorefinarias, bem como a limpeza de ciclo de vida ambiental, para não favorecer na dependência de esgotamento das fontes de petróleo e matéria prima fóssil;

No entanto, o processo de hidrólise dos óleos vegetais, tem sido apontado nos últimos anos como sendo promissor para melhor utilização de glicerina na produção de hidrogénio na presença do metal nobre como catalisador, para posteriormente favorecer a reação de hidrogenação dos ácidos graxos insaturados. SCHULTZ, SOUZA & DAMASO (2014).

2.7.2.Produção de hidrogênio a partir de glicerol

A produção de hidrogénio através da reforma a vapor a fase aquosa de glicerol, é uma técnica promissora para obtenção de hidrogênio através de fontes renováveis, mas o estudo de catalisadores mais eficientes, capazes de diminuir a formação de CO e de diversos subprodutos indesejados, constitui ainda um desafio para os pesquisadores, (WAWRZETZ, 2008).Existem vários processos reacionais utilizados para produção de hidrogênio a partir do glicerina: a reforma a vapor, reforma autotérmica, oxidação parcial, reforma em fase aquosa, (ADHIKARI, FERNANDO e HARYANTO, 2009; MARTIN, et al., 2013).

Relativamente a todas as rotas de produção de hidrogênio a partir de glicerina, o processo mais favorável é a produção por reforma a vapor ou na fase líquida do glicerol, uma vez que para cada mol de glicerina, são obtidos 7 mols de H_2. O que diferencia a reforma a vapor da reforma a fase liquida é a temperatura aplicada no sistema, isto é, na reforma a vapor, normalmente as temperaturas são acima de 500 ^{o}C, enquanto que na reforma a fase liquida as temperaturas são relativamente baixas acima dos 250 ^{o}C e abaixo dos 400 ^{o}C frequentemente.

2.7.2.1.Reforma a fase aquosa de glicerina

A reforma a fase aquosa dos compostos orgânicos solúveis em água a partir das matérias primas de biomassa é um processo atraente para a produção de uma mistura gasosa de hidrogénio e dióxido de carbono que é um dos reagentes com grande importância na

refinaria para a produção de combustíveis líquidos e biocombustíveis, além de que é também um possível vetor da energia futura, (CIFTCI, LIGTHART e HENSEN, 2014).

Na reforma de glicerina o hidrogênio pode ser formado através de desidrogenação, clivagem de glicerol e através de compostos intermediários bem como através de reações de deslocamento de gás de água. No entanto em algum momento esse hidrogênio produzido será consumido através de reações de hidrogenação de certos intermediários na reação. A existência de CO no produto da reação em concentrações baixas é indicativa de que a atividade do catalisador durante a reação foi melhor, isso que condiciona a formação de CO_2 no produto, (WAWRZETZ, 2008).

Uma abordagem geral sobre a fase a reações da reforma a fase aquosa para a produção de hidrogênio a partir das fontes renováveis, particularmente do glicerol podem ser descritas pelas seguintes equações:

a)Craqueamento de glicerol

$$C_3H_8O_3 \rightleftharpoons 3CO_{(g)} + 4H_{2(g)} \quad (5)$$

b)Reação de deslocamento de água-gás

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)} \quad (6)$$

c)Reação geral da reforma a fase aquosa

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 3CO_{(g)} + 7H_{2(g)} \quad (7)$$

Alguns estudos têm demostrado que os metais nobres são eficientes como catalisadores durante as reações de reforma de glicerina/glicerol. A ordem de reatividade dos metais nobres na reforma de glicerol/glicerina: Pd > Pt > Rh > Ru > Ni e todos foram suportados em γ-Al_2O_3. Uma avaliação mais precisa em termos da seletividade, do catalisador de Pt/γ-Al_2O_3 apresentou maior potencial devido a levada quantidade de hidrogénio e 1,2-propanodiol com baixo teor de CO que produziu. WAWRZETZ (2008) fundamenta ainda que para a obtenção de bons rendimentos e alta seletividade na produção de hidrogénio através de reforma fase aquosa de glicerol, o catalisador deve possuir uma elevada atividade de clivagem e a reação de deslocamento de gás-água, enquanto a atividade de hidrogenação de CO e reações intermediarias deve baixar. A atividade e seletividade dos metais nobres suportados

na reforma a fase aquosa de glicerol incluindo os diversos intermediários no meio reacional é influenciada fortemente pelo caráter básico e pelas propriedades ácidas redox do suporte. Isso significa que quanto também forte for o suporte, favorecerá a redução na formação de CO.

CIFTCI, LIGTHART e HENSEN (2014), empregaram Re como promotor de nanopartículas de Pt e Rh suportados em carbono numa reação de reforma a fase liquida de glicerol para a produção de hidrogênio originando um composto modelo para garantir bons rendimentos. Esse fato substanciou que os catalisadores bimetálicos na reforma a fase aquosa facilitam a dissociação de água, aumentando de forma eficaz a atividade catalítica e a taxa de conversão de glicerol na produção de H_2. O aumento da atividade de deslocamento de água-gás na reação está relacionado com a forte ligação de grupo hidroxila (OH) em promotor Re.

LEE, SHIN e KIM (2015), utilizando catalisador de níquel empregando vários tipos de suporte, verificaram um bom desempenho na produção de hidrogênio, com uma conversão de 36%. Na reforma a fase aquosa foi demostrado que a conversão de glicerol e a seletividade do gás e H_2 são fundamentalmente dependente do apoio e da quantidade do catalisador durante o carregamento do reator.

PÉREZ, et al. (2014), utilizando a reforma a fase aquosa de glicerol na presença de catalisadores de níquel suportados sobre alumina e óxido de zircônio, a uma temperatura de 250°C, pressão de 38 atm, demonstraram através dos seus resultados obtidos que essa seria uma das melhores técnicas para a produção de H_2 com bons rendimentos e tornando-a mais competitiva.

2.7.3.Hidrólise e Hidrogenação Simultânea

COSTA, (2014), desenvolveu um processo de hidrolise do óleo de rícino na presença de um catalisador de níquel ($NiO/CeO_2/Al_2O_3$) à 250°C e 280°C de temperatura que permitiu observar-se que o glicerol produzido como doador de hidrogénio possibilitou a hidrogenação do éster insaturado produzido durante a reação. COSTA acrescentou que durante a hidrogenação do éster metálico “in situ” através da reação de reforma do glicerol, o glicerol foi gerado previamente na hidrólise do óleo vegetal, durante 3 horas para alcançar-se o rendimento máximo. DIAZ (2012) aplicou o processo de hidrólise de óleo de soja e de sebo. Neste processo houve a produção dos ácidos graxos insaturados e hidrocarbonetos simultaneamente devido presença e ação dos catalisadores metálicos (Pd/ Ni/Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3) que promoveram as reações de hidrogenação dos ácidos graxos insaturados, durante 1-3h em temperatura de 290°C.

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O óleo de mamona (*Ricinus communis*), o óleo de palma (*Elaeis guineensis*), o éster de mamona e de palma , etanol absoluto (C_2H_6O, P.A. ACS), hidróxido de sódio (NaOH, 1M, Sigma-Aldrich), glicerina (99,99%, P.A. ACS), foram utilizados como matérias primas para as reações de transesterificação e de hidrogenação. O nitrato de tetraminoplatina (II) [$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, Sigma-Aldrich] e o heptamolbidato de amónio tetra-hidratado [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$▪$4H_2O$] (Sigma-Aldrich) foram utilizados como precursores e a Alumina (Al_2O_3, SASOL) como suporte dos catalisadores monometálicos e bimetálicos respetivamente.

3.2 Síntese de catalisadores funcionalizados com metais

3.2.1 Preparação dos catalisadores Pt/Al_2O_3 e Mo/Al_2O_3

O catalisador suportado com alumina e ancorado com platina (Pt/Al_2O_3) foi sintetizado pelo método de impregnação seca. Inicialmente, certa quantidade do suporte foi submetida ao processo de secagem numa estufa à temperatura de 120°C durante 12h para diminuir a humidade. Em seguida, uma quantidade correspondente de [$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$] foi dissolvido em água destilada (8 mL) que foi calculada com base no volume de poros do suporte. A solução de nitrato de tetraminoplatina (II) [$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$] foi adicionada gota a gota na alumina, onde utilizando almofariz fez-se homogeneização completa com o suporte. A mistura reacional foi seca numa estufa a 120°C durante 12 h. Posteriormente, o catalisador foi submetido à calcinação a uma temperatura de 200º C durante 1h. Seguidamente a temperatura da mufla foi aumentada até 400º C durante 2h.

No decurso da preparação do catalisador de Mo/Al_2O_3, foram utilizados os mesmos procedimentos e as mesmas condições utilizadas na obtenção do catalisador de Pt/Al_2O_3, substituindo-se apenas a solução do sal de platina [$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$] pela solução de heptamolbidato de amónio tetra-hidratado [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$▪$4H_2O$].

3.2.2 Preparação do catalisador bimetálico $Pt\text{-}Mo/Al_2O_3$

Procedimento análogo dos catalisadores monometálicos foi realizado para a obtenção do catalisador bimetálico (Pt-Mo) onde foram também aplicadas as mesmas condições da preparação dos catalisadores monometálicos. Inicialmente foi impregnada a solução do sal de molibdénio sobre a superfície do suporte (Al_2O_3). A mistura reacional foi seca numa estufa

durante 12h a 120º C. Em seguida a solução do sal de platina foi adicionada gota a gota e novamente a mistura bimetálica foi submetida à secagem a 120º C durante 12 horas. Finalmente, o catalisador foi calcinado nas mesmas condições descritas anteriormente. A proporção dos metais ancorados nos catalisadores foi de 1,25% Pt em peso e 0,5% Mo em peso em relação ao catalisador.

3.4 Caracterização dos catalisadores

3.4.1 Propriedades texturais

Através do método BET elaborado por Brunauer *et al.*, em 1938, baseado na adsorção física, pode-se determinar a área superficial específica de um sólido. As propriedades texturais dos catalisadores (área específica e volume dos poros) foram determinadas por fisissorção de N_2. A análise foi realizada em um equipamento Micromeritics A.S.A.P. 2020.

Durante a análise, as amostras foram submetidas primeiro a um pré-tratamento que consistiu em pesar uma quantidade correspondente a 0,3g para cada catalisador e deixar numa temperatura de 300°C durante 1 hora numa atmosfera inerte no próprio equipamento. Esse processo designa-se desgaseificação das amostras, que consiste em retirar a água adsorvida por estas amostras. Após 1h, tempo determinado para desgaseificação, as amostras foram retiradas e novamente pesadas de modo a conhecer o peso real da amostra sem umidade. Seguidamente, as amostras foram analisadas numa atmosfera de nitrogénio liquido. A área superficial das amostras foi calculada através do método de BET, o volume e o tamanho de poros pelo método BJH.

3.4.2 Difração de Raios-X

Esta técnica foi utilizada para a identificação das estruturas cristalinas, que compõem os catalisadores. Através de difratômetro da Rigaku, modelo Miniflex II, com monocromador e radiação de Cu, sob varredura angular de 5º a 90º, incremento de 0,05, tempo de contagem de 1s/passo e sem faca. Foi realizada a avaliação do tamanho de partículas cristalinas do parâmetro de rede, avaliação das possíveis modificações do catalisador após impregnação e determinação da distância interlamelar.

3.4.3 Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios X foi aplicada para identificação e quantificar os componentes dos catalisadores através do método quantitativo e qualitativo de óxidos. Nesta pesquisa foi utilizado equipamento de Rigaki, modelo Primini para análise da composição

elementar dos catalisadores. Para a análise de FRX, inicialmente, preparou-se uma pastilha contendo 5g em seguida as amostras foram analisadas segundo o método dos óxidos.

3.4.4. Redução à Temperatura Programada

As análises de TPR consistem na redução dos catalisadores. Frequentemente os óxidos dos metais que compõem os catalisadores dispersos na superfície do suporte através de uma corrente de mistura gasosa que contem um redutor, à temperatura programada. Os ensaios foram efetuadas no equipamento modelo Micromeritics Autochem TPR-2920 Crycooler II, após pesagem de 30 mg da amostra dos catalisadores foram inseridas em um reator de quartzo com uma programação de rampa de aquecimento e controle da temperatura. A amostra foi pré-tratada por uma corrente de argónio com uma velocidade de 40 mL/min a temperatura de 120°C por 1h para diminuir a umidade. No final desse período, sob fluxo de mistura padrão de H_2 e Ar (10% H_2/Ar) na vazão de 50 mL/min, programou-se a rampa de aquecimento de 25°C a 1000°C para todos os catalisadores, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

3.4.5 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi aplicada para avaliar variação de massa dos catalisadores em relação à temperatura/tempo enquanto é submetido a uma programação controlada de temperatura. As análises foram realizadas em um equipamento TG-IRIS fabricante Netzsch, com fluxo de ar sintético (50 ml.min^{-1}) numa faixa de temperatura de 35°C a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1} em N_2. Ao longo dos ensaios utilizou-se aproximadamente 10 gramas de amostras, as condições do sistema operacional consistiu da utilização de N_2 como gás de arraste numa taxa de aquecimento de 10 mL.min^{-1} e 50 mL.min^{-1}.

3.5 Caraterização das matérias primas e produção de biodiesel

3.5.1 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação foi efetuada num reator PARR modelo 4848 com capacidade de 300 mL de volume máximo, com controlador automático da pressão e temperatura da reação monitorada no computador desde a alimentação do reator até a retirada dos produtos. O reator é feito por um aço inoxidável, possui uma agitação mecânica (agitador em formato de pá inclinado), com capacidade de 3000 psi de pressão máxima. Para a preparação do biodiesel (éster de palma e mamona), foi utilizada cerca de 100 gramas de óleo reagindo com 30 gramas de etanol e 1 grama de hidróxido de sódio (catalisador), durante 1h a

temperatura de 60 graus, com uma velocidade de agitação de 400 rpm. Após a obtenção do biodiesel, fez se a lavagem, onde primeiro foi adicionado ao produto obtido 30g de água e deixou-se durante um período para uma melhor separação das duas fases (biodiesel e glicerina). Seguidamente, atraves de processo de filtração, as duas fases foram separadas.

3.5.2. Caraterização das matérias primas

Após a síntese e purificação da mistura, o éster foi retirada uma amostra para análise cromatografica do teor de ésteres formados, quais sejam mono, di e triglicerídeos. Foi ainda analisado o índice de acidez e índice de iodo. O processo de separação das fases do biodiesel foi através de um funil de decantação após o repouso. A parte da glicerina não foi analisada.

3.5.2.1 Determinação do índice de iodo (Método de Wijjs)

A estimação do índice de iodo consiste na determinação do teor dos ácidos graxos insaturados para avaliar a suscetibilidade à rancidez oxidativa, controlar a adulteração de óleo ou gorduras e avaliar o processo de hidrogenação. Para a determinação do índice de iodo, pesou-se 0,15 g da amostra num erlenmeyer de 500 de 500 mL. Adicionou-se 20 mL de solvente (mistura de ciclohexano e ácido acético glacial em volumes iguais) e 25 mL do reagente de wijs. O erlenmyer foi revestido com papel do alumínio e agitado durante 1 h. Em seguida adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio e 150 mL de água. A mistura reacional permaneceu em repouso durante 10 minutos. Finalmente, realizou-se a titulação com tiossulfato de sódio até obter uma coloração amarela. Adicionar novamente gotas de solução de amido e continuar a titular ate desaparecer a cor azul escura. O resultado foi dado em g/mL.

3.5.2.2. Determinação do índice de acidez

O índice de acidez é expresso em miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra de óleo. O índice de iodo foi determinado atraves do método de AOCS. Foram pesados em um erlenmeyer aproximadamente 2g de éster, adicionou-se 25,0 mL de uma solução de éter-álcool etílitico numa proporção de 2:1 e seguidamente foi agitado. Seguidamente 2 gotas do indicador fenolftaleína foi adicionada no erlenmeyer. Titulou-se com solução de hidróxido de potássio 0,1 mol/L até a coloração rosa.

Foi calculado o índice de acidez atraves da expressão:

$$Índice\ de\ Acidez\ \left(mg\ de\frac{kOH}{g}\right) = \frac{V.f_C.C.5{,}61}{m} \quad (8)$$

Onde: V = volume de KOH (mL); fc = fator de correção; C = concentração de KOH (mol/L) e m = massa da amostra (g)

3.5.2.3. Determinação do teor dos ésteres

A caraterização das matérias primas foi efetuada através do cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-2010 com detentor de ionização de chama FID. Os ácidos graxos contidos nas matérias primas (éster de palma e éster de mamona) foram analisados com a finalidade de identificar e quantificar o seu teor percentual dos ésteres metílicos. Foram dissolvidos 0,05g de éster metílico (de mamona e palma) em 1 mL na solução de heptadecanóico, com patrão interno (10 mg/L em heptano). Após a preparação da mistura, retirou-se amostras que foi injetada através da coluna Carbowax com 0,32 mm ID de marca QUADREX em um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-2010 detentor de ionização de chama (FID). Para a injeção de amostra utilizou-se Injetor split/splitless. O tempo de análise para cada amostra foi de 154 minutos, temperatura de 250 ^{o}C.

3.6.Testes Catalíticos

3.6.1.Reações de Hidrogenação dos Ésteres Graxos

As reações foram realizadas num reator Parr de 300 mL de volume, com controle de temperatura e pressão. O reator consiste de um copo de aço inoxidável, com pressão máxima de 200 bar (reator idêntico ao reator que foi utilizado nas reações de transesterificação). Antes de decorrer qualquer reação, a quantidade do catalisador estimada e correspondente para uma reação, foi reduzida com hidrogênio no reator a uma pressão de 10 bar. Inicialmente, o reator foi submetido a vácuo para retirar o ar e seguidamente submetido à pressão de 10 bar de H_2 e aquecido às temperaturas de 280°C, 400°C e 500°C por 120 minutos para catalisador de Pt/Al_2O_3, $PtMo/Al_2O_3$ e Mo/Al_2O_3 respetivamente. Após a redução do catalisador, o reator foi alimentado utilizando o vácuo para evitar a oxidação dos catalisadores. A temperatura de redução dos catalisadores foi baseada nos resultados de TPR.

As reações foram efetuadas com uma razão molar de 1:3 entre matéria prima (éster/óleo de palma) e água destilada. O catalisador foi de 4% em relação a quantidade

mássica da matéria prima, cada reação teve uma duração de 4h e uma velocidade de agitação de 700 rpm.

As reações de hidrogenação utilizando o éster de mamona como matéria prima, decorreram com variação dos fatores: temperatura entre 120°C – 180°C e uma pressão entre 40 bar – 70 bar. Enquanto nas reações de hidrogenação dos esteres de palma, a sua temperatura encontrava-se entre 250°C – 280°C. Quanto às pressões de hidrogénio não se diferem das aplicadas na reação anterior com éster de mamona.

3.6.2.Cinética da reação de hidrogenação dos ésteres de palma

O estudo cinético foi realizado tirando-se alíquotas através da válvula do fundo. Tratando-se de reações que estão envolvidos os gases como um dos principais reagentes, na medida em que se retirou pequena quantidade da amostra do reator, realimentou-se o reator de forma a manter a pressão anteriormente estabelecida. As curvas cinéticas foram efetuadas em 7 tempos, quais sejam, 10 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min e 300 min sem interromper o reator. Os resultados do estudo cinético das reações de palma foram analisados na cromatografia a fim de identificação e quantificar dos produtos gerados.

3.6.3. Reações de hidrólise e hidrogenação integrada do óleo de palma

As reações catalíticas de hidrogenação dos ácidos graxos foram efetuadas num mesmo reator e mesmas condições de água, quantidade e tipo de catalisador. O tempo de reação é também o mesmo de 4h para cada uma delas. Foi utilizado o óleo de palma como matéria prima. As reações foram realizadas em temperatura de 250-280°C e a fonte de hidrogênio foi a glicerina atraves da reação de reforma a fase aquosa desta. O teor de glicerina variou na faixa de 10-30% em relação a quantidade de do óleo. Essa situação de utilização de hidrogenação integrada dos ácidos graxos provenientes de hidrólise dos triglicerídeos torna este processo diferente dos demais utilizadas para produção dos álcoois graxos em face dos demais utilizar uma fonte de hidrogénio externa.

3.7. Caraterização dos produtos

A determinação dos produtos foi efetuada através da cromatografia gasosa em equipamento Shimadzu, modelo GC-2010 com detentor de ionização de chama (FID). Os produtos das reações foram analisados com a finalidade de identificar e quantificar os produtos obtidos e avaliar a conversão e seletividade dos mesmos. Apenas foram analisados

produtos em estado sólido. Os produtos do estado gasoso, não foram analisados neste trabalho.

As amostras foram injetadas através da coluna DE 23, Marca J & W Scientific em um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-2010 com Injetor split/splitless, detentor de ionização de chama (FID). O tempo de análise para cada amostra foi de 90 minutos.

3.8.Estudo cinético

A cinética química consiste no estudo da velocidade das reações tendo em consideração as condições reacionais e os respetivos mecanismos desenvolvidos ao decurso da reação. O estudo cinético é importante na previsão do comportamento das reações desde a escala de bancada até a escala industrial. A velocidade da reação consiste na variação das concentrações (mol/L ou g/L) do reagente por unidade de tempo (min ou segundos). A corelação entre a velocidade da reação com os fatores envolvidos na reação vai se estabelecer a expressão analítica correspondente ao estudo. A constate de proporcionalidade que relaciona a velocidade da reação com a concentração dos reagentes, designa-se constante de velocidade (K).

O estudo cinético pode ser efetuado tanto nas reações em fase heterôgena, quanto nas de fase homogénea. Na ótica de FOGLER (2010), a cinética homogênea diferencia-se da heterôgena pelo fato deste, além da reação química, envolve os 7 etapas que podem ser divididas em três fases:

Etapas físicas:

1. Difusão externa - difusão dos reagentes do ceio do fluido até a superfície externa do catalisador;
2. Difusão interna – difusão dos reagentes da superfície externa para o interior do catalisador;

Etapas Químicas – as etapas químicas são consideradas as etapas determinantes na reação porque normalmente é onde se verifica a fase mais lenta do processo.

3. Adsorção dos reagentes nos sítios ativos;
4. Reação química na superfície entre as espécies adsorvidas;
5. Dessorção dos produtos;

Etapas físicas

6. Difusão dos produtos para fora dos poros do catalisador (transferência de massa);
7. Difusão dos produtos da superfície do catalisador até o seio do fluido.

Normalmente os catalisadores sólidos depois da difusão dos produtos da superfície do catalisador, estes podem ser reutilizados. Para reações que decorrem em várias etapas, normalmente a etapa mais lenta é que determina a velocidade da reação.

A literatura apresenta vários mecanismos para a determinação dos modelos em estudo de cinética heterogénea para as reações de hidrogenação catalítica. A maioria dos mecanismos propostos de forma geral aborda sobre as descrições dos modelos de Langmuir-Hinshelwood e Hougen-Watson (LHHW) e os mecanismos de Eley-Rideal.

No estudo cinético existem vários fatores que interferem o processo e são fundamentais para estudar a influência dos mesmos no processo. SILVA (2008) cita como sendo alguns dos fatores que mais interferem na cinética a concentração dos reagentes, temperatura, pressão, polaridade e viscosidade. Mas para além desses fatores, existe também superfície de contacto e tipo de catalisador. O estudo cinético neste trabalho foi baseado a cinética homogênea e não heterogênea. Para além dos modelos que melhor descrevem a cinética das reações, foram determinados os constantes cinéticos.

3.8.1.Modelos e constantes cinéticos

A metodologia aplicada neste trabalho para a determinação dos modelos cinéticos e das constantes cinéticos foi aplicada por GONÇALVES (2007), particularmente no estudo da cinética homogénea sem inibidor. Durante estudo cinético, qualquer curva cinética gerada com base nos resultados experimentais é matematicamente tratada. Os procedimentos matemáticos aplicados no tratamento dos resultados experimentais têm como finalidade determinar dos coeficientes de regressão linear referente a todas as equações testadas para obter-se o melhor modelo. É considerado melhor modelo, todo aquele que apresentar o menor desvio padrão e maior coeficiente de correlação linear entre os valores experimentais e calculados. Neste trabalho considerando se uma cinética homogénea monomolecular pelo fato de existir o a matéria prima (éster) a ser convertido, equanto o hidrogénio sempre foi alimentado para manter a pressão constante, segue a equação:

$$A \rightarrow B + C \tag{9}$$

Neste caso, a velocidade da reação é determinada pelo desaparecimento dos reagentes (éster graxos ou ácidos graxos resultantes na reação de hidrólise dos triglicerideos) ou aparecimento dos produtos (álcoois graxos e hidrocarbonetos) com o tempo, isto é, podem ser utilizadas as derivadas de concentração para expressar a velocidade da reação, desde que haja adequação pelo inverso do coeficiente estequiométrico da espécie considerada.

O gás hidrogénio alimentado na reação apesar de ser um reagente fundamental na reação, não foi considerado como sendo um reagente em desaparecimento visto que, manteve-se constante, devido a presença da água na reação que provoca vapores. Razão pela qual foi considerado que a pressão de gás na reação foi constante.

Para todas as deduções na definição dos modelos cinéticos que melhor se adequam com os resultados, o reagente A refere-se às matérias primas (éster ou ácido graxo) e os produtos B e C refere-se aos álcoois graxos e hidrocarbonetos respetivamente.

A lei da velocidade estabelecida matematicamente relaciona-se com a velocidade da reação em relação às concentrações (lei da velocidade diferencial) a mesma lei pode ser estabelecida tanto para os reagentes, quanto para os produtos. Mas neste trabalho apenas foi baseado no consumo dos reagentes. Considerando três casos de ordem de reação (ordem zero, primeira ordem e segunda ordem) tem-se:

a) Modelo de ordem zero

Para reações de ordem zero tem-se a expressão da lei da velocidade:

$$-r = K \tag{10}$$

Quando derivado a expressão da lei da velocidade tem-se:

$$-d[A] = Kdt \tag{11}$$

E a integral de ambos os membros da derivada dá:

$$-[A] = Kt + constante \tag{12}$$

Sendo que no início da reação t=0, então a concentração inicial de A corresponde a concentração original do reagente A, $[A]_0$, então, a constnte de integração $[A]_0$.

Logo a equação de ordem zero da lei de velocidade integrada é:

$$[A] = Kt + [A]_0 \tag{13}$$

b) Modelo de primeira ordem

Para reação da primeira ordem tem-se a expressão da lei da velocidade:

$$-r = K[A] \tag{14}$$

Quando derivado a expressão da lei da velocidade tem-se:

$$\frac{d[A]}{dt} = K[A] \tag{15}$$

Rearajando e integrando a derivada dá:

$$\ln[A] = -Kt + constante \tag{16}$$

Considerando que a concentração inicial de éster estava presente no inicio da reação, então a lei da velocidade para essa reação da primeira ordem é:

$$\ln[A] = -Kt + +ln[A]_0 \tag{17}$$

c) Modelo de segunda ordem

Para reação da segunda ordem tem-se a expressão da lei da velocidade:

$$-r = K[A]^2 \tag{18}$$

Ou

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]^2 \tag{19}$$

Rearranjando essa equação da lei da velocidade, fica:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = Kdt \tag{20}$$

A equação final integrado fica:

$$\frac{1}{[A]} = Kt + constante \tag{21}$$

Considerando que o reagente não foi convertido no tempo igual a zero, o valor da constante da integração seria:

$$\frac{1}{[A]} = Kt + \frac{1}{[A]_0} \tag{22}$$

3.9.Planejamento e Análise Estatística de Dados

Neste trabalho foi usado um planejamento fatorial completo com dois níveis (2^3), utilizando os dados os resultados encontrados experimentalmente nas reações de hidrogenação de éster de palma, éster de mamona e na hidrólise e hidrogenação simultânea do óleo de palma com glicerina.

Em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou nas respostas. Se a combinação de *k* fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2*k* experimentos. Normalmente, os níveis dos fatores são nomeados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto, porém o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais. Os sinais para os efeitos de interação de 2ª ordem e de ordem superior entre todas as variáveis do planejamento, realizando todas as combinações possíveis, são obtidos pelo produto dos sinais originais das variáveis envolvidas. Desta maneira, é possível construir as colunas de sinais para todas as interações e, assim, elaborar a matriz de coeficientes de contraste.

Para a efetivação do planejamento experimental utilizou-se o Design Expert 9.06. O principal objetivo no tratamento dos dados de ANOVA é a avaliação da interação entre os fatores, correlacionando os seus efeitos individuais e/ou conjuntamente. Foi também avaliada através da ANOVA variação total da resposta com base no somatório de quadrados e média de quadrados. Para todos os experimentos foi efetuado um planejamento fatorial completo com dois níveis e três fatores (nas reações de hidrogenação de éster de palma e mamona os fatores foram temperatura, pressão de hidrogénio e o tipo de catalisador, enquanto nas reações de hidrólise e hidrogenação simultânea foram temperatura, teor de glicerina e tipo de catalisador) como está ilustrado nas tabelas 3, 4 e 5 a seguir. Em todos os resultados experimentais não foram feito repetições, nem há pontos centrais.

Tabela 3: O planejamento experimental para as reações de hidrogenação de éster de palma

Stad	Run	Factor 1 T (^oC)	Factor 2 P (bar)	Factor 3 TC (%)	Rendimento Conversão (%)
1	8	250	40	Level 1 of C	4.91
2	3	280	40	Level 1 of C	29.89
3	2	250	70	Level 1 of C	13.14
4	7	280	70	Level 1 of C	55.63
5	4	250	40	Level 2 of C	8.38
6	1	280	40	Level 2 of C	6.87
7	6	250	70	Level 2 of C	15.92
8	5	280	70	Level 2 of C	25.72

Onde: T = Temperatura (^oC); P = Pressão (bar); TC = Tipo de Catalisador;

Level 1 of C = catalisador de Pt/Al_2O_3 e Level 2 of C = catalisador de $PtMo/Al_2O_3$

Tabela 4: Planejamento experimental para as reações de hidrogenação de éster de mamona

Stad	Run	Factor 1 T (^oC)	Factor 2 P (bar)	Factor 3 TC (%)	Rendimento Conversão (%)
1	3	120	40	Level 1 of C	14.5
2	2	180	40	Level 1 of C	34.3
3	6	120	70	Level 1 of C	20.4
4	4	180	70	Level 1 of C	7.6
5	8	120	40	Level 2 of C	24.7
6	5	180	40	Level 2 of C	24.6
7	1	120	70	Level 2 of C	14.5
8	7	180	70	Level 2 of C	16.0

Onde: T = Temperatura (^oC); P = Pressão (bar); TC = Tipo de Catalisador;

Level 1 of C = catalisador de Pt/Al_2O_3 e Level 2 of C = catalisador de $PtMo/Al_2O_3$

Tabela 5: Planejamento experimental para as reações de hidrólise e hidrogenação integrada de óleo de palma

Stad	Run	Factor 1 T (^oC)	Factor 2 TG (%)	Factor 3 TC (%)	Rendimento Conversão (%)
1	3	250	10	Level 1 of C	80.1
2	6	280	10	Level 1 of C	72.5
3	7	250	30	Level 1 of C	61.8
4	5	280	30	Level 1 of C	81.5
5	8	250	10	Level 2 of C	43.9
6	4	280	10	Level 2 of C	28
7	1	250	30	Level 2 of C	75.5
8	2	280	30	Level 2 of C	75

Onde: T = Temperatura (^oC); TG = Teor de Glicerina; TC = Tipo de Catalisador;

Level 1 of C = catalisador de Pt/Al_2O_3 e Level 2 of C = catalisador de $PtMo/Al_2O_3$

Para a análise estatística de dados, foram considerados apenas os dados correspondentes a conversão da matéria prima (éster de palma e mamona, óleo de palma) em produtos (álcoois graxos e hidrocarbonetos).

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1.Caraterização dos catalisadores

4.1.1.Análise textural dos catalisadores

A análise textural dos catalisadores ($Pt/\gamma\text{-}Al_2O_2$; $Mo/\gamma\text{-}Al_2O_2$; $PtMo/\gamma\text{-}Al_2O_2$) foi efetuado com a finalidade de conhecer a área superficial, o volume e diâmetro específico dos poros, como ilustra a tabela 6.

Tabela 6: Área superficial, volume e tamanho de poros dos catalisadores e do suporte (γ-Al2O3)

Catalisador	Área superficial-BET (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Diâmetro de poros (Å)
$\gamma\text{-}Al_2O_3$	161,2	0,382	78,0
$PtMo/Al_2O_3$	165,4	0,396	87,3
Pt/Al_2O_3	173,0	0,449	81,6
Mo/Al_2O_3	159,3	0,418	83,5

Fonte: próprio autor.

Para as análises texturais dos catalisadores, tomou-se como base os dados do suporte ($\gamma\text{-}Al_2O_3$) onde foram impregnados os metais precursores. É fundamental referenciar que existem diferentes tipos de aluminas, que têm sido aplicados como suporte em vários processos catalíticos. E cada um desses tipos apresenta distintas áreas superficiais. Essa diferença deve-se por um lado pelo tipo de alumina (γ, α, θ) FARRAURO (1987) e por outro lado deve-se a temperatura através da qual foi sintetizado, FARRAURO (1987), TANABE (1989). Na maioria dos processos catalíticos que usam a alumina como suporte, frequentemente aplicam as γ e θ aluminas, considerados como sendo aluminas de transição ou aluminas de natureza anfotérica, devido a presença do grupo hidroxilo acido-base na superfície. Essas aluminas possuem uma área superficial específica entre 180 e 350 m^2/g. Apresentam mesoporos, com uma quantidade muito baixa de microporos, razão pela qual, são bons na difusão de moléculas maiores, RAMÍREZ, et al (2000), TANABE (1989).

Nesta pesquisa os metais precursores dos catalisadores, foram impregnados em $\gamma\text{-}Al_2O_3$, com uma área superficial (161,2 m^2/g) e mesoporosos. O valor da área superficial não está exatamente na faixa indicada em algumas literaturas RAMÍREZ, et al (2000), TANABE (1989), mas, está aproximadamente nessa faixa.

A área superficial do suporte é fundamental para estabelecimento da área superficial do catalisador preparado e na atividade catalítica dos mesmos catalisadores. É importante que sejam consideradas as propriedades químicas do suporte como sendo determinantes no desempenho do catalisador preparado durante o processo reacional. O suporte pode influenciar nas propriedades do catalisador e no comportamento catalítico deste, uma vez que, afeta sobre os metais impregnados nele durante a interação entre eles através dos seus efeitos geométricos, estrutura morfológica, mudanças eletrónicas CÁRDENAS (2006). Para RAMÍREZ, et al (2000), a utilização de alumina como suporte, desempenha a função fundamental de dispersão dos metais Pt e Mo nele impregnados.

A adição de metais precursores no suporte de γ-Al_2O_3 promoveu alteração na área superficial dos catalisadores preparados, em comparação com a área superficial do suporte. Os catalisadores que contém o Pt, na sua composição apresentaram aumento da sua área superficial comparando com a área do suporte. Contrariamente do catalisador monometálico de Mo/γ-Al_2O_3, a adição do Mo gerou a diminuição da área superficial do catalisador. O aumento da área superficial nos catalisadores (Pt/Al_2O_3, PtMo/Al_2O_3) em relação a área superficial específica do suporte alumina (γ-Al_2O_3), pode ser atribuída a ação textural deste metal precursor atuando como espaçador, dificultando deste modo o contato entre as partículas e evitado a sinterização. Para uma situação similar que foi contestada por LECLERQ e colaboradores (1994), sustentaram que a modificação do catalisador bimetálico aumentando a sua área superficial deveu-se a alta flexibilidade e mobilidade que o Mo possui quando associado com um outro metal. Constataram que esse fenómeno acontece sempre independente da ordem de impregnação dos metais precursores sobre o suporte. Por outro lado, SIMÕES (2008) acredita que o aumento da área superficial do catalisador bimetálico após a introdução do Pt no catalisador monometálico de molibdénio deveu-se provavelmente a maior dispersão do molibdénio sobre o suporte, que consequentemente provocou a desobstrução de poros. No caso do catalisador Mo/Al_2O_3, a diminuição da área superficial específica deste pela impregnação do molibdénio em relação a área do suporte, pode ter sido causado pela sinterização do suporte durante a impregnação ou calcinação ou ainda pode ter sido causado por obstrução dos poros do suporte pelas partículas do óxido de molibdénio ou ainda mais pode ser devido ao efeito da combinação de ambos. Segundo RAMIREZ et al (2000), após sintetização dos catalisadores de CoMo/Al-MCM, os resultados da área superficial mostraram que a impregnação de Co, MCM-41 e Mo, gerou a diminuição da área superficial dos catalisadores em relação a área do suporte (alumina). Segundo estes autores, essa situação deveu-se ao bloqueio dos poros e consequentemente a perda da área superficial

do catalisador. Alguns trabalhos já apresentaram um fenómeno idêntico com os mesmos metais, mas com suportes diferentes, SIMÕES (2008) catalisador de PtMo suportado a dois tipos de zeólitas, LECLERQ et al. (1994) catalisador de PtMo/SiO_2. Nesses trabalhos houve fenómenos semelhantes a fenómenos encontrados nesta pesquisa em que a introdução de molibdénio provocou uma diminuição da área superficial do catalisador em relação a área superficial do suporte. Para catalisador bimetálico de PtMo há sempre uma tendência de aumentar a área aproximando a área do suporte.

De forma geral, podemos dizer que a impregnação dos metais sobre a alumina causou uma pequena alteração nas suas propriedades texturais, porém, sem grande relevãncia.

4.1.2.Difração de Raios-X

Analisando o difratograma dos raios-X Figura 3, pode-se constatar que todos os difratogramas de todos os catalisadores apresentam fases características do suporte (γ-Al_2O_3), isto é, em todos os catalisadores, não houve alteração da estrutura cristalina do suporte. Apenas verifica-se o aparecimento dos picos característicos do suporte (38,5^o, 45,8^o e 67,0^o).

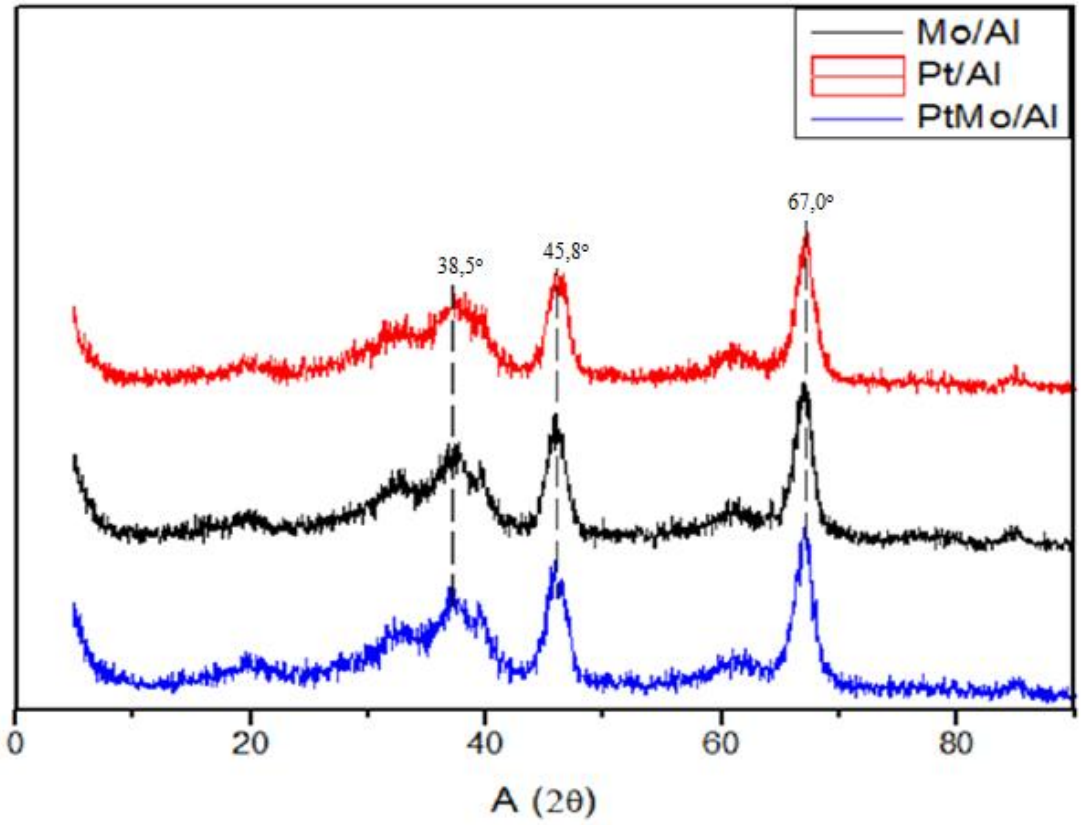


Figura 3: Difratograma dos Raios-X dos catalisadores suportados em alumina (γ-Al2O3)

Fonte: próprio autor.

No difratograma não é possível verificar picos correspondentes aos dois metais (Pt e Mo) impregnados. A baixa intensidade de picos de Pt pode estar relacionado, por um lado com sobreposição dos picos deste metal e os picos do suporte (39,7^o, 46,0^o e 67,5^o) e por outro lado esse fato é atribuído uma maior dispersão do metal sobre o suporte. (Fato verificado na pesquisa de NA, et al. (2014), onde avaliaram em várias temperaturas o DRX do Pt/γ-Al_2O_3). Além disso, a quantidade do metal no suporte pode ter influenciado bastante para não verificação dos picos do Pt nos dois catalisadores que contem a platina.

Para o caso do Mo no catalisador Mo/Al_2O_3 e PtMo/Al_2O_3, não foram detectados os seus picos devido ao baixo teor do Mo no suporte, razão pela qual, apenas foram identificados os picos de γ-Al_2O_3. Algumas pesquisas como de MALAIBARI, et al (2015), já apresentaram resultados parecidos, onde com uma variação do teor do Mo sobre o suporte, não foram identificados os seus picos. Esse fato foi observado ainda no trabalho de MALAIBARI, et al (2014). Em que aumentou o teor de Mo até uns 10% sobre γ-Al_2O_3, apenas foram verificados os picos do suporte.

Nos resultados de DRX do catalisador PtMo/C não foi possível identificar os picos de Mo, tal como tem sido observado em alguns estudos. Portanto nessa situação inferiu-se que, a ausência de picos de Mo ao longo do difratograma, o Mo não esteja ligado com Pt e que esteja presente em estruturas amorfas do suporte, (HASSAN, 2014).De forma geral constatou-se que atraves de resultados de DRX nao tem sido fácil identificar os picos correspondentes a platina devido a sobreposição ou alta dispersão do metal sobre o soporte. O mesmo que foi observado para molibdénio devido ao seu baixo teor no suporte.

4.1.3 Fluorescência de Raios-X

Os resultados obtidos através de análise com a FRX dos catalisadores, revelaram a percentagem mássica dos óxidos dos metais que compõem os catalisadores, como ilustra a tabela 7

Tabela 7: Teor dos óxidos que compõem os catalisadores através de FRX

Catalisadores	**Pt/Al_2O_3**		**Mo/Al_2O_3**		**PtMo/Al_2O_3**		
	PtO_2	Al_2O_3	MoO_3	Al_2O_3	PtO_2	MoO_3	Al_2O_3
Composição (%)	1,33	98,67	0,46	99,54	1,37	0,43	98,20

Fonte: próprio autor.

A análise dos resultados indica a presença das componentes já previstas na composição dos catalisadores (Pt, Al e Mo), que são resultantes dos seus respetivos precursores durante a impregnação destes. Apesar de ter-se obtido os resultados previstos, existem uma pequena diferença nos valores previstos encontrados do FRX. É possível constatar que houve tendência em um incremento para os valores de platina em algumas décimas (1,25% valor teórico para 1,33% do FRX e de 1,25% para 1,37%) para os catalisadores monometálico e bimetálico com platina respetivamente, enquanto, para os valores do molibdénio houve uma redução (0,5% valor teórico para 0,46% do FRX e 0,5% para 0,43%) para os catalisadores monometálico e bimetálico com molibdénio respetivamente. As pequenas diferenças entre as quantidades teoricamente previstas e das quantidades obtidas no FRX, podem ser atribuídas ao erro experimental durante a preparação dos catalisadores. Contudo esses resultados são aceitáveis uma vez que estão dentro dos limites de precisão dos 95% da quantidade prevista.

4.1.4.Redução a temperatura Programada

Os resultados da análise de redução à temperatura programada dos três catalisadores sintetizados, estão ilustrados na Figura 4 abaixo. Nos perfis de redução dos três catalisadores apresentados, verifica-se que o catalisador de platina apresenta um único pico de redução, enquanto os catalisadores de PtMo e Mo apresentam dois picos.

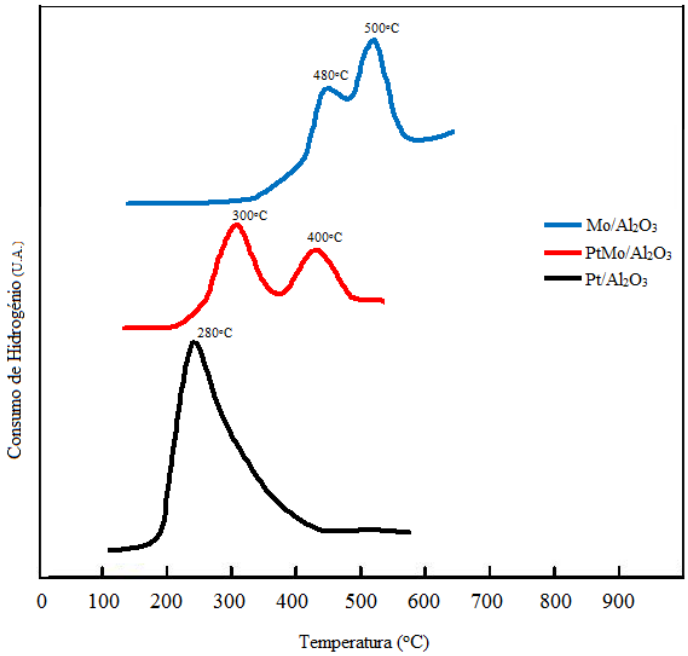


Figura 4: Perfil de redução à temperatura programada dos catalisadores Pt/Al2O3, PtMo/Al2O3 e Mo/Al2O3
Fonte: próprio autor.

O perfil de redução para os catalisadores de Pt/Al_2O_3 apresentou apenas um pico que indica a redução de platina Pt^{+4} para Pt^0 a uma temperatura de 280°C. Na literatura, alguns trabalhos de SOUSA (2001); ARANDA (1995) estudaram o mesmo catalisador de platina suportado em γ-Al_2O_3, encontraram mesma temperatura de redução 280°C. Segundo estes autores essa situação deve-se ao fato de que ocorre uma boa dispersão das espécies de platina sobre alumina. Neste contexto, o consumo de hidrogênio verificado, como fundamenta LIESKE *et al* (1983), pode se dizer que a redução dos óxidos no catalisador de platina, ocorreu efetivamente bem numa taxa aproximadamente 100%.

O catalisador de Mo/Al_2O_3 apresentou dois picos de redução, o que significa que a redução ocorreu em duas etapas. O primeiro pico que ocorreu a temperatura de 480°C, estaria a corresponder a redução do Mo^{+6} para Mo^0. O segundo pico aos 500°C estaria a corresponder a redução do Mo^{+4} para Mo^0. Houve a variação para os picos de redução da temperatura do catalisador de Mo/Al_2O_3 com uma pré-redução à temperatura entre 150°C ou 300°C e o segundo pico em aproximadamente 480°C, (WANG et al. 1997). Para PARK, OH & RHEE (1997) ao fazerem a redutibilidade do catalisador de Mo/Al_2O_3 encontraram no perfil um pico de redução em 500°C. Os resultados de Mo apresentaram um perfil de redução do catalisador semelhante a apresentada no estudo de BOSTON (2007). Neste estudo, o autor preparou o catalisador de Mo/Al_2O_3 aplicando dois tipos de metodologia, mas verificou-se uma semelhança nos perfis encontrados, com diferença da temperatura de redução. Segundo WANG et al. (1997) durante a redução de catalisador de Mo/Al_2O_3 é normal que apareçam dois picos de redução, sendo que o segundo pico que aparece numa temperatura mais baixa, consiste na redução das espécies superficiais do Mo^{+6} octaedricamente coordenados e o segundo pico de redução tetraédrica do Mo^{+4}.O catalisador bimetálico PtMo apresenta um perfil de redução do catalisador com H_2 com dois picos, semelhante do ocorrido no catalisador de Mo. No entanto a adição de platina no catalisador bimetálico permitiu com que a temperatura de redução diminuísse em relação ao catalisador Mo/Al_2O_3, com pico a temperatura mais alta em 400°C. O primeiro pico corresponde a redução de platina Pt^{+4} para Pt^0. O segundo pico corresponde a redução de molibdénio Mo^{+6} para Mo^o. Segundo fundamentam SIMÕES (2008) e WANG et al. (1997), a adição de platina em Mo permitia a diminuição da temperatura para o consumo de hidrogénio.

4.1.5 Analise Termo gravimétricas

Os resultados de TGA estão ilustrados nas Figuras 5-7 e na tabela 5, o resumo das reduções de cada catalisador. De uma forma geral, todos os catalisadores apresentaram uma

redução contínua. Para os catalisadores que contêm o Mo (Mo/Al_2O_3 e $PtMo/Al_2O_3$) que corresponde aos gráficos 5 e 7 respetivamente, apresentam duas reduções na sua representação, sendo que a primeira é mais acentuada em relação a segunda.

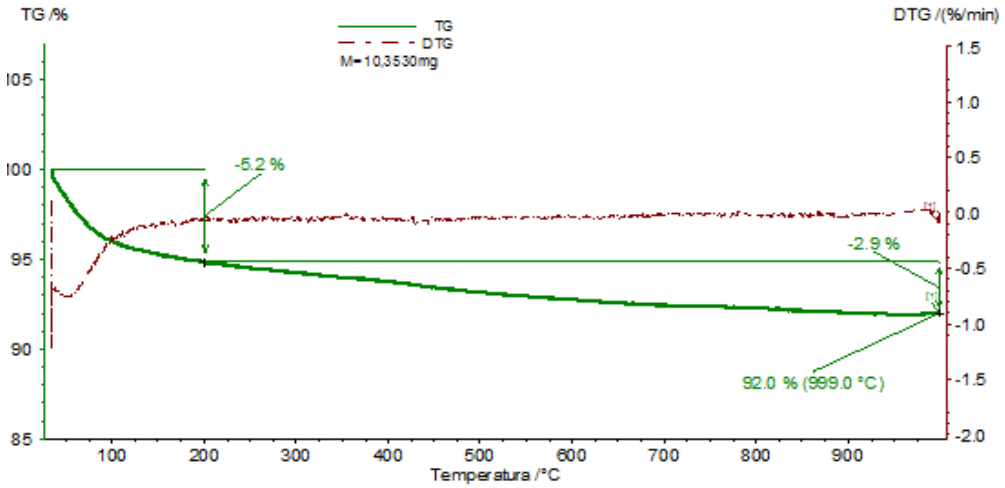


Figura 5: Curvas de TGA e TGD do catalisador de Mo/-Al2O3

Fonte: próprio autor

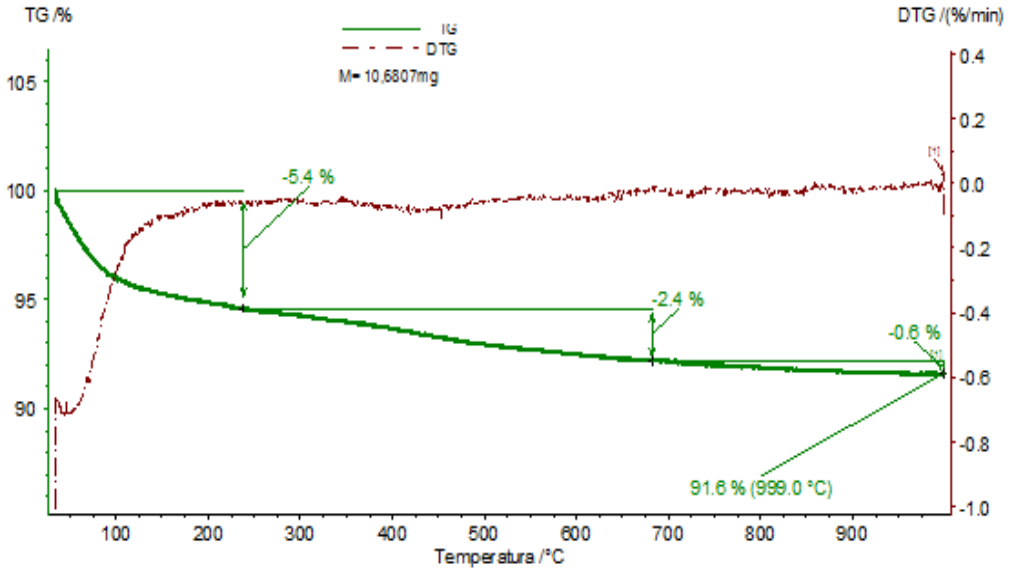


Figura 6: Curvas de TGA e TGD do catalisador de Pt/-Al2O3

Fonte: próprio autor

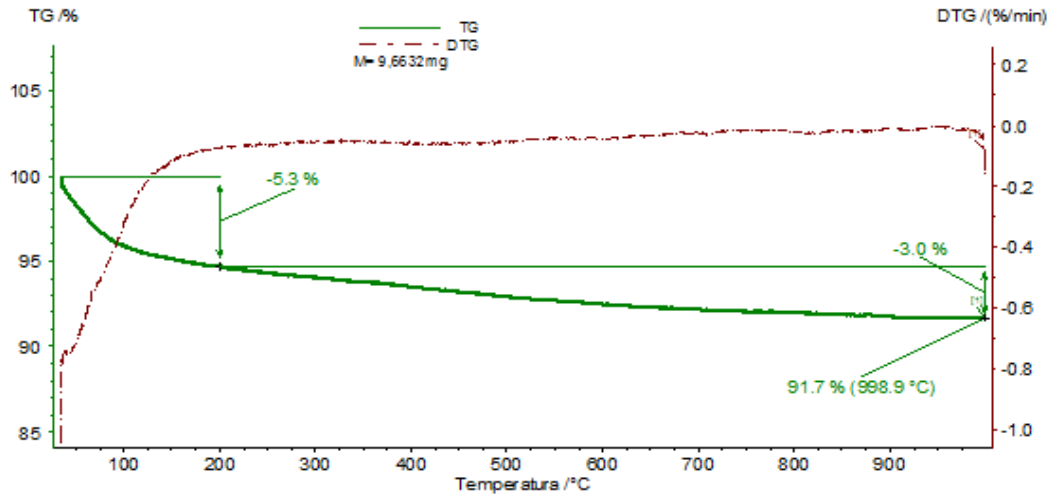


Figura 7: Curvas de TGA e TGD do catalisador de PtMo/-Al2O3

Fonte: próprio autor.

Tabela 8: Resumo dos resultados de TGA de todos catalisadores

Redução	**Amostras**					
	Mo/Al_2O_3		Pt/Al_2O_3		$PtMo/Al_2O_3$	
	Temperatura	*Perda de massa*	*Temperatura*	*Perda de massa*	*Temperatura*	*Perda de massa*
Primeira	24-200°C	5,2%	24-224°C	5,4%	24-200°C	5,3%
Segunda	200-999,0°C	2,9%	224-676°C	2,4%	200-998,9°C	3,0%
Terceira	---	-----	676-999,0°C	0,6%	---	-----
Total	***24--999,0°C***	***8,1%***	***24--999,0°C***	***8,4%***	***24--998,9°C***	***8,3%***

Fonte: próprio autor.

Com base nos resultados apresentados na tabela 8, o catalisador de Pt apresenta maior perda de massa (8,4%) dos 24,0°C até 999,0°C, relativamente ao catalisador de Mo que nas mesmas temperaturas perdeu 8,1% de massa e ao catalisador bimetálico (8,3%) no mesmo intervalo de temperatura. Obviamente, essas diferenças apresentadas entre os catalisadores é despresível. Para todos os catalisadores, a primeira etapa ou nível de redução do catalisador corresponde a dessorção de água estrutural. A segunda perda de massa verificada através de TGA possivelmente corresponde a uma perda de água remanescente nos catalisadores de forma contínua. Mas também pode ser atribuída a queima de material orgânico proveniente dos precursores dos metais que foram incorporados durante a impregnação.

4.2 Caraterização das matérias primas

Na tabela 9 estão apresentados os resultados de índice de iodo, índice de acidez e o teor de ésteres dos ésteres utilizados como matéria prima nas reações de hidrogenação. O óleo de palma utilizada nas reações de hidrolise e hidrogenação simultânea não foi caraterizado.

Tabela 9: Algumas das características físico-químicos do biodiesel de palma e mamona utilizada na pesquisa

Características	Biodiesel de Mamona	Biodiesel de Palma
Índice de Iodo	83	42
Índice de Acidez	0,4%	1,7%
Teor de ésteres	98,11	97,65

Fonte: próprio autor.

O percetual encontrado através das análises cromatográficas do teor dos ésteres no biodiesel de palma e de mamona indica que as condições reacionais aplicadas na preparação foi eficaz uma vez que obteve-se uma boa conversão dos mono, di e triglicerídeos, tendo se obtido o teor de ésteres de palma de 97,65% e para o ésteres de mamona 98,11 Os valores percetuais do teor dos ésteres estão dentro das especificações de ANBT ANP 42. A eficiência na conversão dos ácidos graxos em ésteres é determinada pelos processos reacionais de preparação. As melhores condições de conversão permitem uma excelente conversão dos mono, di e triglicerídeos em monoésteres, isto é, na medida em que o biodiesel (éster metil/etil) é formado, ocorre uma diminuição proporcional da quantidade de triglicerídeos em di e monoglicerideos que por sua vez são também consumidos em biodiesel, (MENEGHETTI, 2015).

Para o caso do éster de mamona, o índice de iodo foi de 83%. O que confirma o que se esperava que o éster de mamona apresenta-se alto grau de insaturação devido à presença do ácido ricinoleico que possui alto grau de insaturação. Segundo BUENO (2007) as características e a composição do biodiesel pelas características e composição da matéria prima utilizado na sua preparação. O éster de palma, como se esperava, apresentou 42% do índice de iodo, o que significa que é composta com maior teor de ésteres saturados, isto é, quase um pouco acima de metade na sua composição é de ésteres saturados, como ilustra a Tabela 1.

O índice de iodo é a medida do grau de insaturação, isto é, determinação a quantidade de numero ligações insaturadas de óleo ou gordura através de absorção de halogénios,

(TICKELL, 2000). Os valores tabelados sobre o índice de acidez para os ésteres de palma e mamona, revelam que os métodos aplicados durante a sua produção foram excelente, pelo fato de valor, 0,4% que corresponde ao índice de acidez de éster de mamona estar dentro das normas de ANP EN 14104, em que deve ser 0,8 mg KOH/g. Enquanto o índice de acidez de éster de palma (1,7%) foi um pouco superior da estabelecida nessa norma, isso pode ter sido influencia na metodologia de preparação. Mas esse valor é consideravelmente aceitável.

4.3 Testes catalíticos

Os resultados dos testes catalíticos foram apresentados em forma de tabelas e gráficos para melhor ilustração.

4.3.1 Hidrogenação de ésteres de palma

Os resultados de hidrogenação de ésteres de palma na presença dos dois catalisadores (Pt/Al_2O_3 e $PtMo/Al_2O_3$) são apresentados na tabela 10 a seguir. Os resultados de hidrogenação de éster de palma utilizando o catalisador de palma serão apresentados separadamente nos títulos subsequentes. Os resultados das reações basearam-se em análises dos perfis cromatográficos. Para os álcoois graxos, os seus perfis estão em 47 min e 49,6 min que correspondem aos álcoois graxos C16 e C18 respetivamente. Quanto aos hidrocarbonetos, os seus padrões foram obtidos aos 25,8 min, 30,3 min, 34,6 e 37,8 min que corresponde a C15, C16, C17 e C18 respectivamente.

Tabela 10: Ilustra os resultados da hidrogenação dos ésteres de palma

Reações com éster de palma	***Conversão (%)***	***Seletividade (%)***		*Hidrocarb.(%)*	
		Álcoois Graxos	***Hidrocarb.***	***Par***	***Ímpar***
$Pt/Al2O_3$ (40bar e 250°C)	4,9	73,9	26,2	67,7	32,3
$Pt/Al2O_3$(70bar e 280°C)	55,6	57,5	42,5	10,9	89,1
Pt/Al_2O_3(70bar e 250°C)	13,1	89,4	10,6	28.8	71,2
Pt/Al_2O_3(40bar e 280°C)	29,9	91	9	26,8	73,2
$PtMo/Al_2O_3$(70bar, 280°C)	25,7	73	27	51.1	48,9
$PtMo/Al_2O_3$(40bar, 250°C)	8,4	85,8	14,2	77,8	22,2
$PtMo/Al_2O_3$(70bar, 250°C)	15,9	67,1	32,9	71,3	28,7
$PtMo/Al_2O_3$(40bar, 280°C)	6,9	91,8	8,2	50,8	50,2

Fonte: próproio autor.

A hidrogenação catalítica dos ésteres de palma deu origem a álcoois graxos e hidrocarbonetos como previsto. Os álcoois graxos produzidos foram correspondentes aos

ésteres que as originaram (C16 e C18). Já para os hidrocarbonetos, além dos C16 e C18, foram também obtidos os C15 e C17 devido à ocorrência de reações de descarbonilação. Com base nos resultados da Tabela 10, observou-se que os catalisadores sintetizados apresentaram uma boa atividade no processo catalítico tendo produzido os compostos de interesse. Tanto o catalisador monometálico, quanto bimetálico de platina promoveram a conversão de éster de palma em diversos produtos (álcoois graxos que são produtos de interesse, e hidrocarbonetos), houve alguns traços de ácidos graxos na reação, mas em proporções muito baixas. É ainda provável que tenha sido formado alguns produtos gasosos, mas nesta pesquisa não foram analisados os produtos em fase gasosa.

Quanto à conversão e à seletividade, o catalisador monometálico de platina apresentou uma maior conversão de até 55,6% dos ésteres de palma em produtos, com uma seletividade em álcoois graxos de 57,5%. Esse resultado foi alcançado a uma temperatura de 280°C e 70 bar de pressão de hidrogénio durante 4h de reação. Nas mesmas condições de reação (temperatura e pressão) o catalisador bimetálico de PtMo obteve uma baixa conversão em comparação com o catalisador monometálico. A conversão foi de 25,7% dos ésteres em produtos (hidrocarbonetos e álcoois graxos), mas apresentou uma melhor seletividade de 73% em álcoois graxos e os restantes 27% corresponde aos hidrocarbonetos. Essa redução da conversão no catalisador bimetálico em relação ao monometálico é um indicativo de que o segundo metal (molibdénio) reduziu o platina na conversão dos ésteres de palma tendo reduzido a conversão do platina quando comparado com o catalisador bimetálico PtMo. A maior influência na redução de Pt por para Mo, relacionado com a seletividade na produção de álcoois graxos, foi tao notório para reações que decorreram a temperatura e pressão de 280 e 70 bar respetivamente. Onde se destacou que no catalisador bimetálico apesar de baixa conversão apresentou maior seletividade. e conseguiu aumentar a seletividade dos álcoois graxos. Consequentemente esse efeito reduziu a produção de produtos concorrentes (hidrocarbonetos e ácidos graxos). Esse fato foi fundamentado por MANYAR et a.l, 2010; MENDES et al., 2001; PESTMAN et al., 1997 que a utilização do segundo metal não nobre melhora o desempenho de hidrogenação tanto dos ésteres, quanto dos ácidos graxos para produção dos álcoois graxos com maior seletividade. Uma análise mais precisa dos resultados relacionando a conversão e a seletividade mostraram que quase todos os fatores tiveram efeitos determinantes.

Uma vez que algumas condições apresentaram baixas conversões mais apresentaram altas seletividades em álcoois graxos. Para a seletividade em álcoois graxos o tipo de catalisador não teve uma maior influência como ilustram dados da tabela 10. A literatura tem

apresentado que o maior rendimento (conversão e seletividade) na produção dos álcoois graxos através de hidrogenação catalítica dos catalisadores em fase heterogénea é alcançado em condições mais suaves (temperaturas e pressões de hidrogênio baixas). MANYAR et al, (2010) obtiveram uma conversão de 93% utilizando catalisador de Pt/TiO_2 em pressões e temperaturas na ordem entre 0,5-2 MPa de H_2 e 60-130 ^oC respetivamente. Neste caso, o maior rendimento na conversão pode ter sido alcançado por maior tempo de reação aplicada nesta reação e pelo tipo de suporte. O tipo de suporte é importante para influenciar a atividade do catalisador. No estudo de TAN et al (2015) utilizaram os catalisadores de Ru e RuSn em dois (2) tipos de suportes Al_2O_3 e TiO_2 a uma temperatura de 250 ^oC e 5MPa de pressão de H_2, constataram que os catalisadores suportados em TiO_2 apresentavam maior rendimento na produção dos álcoois graxos em relação ao catalisador suportado em Al_2O_3.

As reações efetuadas na com catalisador monometálico de Pt promoveram a maior produção dos hidrocarbonetos com cadeia carbónica impar (C17 e C15), enquanto o catalisador bimetalico PtMo produziu mais hidrocarbonetos de cadeia carbônica par (C16 e C18). Esse situação ocorreu provavelmente pelo facto desse catalisador (Pt/Al_2O_3) ter provocado as reações de descarboxilação e descarbonilação enquanto a utilização de catalisador bimetálico produziu mais hidrocarbonetos pares que foram resultados de desidratação de álcoois grxos produzidos. Outro aspeto mais interessante é o fato de que as reações que decorreram a baixas temperaturas de 250^oC, apesar de terem tido baixa conversão de uma forma geral, obtiveram a seletividade dos álcoois graxos de 85,8% para o catalisador $PtMo/Al_2O_3$ e 89,4% para catalisador de Pt/Al_2O_3 em relação aos hidrocarbonetos com uma conversão de 8,4% e 13,1% respetivamente. Isso pode ser indicativo que, as reações a temperaturas mais elevadas, transformam parte dos álcoois graxos gerados em hidrocarbonetos através da desidratação dos alcoóis. A maioria das reações utiliza alguns solventes orgânicos e maior tempo de residência reacional para garantir uma maior conversão e seletividade. No entanto, conforme ilustram os resultados na Tabela 10, a os catalisadores monometálicos e bimetálicos aplicados nesta pesquisa tiveram bons resultados na conversão e seletividades dos ésteres de palma em álcoois graxos.

A utilização da água destilada no processo apresentou uma nova situação impressionante nas reações de hidrogenação de ésteres porque o reator é apenas alimentado uma única vez com o hidrogênio externo. Uma vez que a água contida no reator produz vapores que permite com que a pressão do reator permaneça no estado desejado. Este fato diferencia esta pesquisa de maioria das pesquisas publicadas uma vez que tem sido necessário

fase uma alimentação contínua de hidrogénio quando ele é consumido durante a hidrogenação.

4.3.2 Análise estatística para hidrogenação de éster de palma

A Tabela 11 ilustra os resultados de tratamento dos dados experimentais de hidrogenação de éster de palma atraves do Design Expert 9.06.

Tabela 11: Resultados de hidrogenação de éster de palma mediante a tabela de ANOVA

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	1986.85	5	397.37	66.30	0.0149	significant
A-Temperatura	***717.45***	*1*	***717.45***	*119.70*	*0.0083*	
B-Pressão	***455.42***	*1*	***455.42***	*75.98*	*0.0129*	
C-Tipo de catalisador	*272.38*	*1*	*272.38*	*45.45*	*0.0213*	
AB	*103.82*	*1*	*103.82*	*17.32*	*0.0532*	
AC	***437.78***	*1*	***437.78***	*73.04*	*0.0134*	
Residual	11.99	2	5.99			
Cor Total	1998.84	7				

O P-valor associado à estatística do test-F (P-valor = 0,0149) observado na tabela ANOVA sugere um nível de significância de 5% (α = 0,05), rejeita-se a hipótese de que conjuntamente os fatores não têm efeito, ou seja, o modelo é estatisticamente significativo. Apesar dos testes de hipótese do modelo e os fatores temperatura, pressão, tipo de catalisador e a interação temperatura e tipo de catalisador serem significativos estatisticamente, as interações temperatura e pressão e a interação temperatura, pressão e o tipo de catalisador não estão dentro do intervalo de confiança significativo, de acordo com a tabela de ANOVA e dos coeficientes de estimativa.

Na tabela de coeficiente de estimativa, as interações não significativas, apresentaram-se entre os seus intervalos de confiança o zero (0), o que faz com que esses não sejam significativos. Conforme o valor de R^2 (coeficiente de determinação) 99,40% das variações do rendimento são explicadas pelas variações dos fatores envolvidos no modelo, ou seja, todos os fatores envolvidos no estudo afetam em 99,40% na conversão de éster de mamona em produtos (álcoois graxos e hidrocarbonetos), o que significa que os fatores envolvidos no modelo são adequados para explicar o comportamento do rendimento. Além disso, o rendimento médio é igual a 19,58 sendo que o coeficiente de variação ou a dispersão relativa é de 12,21%.

Nos resultados da tabela de ANOVA observa-se resíduos com dois graus de liberdade, o que justifica que o modelo foi ajustado para que o modelo fosse significativo estatisticamente. No ajuste do modelo, as interações entre os fatores BC (Pressão e tipo de catalisador) e ABC (Temperatura, Pressão e tipo de catalisador) foram excluídos do modelo para que se torna-se valido no intervalor de confiança de 95%. Como pode se constatar que essas interações não constam na tabela de ANOVA. A interação BC (Pressão e tipo de catalisador) apesar de estar presente na tabela de ANOVA não é estatisticamente significativa no intervalo de confiança de 95%, embora o modelo seja estatisticamente significativo no mesmo intervalo de confiança.

Equação final do modelo codificado

Rendimento = 20,06 + 9,47*A +7,55*B – 5,84*C +3,60*AB – 7,40*AC (23)

Análise da contribuição dos fatores

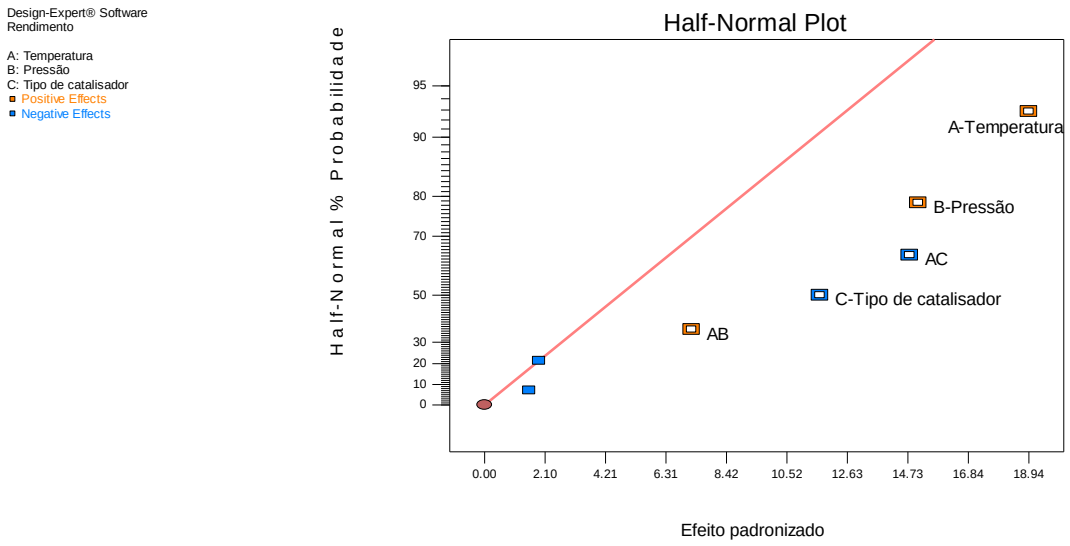


Figura 8: Efeitos dos fatores e suas interações na hidrólise integrada do óleo de palma

Como ilustra a Figura 8, os fatores e interações que mais tiveram maior contribuição na conversão de durante a hidrogenação de éster de palma, foram os três fatores, temperatura, pressão e tipo de catalisador e a interação entre a temperatura e tipo de catalisador. Os fatores temperatura e pressão, e a interação temperatura e pressão tiveram efeitos positivos, enquanto o fator tipo de catalisador e interação temperatura e tipo de catalisador tiveram efeitos negativos. Nesse tipo de gráfico, os fatores que mais tiveram impacto no processo se encontram mais a direita abaixo da linha vermelha e os que têm menor impacto esta mais a esquerda e muito próximo da linha vermelha. Em suma a Figura 8,

demonstra com clareza o que já tinha sido representado na equação de regressão linear sobre os fatores que tiveram maior influência no processo.

Para a validação do modelo são apresentados os gráficos de normalidade, Predicted vs Atual, Residuals vs Run e Residuals vs Predicted. Conforme ilustram os gráficos de normalidade e de predicted vs Actual o modelo estatisticamente é valido uma vez que a distribuição dos resíduos ou termo de erro é normal. Todos os pontos estão ao longo do eixo da linha central para o gráfico de Predicted vs Atual e para o gráfico de normalidade todos os valores estão muito próximo do eixo central.

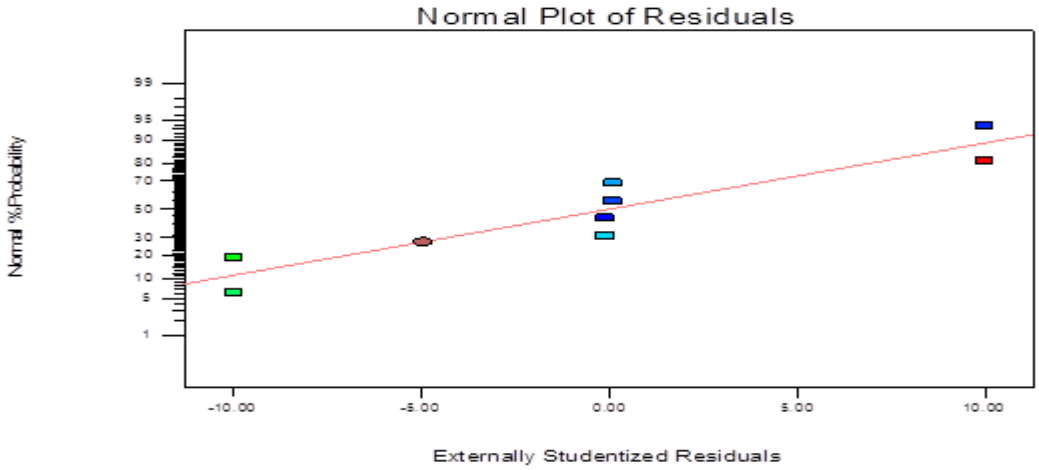


Figura 9: Probabilidade normal dos resíduos de reação de hidrogenação de éster de palma

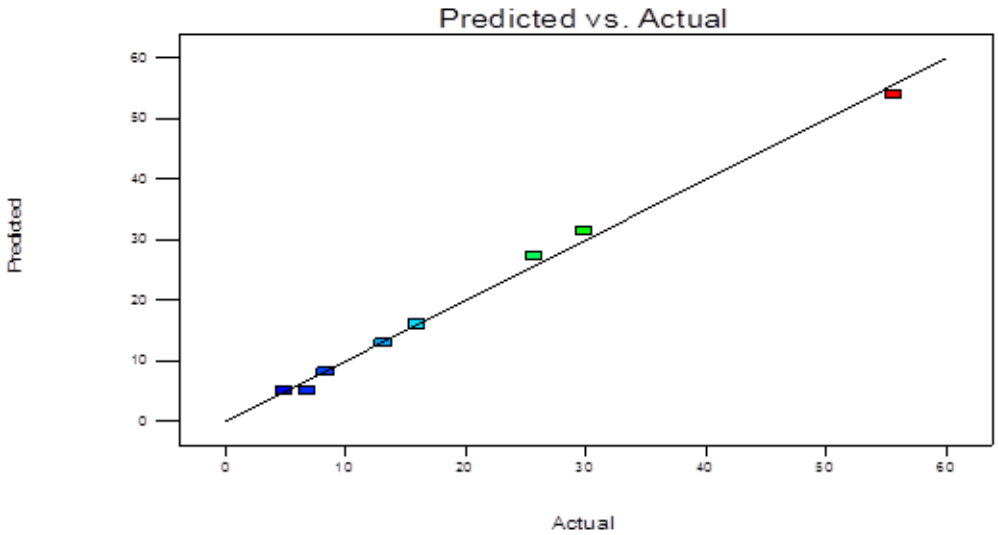


Figura 10: Distribuição de pontos Predicted vs Actual de reação de hidrogenação de éster de palma

Através dos gráficos de Residuals vs Run e Residuals vs Predicted ilustra-se que o modelo tem a média de distribuição igual a zero porque os pontos estão próximo da linha central apesar de existirem 4 pontos que estão distante da linha central, nenhum desses pontos é out-line e variância constante porque todos os pontos estão dentro dos limites.

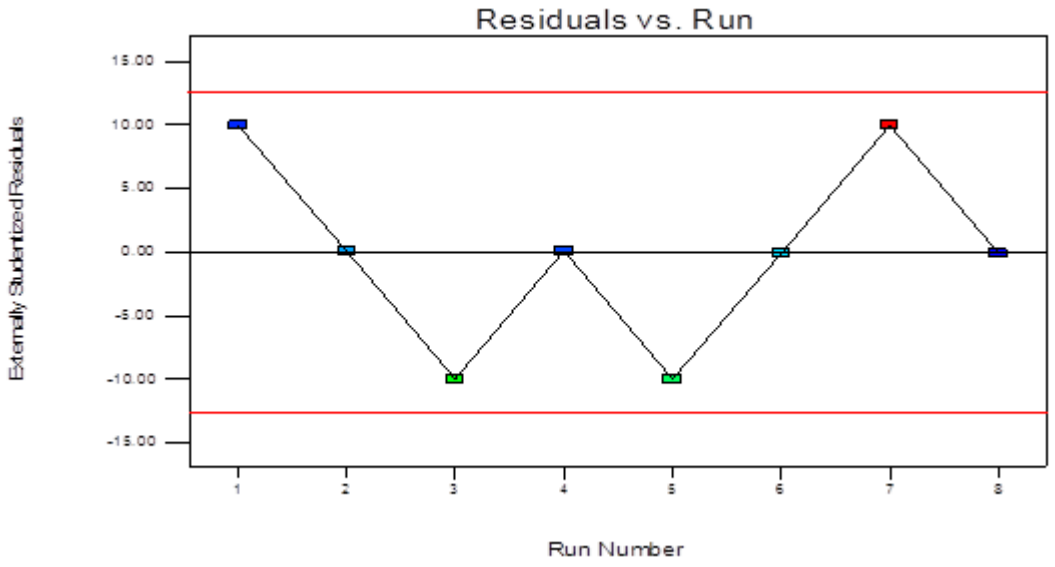


Figura 11: Resíduos versus run de éster de reação de hidrogenação de éster de palma

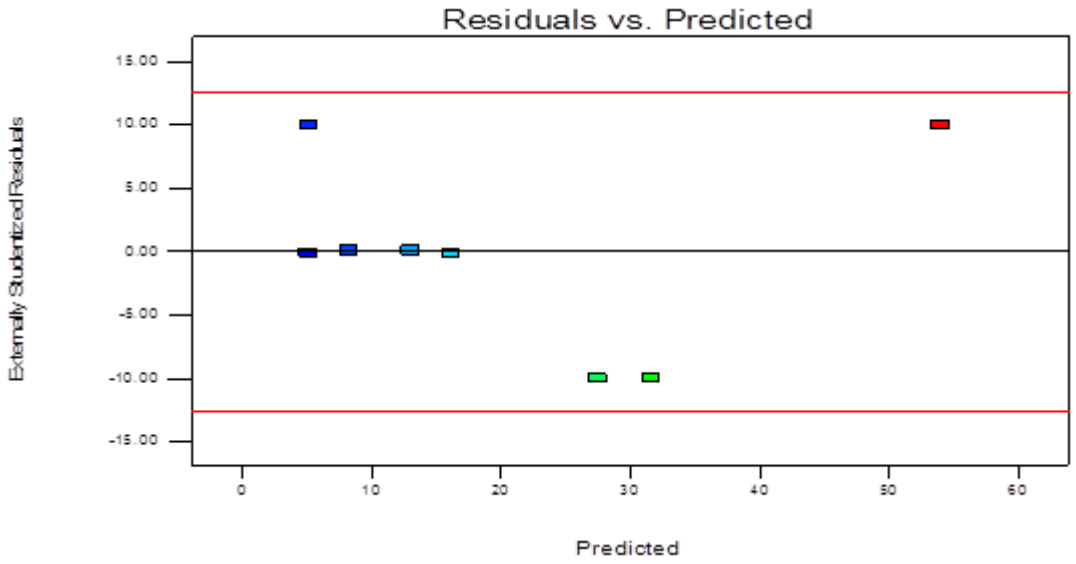


Figura 12: Resíduos versus dispersão dos valores previstos de reação de hidrogenação de éster de palma

A Figura 12 mostra os resíduos no eixo vertical e os valores previstos na horizontal. Observa-se, que os pontos estão dentro de um intervalo (as duas linhas retas horizontais de

cima e de baixo) ao longo da reta horizontal. Uma vez que os pontos da dispersão de resíduos são aleatoriamente distribuídos em torno do eixo horizontal, o modelo de regressão linear é apropriada para os dados, embora verificam-se uns pontos que estão proximo das linhas de intervalo de confiança.

4.3.3.Mecanismos reacionais de hidrogenação de éster de palma

A hidrogenação catalítica dos ésteres é um processo que ocorre com a síntese de vários produtos, dependendo das condições aplicadas nessa reação. Como era de se esperar nas reações efetuadas nesta pesquisa, quanto a hidrogenação de éster de palma, foram sintetizados para além dos produtos de interesse "álcoois graxos", produtos concorrentes do produto de interesse, que são hidrocarbonetos. (Vide Figura 13).

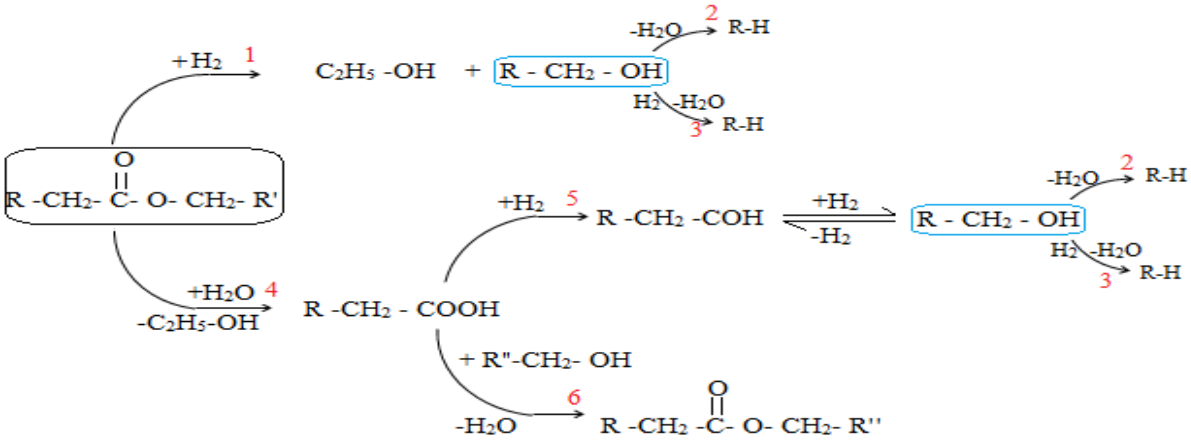


Figura 13: Esquema de mecanismos de hidrogenação dos ésteres de palma

Fonte: próprio autor

A ilustração do mecanismo de hidrogenação dos ésteres de palmamostra os vários caminhos possíveis que as reações de hidrogenação pode tomar para a formação dos álcoois graxos. Na reação 1, observa-se que os ésteres sofrem a hidrogenação direta produzindo dois (2) álcoois, sendo um dos quais o álcool graxo correspondente do éster e o segundo refere-se ao álcool utilizado durante a produção deste éster (metanol ou etanol). Entretanto, o álcool graxo produzido pode por sua vez sofrer a desidratação, formando os hidrocarbonetos insaturados (reações 2) ou ainda pode sofrer uma hidrogenação sucessiva, isto é, haver mais a adição do hidrogénio no álcool graxo, o que pode produzir hidrocarbonetos saturados (reações 3).Tendo em conta que a reação de hidrogenação ocorreu na presença de água, o éster pode sofrer uma hidrólise (reação 4), produzindo um ácido graxo correspondente e álcool de baixo

peso molecular (metanol ou etanol). O ácido graxo sintetizado pode por um lado ser hidrogenado parcial (reação 5) e produz um aldeído graxo (intermediário) instável e este por sua vez sofre uma segunda hidrogenação e produz um álcool graxo.

Por outro lado, ácido graxo pode reagir com um dos álcoois graxos produzidos na reação e produzir um éster de cera ou reagir com um álcool de baixo peso molecular resultante das reações de hidrólise dos ésteres (reação 4) ou na hidrogenação dos ésteres (reação 1) e formar um novo éster.

Na literatura, já foram abordados aspetos que confirmam a síntese de vários produtos nas reações de hidrogenação dos ésteres. Dentre essas pesquisas pode-se referenciar os trabalhos de ADKINS, & FOLKERS (1931), em que nas suas reações de hidrogenação dos ésteres produziram álcoois graxos, hidrocarbonetos, ácidos e éster. RYLANDER (1985) para além de produzir os ácidos, álcoois e hidrocarbonetos, obteve ainda mais éteres. CHAKRABORTY e colaboradores (2014) produziram álcoois graxos, aldeídos e hidrocarbonetos. Segundo estes autores, os aldeídos surgiram como produto intermediário para a produção dos álcoois graxos resultantes de hidrogenação dos ácidos graxos. Coincidentemente, algumas das constatações de CHAKRABORTY, et al (2014); RYLANDER (1985); ADKINS, & FOLKERS (1931), foram obtidas como produtos da reação nesta pesquisa (álcoois graxos, hidrocarbonetos e alguns traços de ácidos graxos). É provável também que tenham sido produzidos os aldeídos (intermediários) que seguidamente foram transformados em álcoois graxos através da hidrogenação dos mesmos. Segundo RYLANDER (1985) os ácidos graxos são formados quando a ligação R-O for enfraquecida. Para TUREK & CANT (1994), os tipos e quantidades dos produtos oriundos da hidrogenação dos ésteres, depende de vários fatores como as condições reacionais, a estrutura do substrato e o catalisador utilizado no processo.

4.3.4 Estudo cinético de hidrogenação do éster de palma

Nesta pesquisa fez-se o estudo cinético da hidrogenação catalítica dos ésteres de palma para avaliar o comportamento reacional, quanto ao consumo dos reagentes e formação dos produtos. A curva cinética realizou-se nas melhores condições observadas para as reações de hidrogenação dos ésteres de palma e de mamona. Neste caso a condição que teve os melhores rendimentos foi em temperatura de 280°C, pressão de 70 bar nas reações de hidrogenação de

éste de palma. Neste contexto, a curva cinética foi efetuada para os dois catalisadores ($PtMo/Al_2O_3$ e Pt/Al_2O_3).

4.3.4.1 Cinética de éster de palma na presença do catalisador de Pt/Al_2O_3

Os resultados da curva cinética estão representados em forma de uma tabela e gráficos. Na tabela constam todos os resultados referentes a conversão dos ésteres de palma em álcoois graxos e hidrocarbonetos num período de 5h. A Tabela 12 faz uma ilustração sobre todos os resultados da conversão dos ésteres de palma e seletividade dos álcoois graxos e dos hidrocarbonetos num intervalo compreendido entre 10 min até 300 min.

Tabela 12: Curva cinética da hidrogenação dos ésteres de palma em catalisador de Pt/Al2O3

Tempo de reação	Conversão (%)	*Seletividade (%)*	
		Álcoois Graxos	Hidrocarbonetos
10 min	1,6	72,2	27,8
30 min	3,1	87,7	12,3
60 min	2,7	72,2	27,8
120 min	4,8	68,4	31,6
180 min	21,5	64,0	36,0
240 min	44,5	76,9	23,1
300 min	70,0	90,9	9,1

Os resultados apresentados na tabela apresentam de forma resumida o comportamento cinético da hidrogenação dos ésteres de palma. É fácil observar uma tendência crescente do aumento dos valores de conversão dos 1,6% até 70,0%, num intervalo de tempo compreendido entre 10 min até 300 min respetivamente. Para além da conversão, a Tabela 12 apresenta as percentagens referentes a seletividade dos álcoois graxos e hidrocarbonetos durante a variação do tempo, desde os 10 min até 300 min, onde aos 300 min, observa-se que a seletividade dos álcoois graxos aumentou bastante até 90,9%, enquanto para os hidrocarbonetos reduziu. O aumento da conversão dos ésteres com o tempo, ocorre simultaneamente com formação dos produtos (álcoois graxos e hidrocarbonetos). A descrição do comportamento cinético de hidrogenação de éster de palma é ilustrada na Figura 14.

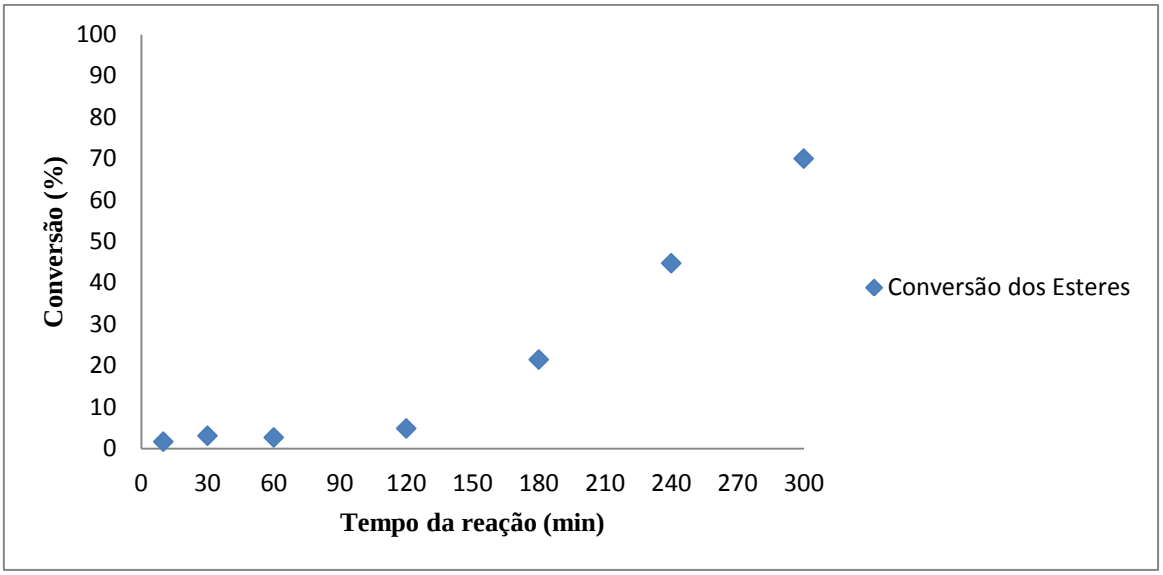


Figura 14: Curva cinética da conversão dos ésteres de palma em produtos em catalisador de Pt/Al2O3

Fonte: próprio autor.

Resumidamente a Figura 14 faz uma melhor representação do comportamento cinético da conversão dos ésteres e a formação dos produtos apresentados na Tabela 12 com a variação do tempo da reação. A formação dos produtos (álcoois graxos e hidrocarbonetos) aumenta de forma satisfatória com aumento do tempo da reação, isto é, quanto maior for o tempo da reação, maior foi a conversão e a formação dos produtos. Uma conversão mais acetuada dos ésteres de palma em produtos (álcoois graxos e hidrocarbonetos) começa a se destinguir a patir dos 120 min até 300 min. Entre 10 min e 120 min, existe uma conversão mais baixa. Aos 60 min a conversão reduziu com base nos resultados da tabela 9 e ilustração da figura 14. A redução da conversão pode ser atribuída a reação entre os álcoois e ácidos graxos produzindo novamente ésteres, fato que terá aumentado o teor de éster no processo. Mas a patir dos 120 min a situação favoreceu a conversão dos ésteres. A maioria dos estudos que apresentaram bons rendimentos nas reações de hidrogenação tanto dos ésteres, quanto dos ácidos graxos no que diz respeito a conversão das matérias-primas em produtos e na seletividades dos álcoois graxos, o tempo de reação foi pouco acima de 4h que foi o tempo da reação estabelecido neste trabalho. CUI et al (2015), relataram o sucesso na produção dos álcoois a partir de hidrogenação dos ácidos carboxílicos, com uma rendimento e seletividade que varia entre 24%-95%. No entanto, essas reações levaram 24h e 48h de reação. Essa situação estaria a fundamentar o fato de que quanto maior for o tempo de reação, mais é a conversão e seletividade que é alcançada. Existem outras pesquisa caso dos trabalhos de YOSHINO et al (1990) que teve uma duração de aproximadamente 8h e 30 min de reação hidrogenando o

ácido decanoico a temperatura de 100°C-120°C e pressão que variou entre 25-100 atm. É fundamental ressaltar que para além do maior tempo de reação, algumas pesquisas aumentaram o seu rendimento com utilização de alguns solventes orgânicos. YOSHINO e colaboradores na sua reação utilizaram tiofeno para aumentar o rendimento tanto em conversão, quanto em seletividade. MENDES, et al (2001), fez a hidrogenação de ácido oleico na presença de catalisador de ruténio em 4h. O seu melhor rendimento foi alcançado pelo uso de tetradecano como solvente nas suas reações. Contrariamente dessas pesquisas citadas, neste trabalho, como já foi referenciado anteriormente, o tempo de reação foi de 4h para quase todas reações com a exceção da curva cinética em que o tempo máxima da reação foi de 5h. Foi neste período do tempo é que apresentou-se uma melhor conversão e seletividade dos álcoois graxos. Para melhor ilustrar os resultados da seletividade dos produtos (álcoois graxos e hidrocarbonetos), segue o Figura 15 que demonstra o comportamento da seletividade dos produtos sintetizados durante o tempo de reação.

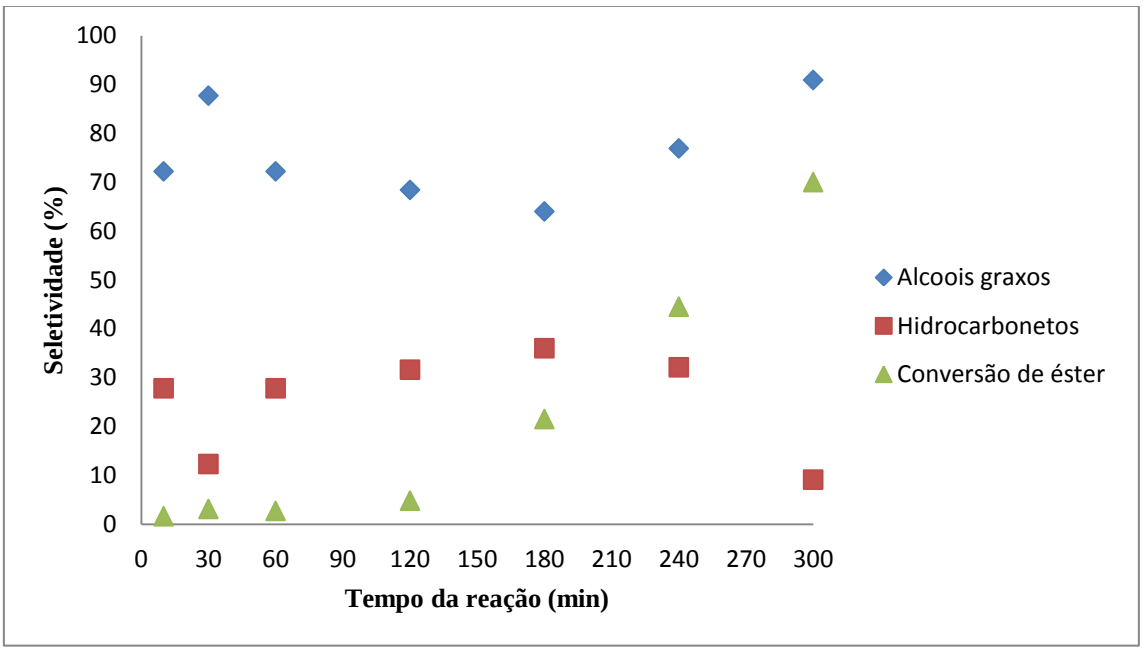


Figura 15: Curva cinética da seletividade de alcoois graxos e hidrocarbonetos em função da conversão de éster, utilizando catalisador de Pt/Al2O3

Fonte: próprio autor.

Conforme ilustra o Figura 15 o catalisador monometálico de platina promoveu uma hidrogenação dos ésteres de palma e produziu com boa seletividade os álcoois graxos até 90,9% no final de 5h. O crescimento da curva de formação dos produtos da reação, favoreceu mais a produção dos álcoois graxos em relação aos hidrocarbonetos, isto é, quanto maior é o

tempo de reação maior é rendimento da reação e ao mesmo tempo maior é a seletividade dos álcoois graxos. De forma geral como está ilustrado na Figura 15 a seletividade em álcoois graxos foi bem maior em relação aos hidrocarbonetos, isto significa que, durante a reação houve poucas reações de desidratação e hidrogenação dos álcoois graxos que certamente iriam aumentar a produção dos hidrocarbonetos. Ainda mais, é provável que no sistema tenha havido poucas reações de hidrólise dos ésteres que produzem ácidos graxos, estes que podem sofrer a descarboxilação e produzirem hidrocarbonetos. Aos 30 min o Figura 15 mostra que houve uma maior seletividade em álcoois graxos, no entanto, esse tempo não pode ser considerado eficiente, pois quando comparado com a tabela 12 da conversão de ésteres de palma, verifica-se que apesar dessa alta seletividade, a sua conversão foi baixa.

4.3.4.2.Cinética de éster de palma na presença do catalisador de PtMo/Al_2O_3

Os resultados do estudo cinético do catalisador bimetálico PtMo, foram efetuados nas mesmas condições reacionais aplicadas no catalisador de Pt/Al_2O_3. Os mesmos estão representados na Tabela 13 e nas Figuras 16 e 17.

Tabela 13: Dados cinéticos da hidrogenação dos ésteres de palma a partir do catalisador de PtMo/Al2O3

Tempo de Reação	**Conversão *(%)***	***Seletividade (%)***	
		Álcoois Graxos	Hidrocarbonetos
10 min	3,6	53,0	47,0
30 min	7,2	57,5	42,5
60 min	10,2	59,4	40,6
120 min	17,3	61,9	38,1
180 min	44,0	70,1	29,9
240 min	59,4	74,3	25,7
300 min	76,8	92,8	7,2

Fonte: próprio autor.

A Tabela 13 ilustra o comportamento dos resultados cinéticos ou seja, o nível de conversão dos ésteres de palma e seletividade dos álcoois graxos e hidrocarbonetos durante a variação do tempo dos 10 min até 300 min. De forma geral, esses resultados demonstram o mesmo comportamento cinético apresentado quanto dos resultados da cinética com o catalisador monometálico de platina. A melhor descrição é representada nas Figuras 16 e 17 a seguir:

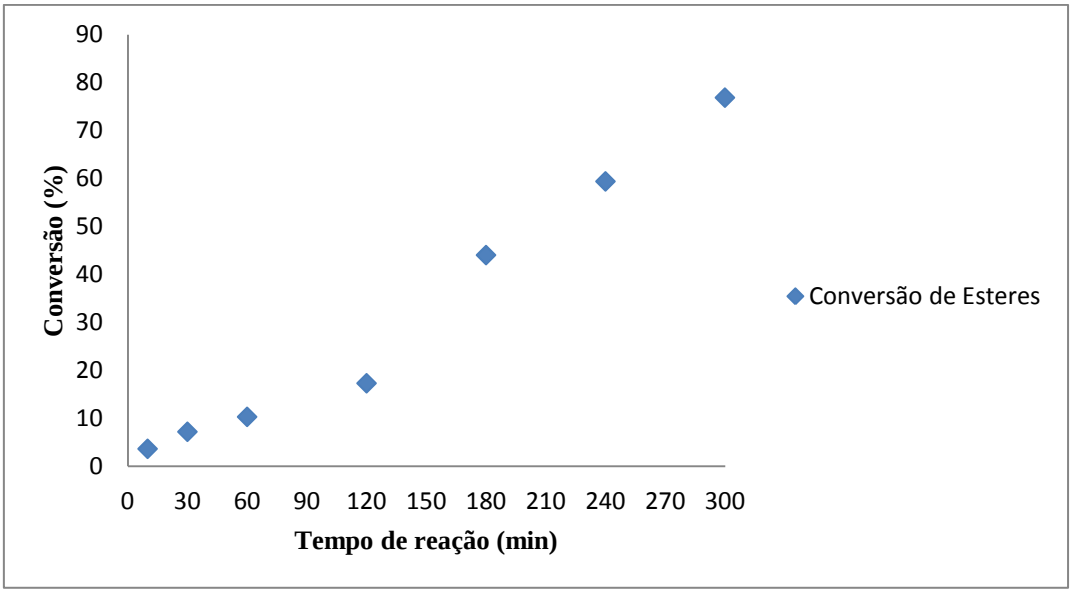


Figura 16: Curva cinética da conversão dos ésteres de palma em produtos em catalisador de PtMo/Al2O3

A Figura 16 demonstra um crescimento da curva de conversão dos ésteres em álcoois graxos e hidrocarbonetos com o aumento do tempo. Comportamento cinético similar ao demonstrado anteriormente no catalisador monometálico de Pt. O catalisador bimetálico apresentou maior conversar 76,8% enquanto o monometico teve a conversão máxima de 70,0%

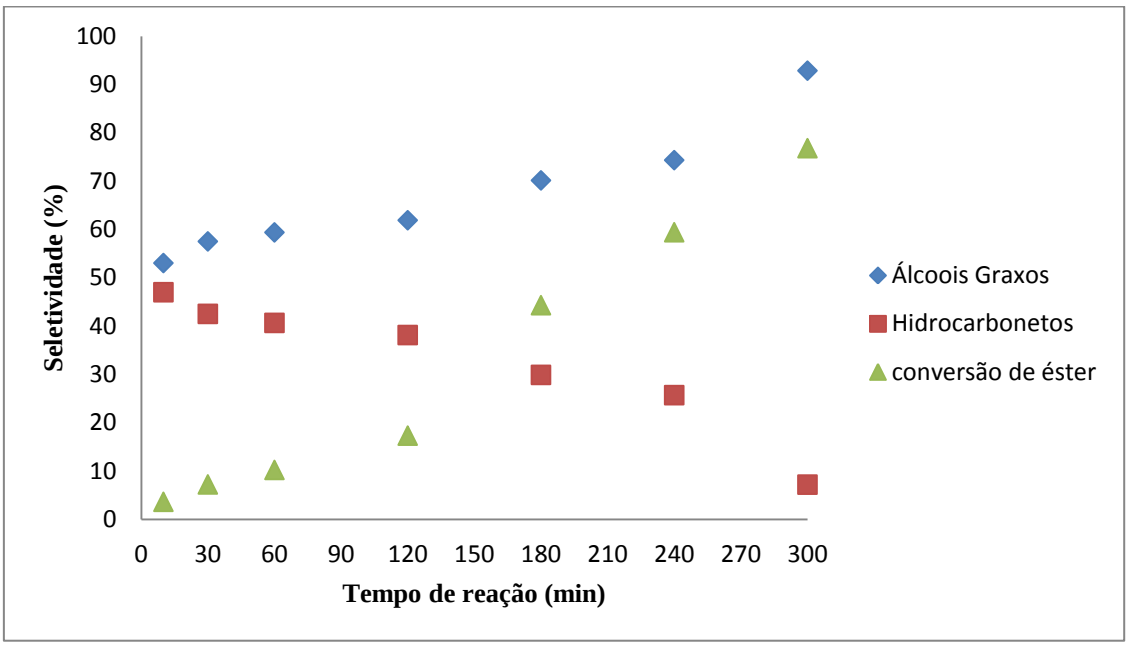


Figura 17: Curva cinética da seletividade de alcoois graxos e hidrocarbonetos em função da conversão de éster, utilizando catalisador de PtMo/Al2O3

A Figura 16 demonstra um aumento crescente de produção dos álcoois graxos até aos 92, 8%, enquanto a produção dos hidrocarbonetos decresceu até aos 7,2% durante 300 min. Esses resultados confirmam que o tempo de reação é também um dos fatores determinantes na tanto para aumentar a conversão e seletividade. Apesar de semelhanças no comportamento cinético, de forma geral, o catalisador bimetálico apresentou maior seletividade em álcoois graxos (92,8%) em comparação com o catalisador monometálico (90,9%) .

4.3.4.3 Modelagem cinética da hidrogenação de éster de palma

Com base nos resultados de avaliação do modelo que melhor se enquadra nos dados experimentais encontrados neste trabalho, constatou-se que as reações de hidrogenação de éster de palma utilizando catalisadores de Pt/Al_2O_3 e $PtMo/Al_2O_3$ são da pseudo - 1º ordem e pseudo ordem zero respetivamente, uma vez que, nesse trabalho, apenas modelos de cinética homogênea foram testados.

4.3.4.3.1 Modelo cinético da reação de hidrogenação dos ésteres de palma com Pt/Al_2O_3

Para reações hidrogenação de éster de palma com catalisador monometálico, os resultados do modelo cinético são mais adequados para a reação de primeira ordem como ilustra a Figura 18.

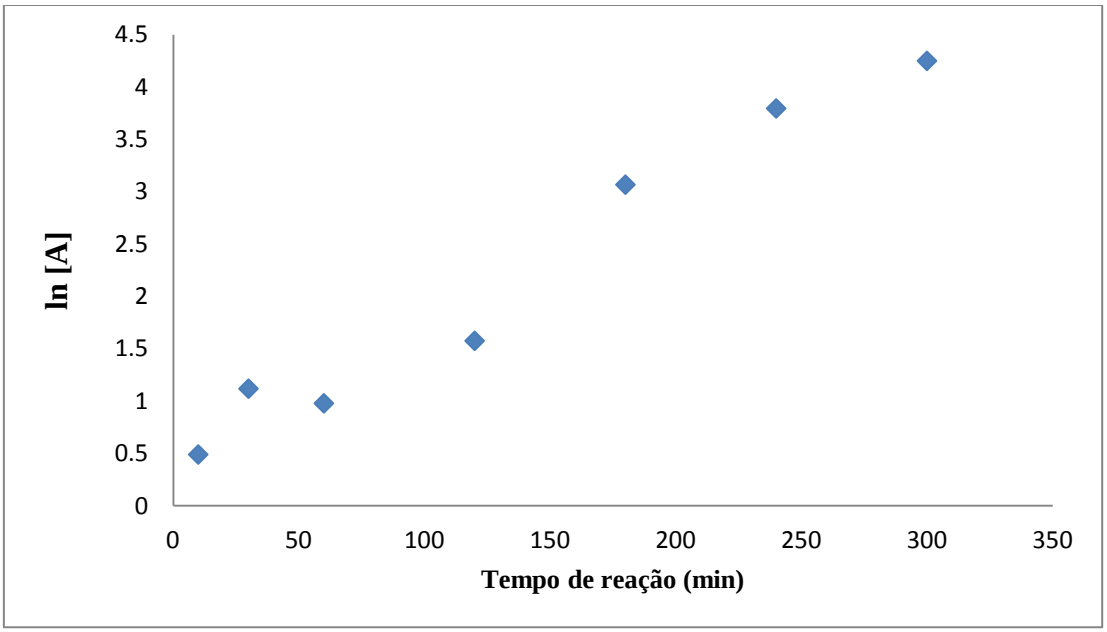


Figura 18: Representa o modelo cinético da primeira ordem de hidrogenação de éster de palma em catalisador de Pt/Al2O3

De acordo com o gráfico cinético do modelo pseudo primeira ordem, sugere que existe uma correlação linear positiva muito forte em relação a pseudo-ordem zero e a pseudo-segunda ordem entre conversão e o tempo da reação, dado que a nuvem de pontos ilustrado no diagrama são muito próximos a uma linha reta. Esse fato pode se confirmar com o coeficiente de correlação de Pearson (r) que apresenta um valor igual a 0,9826134. A estatística do teste de t-student que é igual a 11,8343 com o nível de significância (α) de 5% e P-valor igual a 0,00007585 rejeita a hipótese de que não existe correlação entre o tempo de reação e a conversão dos ésteres, ou seja, a correlação observada no resultado é estatisticamente significativa. Dado que foi confirmada a existência da correlação entre o tempo de reação e a conversão, o modelo obtido é apresentado na Tabela 14 seguinte.

Tabela 14: Modelo de correlação entre tempo de reação do modelo da Preudo-primeira ordem

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(>|t|)
(Intercept)	0.38610	0.19050	2.027	0.0985
X	0.01337	0.00113	11.834	7.58e-05

Nessa tabela observa-se que o modelo gerado é: ln $(1-X_A) = 0,386 + 0,013t$. A um nível de 5% os p-valores apresentados a partir da estatística do teste t-student são 0,0985 e 0,0000758 para o intercepto e para a constante cinética respetivamente. O que significa que o intercepto é estatisticamente nulo e a constate cinética é estatisticamente significativa, porém o teste F de Snedecor na tabela de ANOVA seguinte sugere que ambos coeficientes (intercepto e constante cinético) são estatisticamente significativos, ou seja, esse modelo existe. Quanto a validação do modelo é apresentado o gráfico seguinte que ilustra a normalidade dos resíduos com média zero e variância constante

4.3.4.3.2 Modelo cinético da reação de hidrogenação dos ésteres de palma com PtMo/Al2O3

Nestas reações, os resultados experimentais se adequam mais para o modelo pseudo ordem zero diferentemente do que foi observado nas reações catalisadas por catalisador monometálico de platina que os resultados se adequaram ao modelo pseudo primeira ordem.

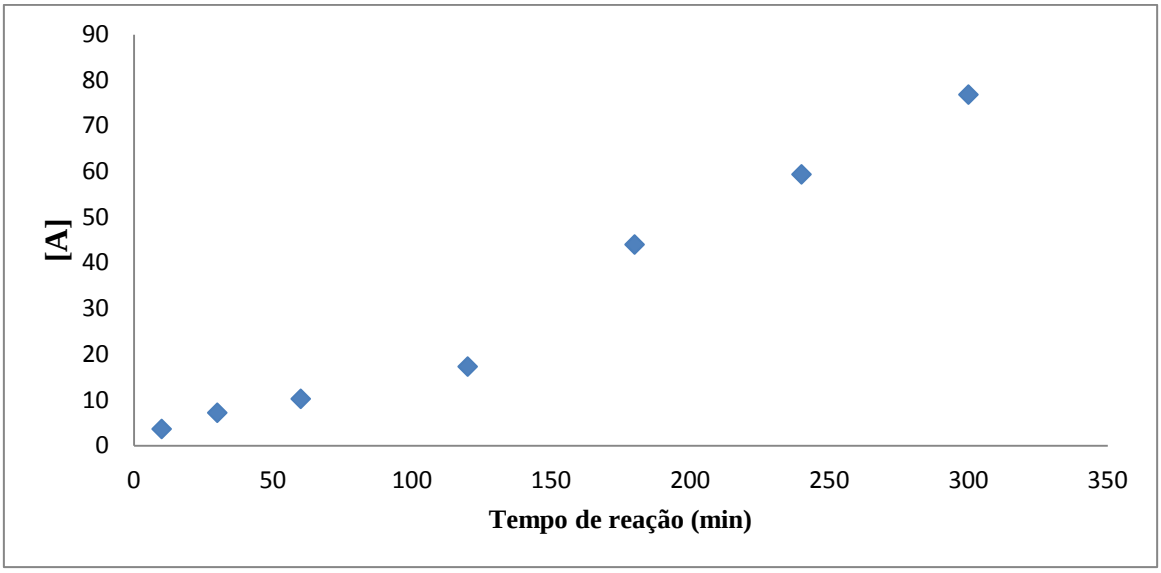


Figura 19: Representa o modelo cinético da primeira ordem de hidrogenação de éster de palma em catalisador de PtMo/Al2O3

Fonte: próprio autor.

De acordo com o gráfico cinético do modelo de preudo ordem zero, sugere-se que existe uma correlação linear positiva muito forte entre conversão dos ésteres e o tempo da reação em relação aos modelos de preudo-primeira e preudo-segunda ordem, dado que a nuvem de pontos ilustrado no diagrama são muito próximos a uma linha reta semelhante do que se constatou para o catalisador monometálico de platina. Esse fato pode se confirmar com o coeficiente de correlação de Pearson (r) que apresenta um valor igual a 0,9852799. A estatística do teste de t-student que é igual a 12,8878 com o nível de significância (α) de 5% e P-valor igual a 0,0000501 rejeita a hipótese de que não existe correlação entre o tempo de reação e a conversão dos ésteres, ou seja, a correlação observada no resultado é estatisticamente significativa. Dado que foi confirmada a existência da correlação entre o tempo de reação e a conversão, o modelo obtido é apresentado na Tabela 15 seguinte:

Tabela 15: modelo correlação entre de tempo de reação do modelo de preudo-ordem zero

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(>|t|)
(Intercept)	-3,48597	3,3822	-1,031	0.0985
X	0,25852	0.02006	12,888	5,01e-05

Fonte: próprio autor.

Nessa tabela observa-se que o modelo gerado é: ln (1-XA) = -3,3822 + 0,25852t. A um nível de 5% os p-valores apresentados a partir da estatística do teste t-student são 0,0985 e

0,0000501 para o intercepto e para a constante cinética respetivamente. O que significa que o intercepto é estatisticamente nulo e a constate cinética é estatisticamente significativo, porem o teste F de Snedecor na tabela de ANOVA seguinte sugere que ambos coeficientes (intercepto e constante cinético) são estatisticamente significativo, esse modelo existe. Quanto a validação do modelo é apresentado o gráfico seguinte que ilustra a normalidade dos resíduos com média zero e variância constante. De forma geral, todos os modelos obtidos são estatisticamente significativos, mas alguns tiveram o seu R negativo. A escolha da ordem da reação que mais se adequasse ao modelo proposto para as reações foi baseado basicamente pela análise comparativa do coeficiente de rendimento de Pearson (R) que ilustra a correlação linear entre as variáveis tempo de reação e conversão e a proporção das variações da conversão dos ésteres que são explicadas pelas variações do tempo.

4.3.5. Hidrogenação de éster de palma em catalisador de Mo

O catalisador monometálico de Mo/Al_2O_3 foi testado com uma reação, em condições que tiveram melhores resultados nas reações de hidrogenação do éster de palma na presença de catalisador de Pt/Al_2O_3 e $PtMo/Al_2O_3$, isto é, a temperatura de 280°C e 70 bar de pressão de hidrogénio. Os resultados desta reação apresentação uma conversão de 23,7% dos ésteres de palma em produtos. O fato é que nesta reação não houve a formação de álcoois graxos que são os produtos de interesse, mas promoveu as reações de descarbonilação tendo sindo mais seletivo para os hidrocarbonetos de cadeia carbónica impar C15 e C17. Situação similar a constatada nas reações em que foi utilizado o catalisador de Pt/Al_2O_3, em que para além de apresentar bons rendimentos na conversão dos ésteres de palma em álcoois graxos, apresentou-se ser seletivo na produção de hidrocarbonetos de cadeia carbónica impar em 280°C e 70 bar. Nos 23,7% de conversão que este catalisador promoveu, os 76,5% de seletividade foi em hidrocarbonetos e os 23,5% correspondem aos ácidos graxos em particular o heptadecanóico e oleico.

4.4 Hidrogenação do éster de mamona

Nas reações de hidrogenação dos ésteres de mamona foram aplicados os mesmos catalisadores aplicados nas reações de hidrogenação dos ésteres de palma. A diferença consiste na temperatura aplicada, isto é, nas reações de hidrogenação dos ésteres de mamona as temperaturas foram mais baixas (120°C e 180°C), enquanto na hidrogenação dos ésteres de palma foi de 250°C e 280°C. Essas temperaturas foram aplicadas com a finalidade de manter a hidroxila dessa matéria prima de modo a obter os seus respetivos álcoois graxos insaturados.

A utilização de temperaturas baixas 120°C e 180°C foi exatamente para se produzir álcoois graxos insaturados, isto é, para preservar a dupla ligação presente no ácido ricinoléico. PANTULU e ACHAYA (1964), relataram terem encontrado um rendimento que corresponde a 90% dos álcoois graxos utilizando ácidos graxos de mamona. No entanto, esses autores utilizaram temperaturas de 220°C e 250°C e pressão de 3500 à 4000 Psi de hidrogénio, razão pela qual eles produziram álcoois graxos saturados. Os resultados de hidrogenação de ésteres de palma seguem a seguir na Tabela 16.

Tabela 16: Ilustra os resultados da hidrogenação dos ésteres de mamona

Reações com éster de palma	***Conversão (%)***	***Seletividade (%)***	
		Álcoois Graxos	***Hidrocarbonetos***
Pt/Al2O$_3$ (40bar e 120°C)	14,5	51,7	48,3
Pt/Al2O$_3$ (70bar e 180°C)	7,6	51,9	48,1
Pt/Al$_2$O$_3$(70bar e 120°C)	20,3	18,9	81,1
Pt/Al$_2$O$_3$ (40bar e 180°C)	34,3	53,6	46,4
PtMo/Al$_2$O$_3$ (70bar, 180°C)	16,0	28,8	71,2
PtMo/Al2O3(40bar, 120°C)	24,2	42,7	57,3
PtMo/Al2O3(70bar, 120°C)	14,5	38,1	61,9
PtMo/Al$_2$O$_3$-(40bar, 180°C)	24,6	89,8	10,2

Fonte: próprio autor.

Os resultados de hidrogenação dos ésteres de palma mostram de uma forma geral que a conversão dos ésteres não foi muito melhor. A conversão máxima obtida foi de 34,3% na presença do catalisador monometálico de Pt, com seletividade em álcoois graxos de 53,6% e 46,4% de seletividade em hidrocarbonetos. Para o catalisador bimetálico PtMo a conversão máxima foi de 24,6%, com uma seletividade em álcoois graxos de 89,8% e em hidrocarbonetos de 10,2%. Os melhores resultados foram encontradas a baixas pressões de hidrogénio, 40 bar a temperatura de 180°C. Uma avaliação mais precisa dos resultados da Tabela 16, pode se constatar que as menores pressões de hidrogênio é que proporcionaram bons rendimentos na conversão dos ésteres e na seletividade em álcoois graxos-. Estes resultados, estaria a fundamentar a ideia de alguns autores como (MANYAR et al., 2010). Segundo os mesmos, melhores rendimentos na produção dos álcoois graxos poderiam ser obtidos a condições mais suáveis a pressões baixas. As reações que decorreram a pressões altas (70 bar) apresentaram uma tendência de favorecer a produção dos hidrocarbonetos como ilustra a Tabela 16. Isso pode ter sido provocado pelas reações de hidrodesoxigenação dos álcoois graxos produzidos, isto é, provavelmente os álcoois graxos produzidos podem ter

sofrido a hidrogenação e transformarem-se em hidrocarbonetos devido a altas pressões do sistema.

Quanto ao fator temperatura de reação, neste processo de hidrogenação não apresentou muita influência, visto que tanto a 180°C e 120°C, os resultados não apresentam alguma significância básica que terá sido provocado pela variação da temperatura. Apesar de baixas conversões em álcoois graxos e hidrocarbonetos, houve maior conversão e seletividade dos éster de mamona produzindo o ácido hidróxido esteárico para os dois catalisadores (Pt/Al_2O_3 e $PtMo/Al_2O_3$). Diferentemente do que acontece quando é aplicado o método tradicional que a produção de hidróxido esteárico atraves de hidratação de hidróxido oleico, que acontece a altas temperaturas na presença de catalisador de níquel. Segundo MASKAEV, SIMUROVA, and MAN'KOVSKAYA (1973), esse processo tradicional ocorrem em torno de 230°C-250°C com rendimento entre 95-97%. Ainda mais neste trabalho, os resultados cromatográficos mostraram que a hidrogenação ocorreu sem provocar a desihidradatação da hidroxila. Tsais resultados são interessantes uma vez que foi possível se produzir ácido hidroxi-esteárico através de uma rota mais limpa diferentemente da roda industrial (método convencional) que consiste na saponificação e acidulação.

O método convencial para a produção de ácido hidróxi-esteárico consiste na saponificação de óleo de mamona com hidróxido de sódio (NaOH) produzindo os sabões que são sais sódicos dos ácidos graxos de mamona. Seguidamente esse produto é submetido a ácido sulfúrico para produzir os ácidos graxos e por fim faze-se a hidrogenação. Uma análise geral da Tabela 16, mostra que o catalisador monometálico de platina teve maior seletividade em álcoois graxos, enquanto o bimetálico (PtMo) teve maior seletividade em hidrocarbonetos.

4.4.1 Análise estatística para hidrogenação de éster de mamona

A Tabela 17 apresenta os resultados de análise estatística dos dados resultantes da hidrogenação catalítica de ésteres de mamona.

Tabela 17: Resultados de hidrogenação de éster de mamona mediante a tabela de ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	470.04	4	117.51	64.77	0.0030	significant
A-Temperatura	*8.99*	*1*	*8.99*	*4.95*	*0.1124*	
B-Pressão	*196.42*	*1*	*196.42*	*108.26*	*0.0019*	
AB	*118.43*	*1*	*118.43*	*65.27*	*0.0040*	
ABC	*146.20*	*1*	*146.20*	*80.58*	*0.0029*	
Residual	5.44	3	1.81			
Cor Total	475.48	7				

Fonte: próprio autor.

O P-valor associado a estatística do test-F (P-valor = 0,003) observado na tabela ANOVA sugere que, a um nível de significância de 5% (α = 0,05), rejeita-se a hipótese de que conjuntamente os fatores não têm efeito, ou seja, o modelo é estatisticamente significativo. Porém, os resultados dos testes de hipótese ilustram que o fator pressão, a interação temperatura e pressão, interação temperatura, pressão e tipo de catalisador são estatisticamente significativos. Os mesmos resultados podem ser confirmados através da tabela que ilustra os coeficiente estimados por meio de intervalos de confiança, pois os mesmos confirmam que a temperatura, tipo de catalisador e a interação pressão e tipo de catalisador, temperatura e tipo de catalisador não são estatisticamente significativas porque contem zero (0) no seu intervalo de confiança. Conforme o valor de R^2 (coeficiente de determinação) 98,86% das variações do rendimento são explicados pelas variações dos fatores envolvidos no modelo, ou seja, todos os fatores envolvidos no estudo afetam em 98,86% na conversão de éster de mamona em produtos (álcoois graxos e hidrocarbonetos), o que significa que os fatores envolvidos no modelo são adequados para explicar o comportamento do rendimento. Além disso, o rendimento médio é igual a 19,58 sendo que o coeficiente de variação ou a dispersão relativa é de 6,88%.

O modelo estatístico apresentado na ANOVA foi ajustado, conforme ilustra a presença de resíduos com dois graus de liberdade. No ajuste do modelo, um fator C (tipo de catalisador) e a interação BC (pressão e tipo de catalisador) foram excluídos do modelo para que se torna-se valido no intervalor de confiança de 95%. Razão pela qual, tanto o fator C e a

interação BC não estão presentes na tabela de ANOVA. O fator A (temperatura) e a interação AC (temperatura e o tipo de catalisador) apesar de estarem presente na tabela de ANOVA e o modelo ser estatisticamente significativa no intervalo de confiança de 95%, eles não são estatisticamente significativa e não afetam no modelo.

Equação final do modelo codificado

Rendimento = 19,58 + 1,06*A – 4,96*B – 3,85*AB + 4,27*ABC (24)

Análise da contribuição dos fatores

Conforme ilustra a Figura 19, houve fatores e interação dos mesmos que mais influenciaram no processo durante a conversão de éster de mamona em produtos (alcoóis graxos e hidrocarbonetos). O fator pressão, a interação de temperatura e pressão e a interação de três fatores temperatura, pressão e tipo de catalisador tiveram uma influencia significativamente. Como ilustra o gráfico, o fator e as interações mencionadas encontram-se mais a direita da Figura 19 e mais distante da linha vermelha. Essa informação sustenta a que anteriormente foi demonstrada na equação de regressão linear.

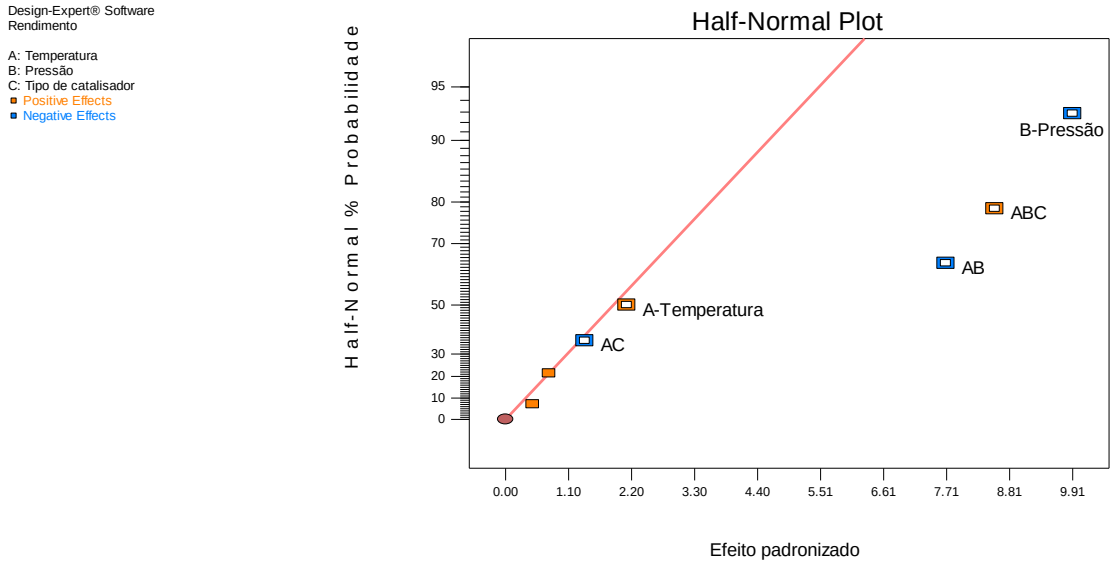


Figura 20: Ilustração de efeitos dos fatores e suas interações na hidrogenação de éster de mamona

Diagnóstico do modelo

Para a validação do modelo, é apresentado figura de normalidade e figura de predicted vs Actual mostram que os resíduos ou termo de erro tem uma distribuição normal.

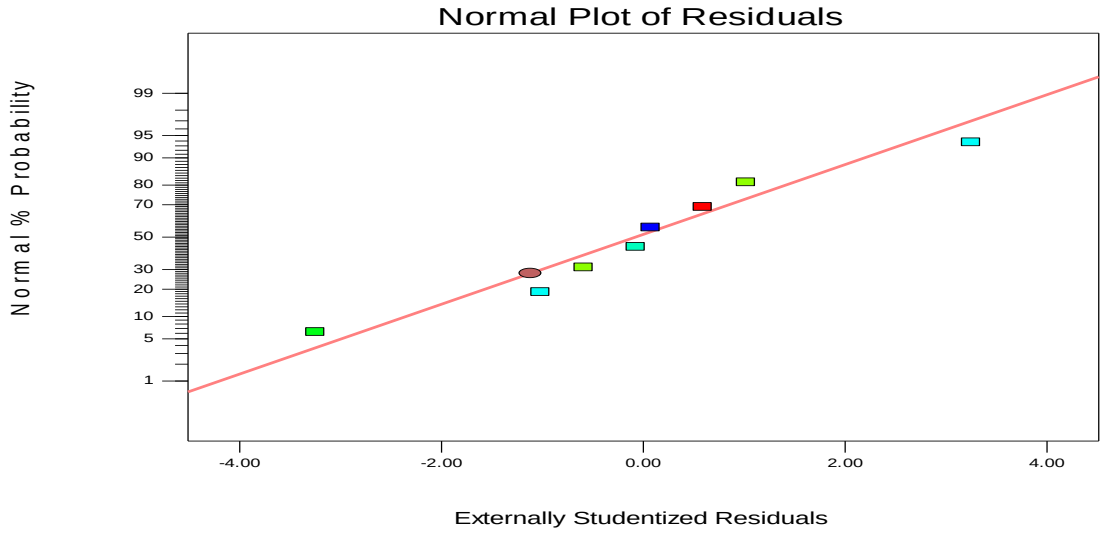


Figura 21: Representação da probabilidade normal dos resíduos de hidrogenação do éster de mamona

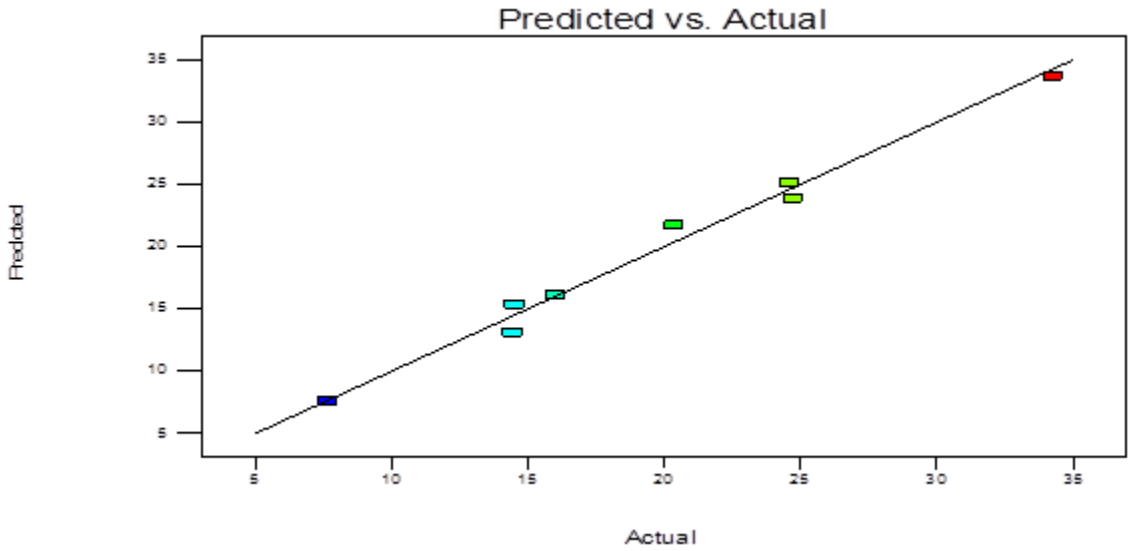


Figura 22: Representação da distribuição dos pontos Predicted vs Actual de hidrogenação do éster de mamona

São ainda demostrados os gráficos de Residuals vs Run e Residuals vs Predicted para a validação de modelo onde demonstram que a média de distribuição é igual a zero porque os pontos estão próximo da linha central e variância constante porque todos os pontos estão dentro dos limites.

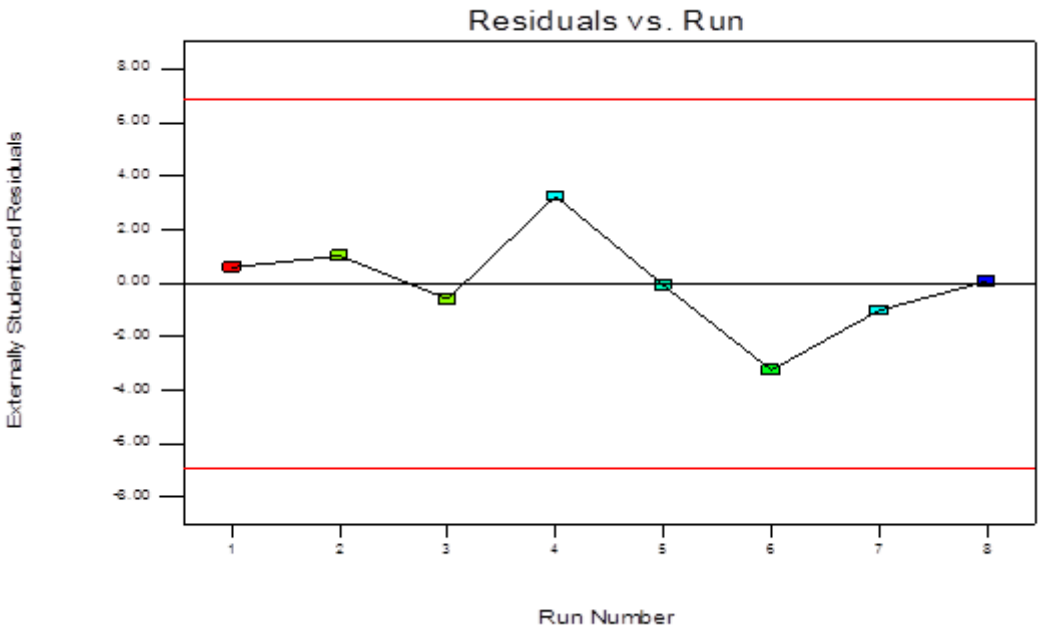


Figura 23: Representação dos resíduos versus run de hidrogenação do éster de mamona

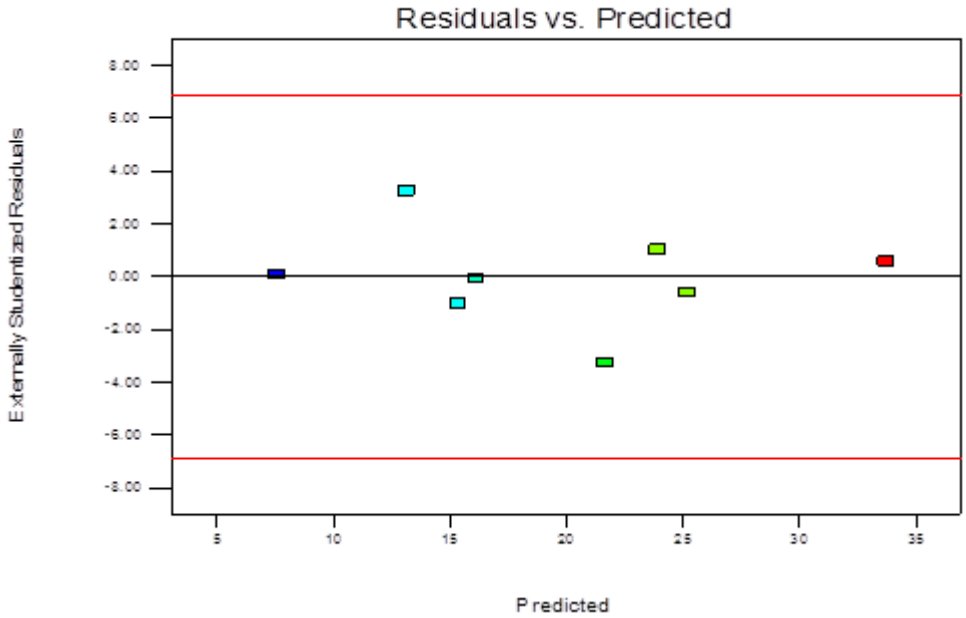


Figura 24: Representação dos resíduos versus dispersão dos valores previstos de de hidrogenação do éster de mamona

Semelhante do que foi observado na hidrogenação de éster de palma, na Figura 24 (Residual vs Predicted) mostra os resíduos no eixo vertical e os valores previstos na horizontal. Observa-se, que os pontos estão dentro de um intervalo (as duas linhas retas horizontais de cima e de baixo) ao longo da reta horizontal. Uma vez que os pontos da dispersão de resíduos são aleatoriamente distribuídos em torno do eixo horizontal, o modelo

de regressão linear é apropriado para os dados. Todos os pontos estão próximo da linha central enfatizamdo que o modelo a adequação do modelo para os dados.

4.5.Hidrólise e hidrogenação simultânea de óleo de palma

Nas reações de hidrólise e hidrogenação simultâneo-integrada dos óleos vegetais acontecem diversos mecanismos reacionais em situações semelhantes aos anteriormente abordados na hidrogenação dos ésteres quanto à formação de produtos.

O processo de hidrogenação integrada, isto é, hidrólise dos triglicerídeos produzindo ácidops graxos e glicerina, onde simultaneamente ocorre a reação de reforma a fase aquosa da glicerina tanto aquela alimentada no reator, quanto aquele produzido na reação de hidrólise de triglicerídeos, produzindo hidrogénio e monóxido de carbono. Em seguida o hidrogénio e os ácidos graxos produzidos na reação reagem produzindo álcoois graxos, hidrocarbonetos e ésteres de palma. Essa reação como qualquer outra de hidrogenação de ácidos graxos há também produção de algumas substancias indesejadas, dependendo das condições reacionais.

Em todos os casos em que há hidrogenação dos ácidos graxos, há sempre a produção de diversos produtos, dependendo das condições reacionais aplicadas. Em algumas pesquisas, como GIRALDO, et al (2010), ao fazer a hidrólise e hidrogenação integrada do óleo de palma, houve a produção de álcoois graxos, ésteres de metila, hidrocarbonetos, ácidos graxos e ésteres graxos. ROZMYSŁOWICZ, et al (2015), utilizando ácidos graxos houve produção de hidrocarbonetos, álcoois graxos, aldeídos (intermediários), ácidos e ésteres.

Situação semelhante à abordada na literatura anteriormente citada na hidrogenação do óleo de palma, foram produzidos vários produtos, como ilustra a Tabela 18.

Tabela 18: Ilustra os resultados sobre a hidrogenação integrado do óleo de palma

Reações com óleo de palma e glicerina	***Conversão (%)***	***Seletividade (%)***		
		Ester	***Álcoois Graxos***	***Hidrocarb.***
Pt/Al2O$_3$(10% de glicerina e 250°C)	80,1	62,0	25,6	12,4
Pt/Al2O$_3$(30% de glicerina e 280°C)	81,5	54,8	23,4	18,8
Pt/Al$_2$O$_3$(30% de glicerina e 250°C)	61,8	63,7	24,2	12,1
Pt/Al$_2$O$_3$ (10% de glicerina e 280°C)	72,5	44,6	20,4	35,0
PtMo/Al$_2$O$_3$(30% de glicer. e 280°C)	75,0	61,3	30,1	8,6
PtMo/Al2O3(10% de glicer. e 250°C)	43,9	48,0	22,5	29,4
PtMo/Al2O3(30% de glicer. e 250°C)	75,5	65,2	15,2	19,6
PtMo/Al$_2$O$_3$-(10% de glicer. e 280°C)	28,0	48,9	46,8	4,3

Fonte: próprio autor.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 18, a utilização de glicerina (fonte de hidrogênio) para promover as reações de hidrogenação integrada do óleo de palma foi efetuada com sucesso. Os resultados mostram que houve produção de álcoois graxos com até uma seletividade máxima de 46,9% apesar da baixa conversão de 28% utilizando o catalisador bimetálico de PtMo a temperatura de 280°C e 10% de teor de glicerina.

O catalisador bimetálico PtMo foi o que apresentou melhor seletividade para os álcoois graxos em comparação ao catalisador de platina à temperatura de 280°C. Esses resultados demostram o poder que o segundo metal (molibdênio), teve para a promoção da platina. Os resultados do catalisador PtMo/Al_2O_3 apresentam baixa conversão em comparação com os resultados do catalisador de platina, mas esses apresentam maior seletividade em álcoois graxos.

O catalisador monometálico de platina foi a que apresentou uma maior conversão de ácidos graxos de palma até 81,5%, mas a sua seletividade em álcoois graxos foi relativamente baixa comparando ao catalisador bimetálico (PtMo), no entanto essa diferença não é tao maior. Utilizando Pt/Al_2O_3 a seletividade maxima em álcoois graxos foi de 25,6% obtida numa seletividade de 80,1% a temperatura de 250°C e teor de glicerina de 10%.

O aspecto em comum para os dois catalisadores referente as condições que se obteve a maior seletividade em álcoois graxos é do teor de glicerina que foi de 10%. Isso sugereria que o teor de glicerina na seletividade de álcoois graxos não teve muita influência.

Os resultados demonstram claramente que o fator determinante foi para além do tipo de catalisador utilizado, a temperatura da reação, isso pode-se justificar pelo fato de que quase a variação tanto da conversão quanto da seletividade em álcoois graxos, ésteres e hidrocarbonetos não foi muito influenciada pela quantidade de glicerina aplicada no sistema. A título de exemplo, para os resultados da conversão independente da quantidade da glicerina aplicada, são mais próximos. Outro aspeto tem a ver com a seletividade dos álcoois graxos que também independente da quantidade da glicerina, a variação no rendimento é bastante baixa. Quanto aos tipos de catalisadores, a diferença no comportamento catalítico é visível. Todas as reações que ocorreram na presença do catalisador monometálico, apresentam maior seletividade em ésteres dos ácidos graxos em relação as reações catalisadas pelo catalisador PtMo. Provavelmente essa situação pode ter ocorrida através das reações entre os álcoois produzidos e os ácidos graxos resultantes da hidrólise.

Segundo ROZMYSŁOWICZ et al (2015) é observável que durante a hidrogenação dos ácidos graxos para obtenção dos álcoois graxos ou hidrocarbonetos, é possível que ocorram as reações entre alguns álcoois graxos sintetizados no sistema reacional com os

ácidos graxos de alimentação ou sintetizados. A própria glicerina pode sofrer hidrogenólise, gerando álcoois leves.

As reações de hidrólise e hidrogenação simultânea ocorreram com maior seletividade para a produção dos ésteres, principalmente para o catalisador monometálico de platina. Isso significa que durante a reação, após a formação dos álcoois reagiram facilmente com os ácidos graxos resultantes da hidrólise do óleo de palma. Sendo assim, essa ação foi reduzida pelo segundo metal (Mo) para o catalisador bimetálico, razão pela qual todas reações efetuadas com catalisador bimetálico apresentam menor conversão e menor seletividade dos ésteres em relação aos resultados efetuados com o catalisador monometálico.

A quantidade da glicerina na reação teve pouca influência na conversão e seletividade, isto é, tanto com 10%, quanto em 30% de glicerina, a conversão não teve uma variação maior para todas reações. A temperatura e o tipo de catalisador foram sim determinantes na seletividade dos produtos e na conversão da matéria-prima da reação.

O mais importante nesta reações de hidrogenação integrada dos ácidos graxos gerados a partir da hidrólise da glicerina seria viabilidade de sua implementação para a produção dos álcoois graxos, sem necessidade de instalações com alimentação de H_2. Há ainda uma maior probabilidade de se formar alguns álcoois de menor peso molecular devido à formação de gás de síntese na reação de reforma em fase aquosa da glicerina. E os resultados mostraram que foi possível produzir em rendimentos normais a produção dos álcoois graxos. Mas também é necessário ainda avaliar-se mais os fatores que possam facultar a produção dos álcoois com maior seletividade em relação aos ésteres.

A formação de gases no sistema reacional foi possível ser observada em aproximadamente 10 minutos após a alimentação do reator, com uma pressão que aumentava lentamente. Até o momento em que a reação atingiu a temperatura desejada a pressão era ligeiramente maior em aproximadamente 20-40 bar.

Na literatura, quase a maioria dos trabalhos fazem a hidrogenação dos ácidos graxos não pela via do hidrogênio gerado no meio reacional. Por essa razão, não foram encontrados trabalhos que tenham tido o objetivo de produção dos álcoois graxos através de hidrólise e hidrogenação simultânea utilizando como fonte de hidrogénio a glicerina/glicerol. Na maioria dos trabalhos, esses processos (hidrogenação dos ácidos graxos e hidrólise dos óleos para obtenção dos ácidos graxos) tem sido em processos separados. Embora existam poucos trabalhos que fazem a hidrólise e hidrogenação simultânea que foram desenvolvidos como é o caso das pesquissa de COSTA (2014) que fez a hidrogenação do éster metálico utilizando o hidrogênio gerado no meio reacional através da reforma do glicerol que foi gerado

previamente na reação pela hidrólise do óleo vegetal, tendo obtido a molécula de 12-hidroxi esterarato de lítio. DIAZ (2012) desenvolveu o processo de hidrólise e hidrogenação simultânea do óleo de soja e sebo bovino para obtenção dos ácidos graxos através de hidrogenação gerada “in situ” a partir do glicerol.

Quanto ao baixo rendimento na seletividade em álcoois graxos, que foi proporcionado pela maior produção dos ésteres, como ilustra a Tabela 18 poderia ser revertido pelo aumento do tempo da reação e/ou aumentar o teor dos metais no catalisador. PANTULU e ACHAYA (1964), numa reação em que comparou o teor do metal nos catalisadores durante a hidrogenação de ácido ricinoléico, constatou que, para os catalisadores que apresentavam menor teor de 0,5% de Cd no catalisador de Cu-Cd, favorecia-se a formação dos ésteres, isto é, quase todos álcoois graxos formados reagiam seguidamente com os ácidos graxos formando ésteres graxos. Nesse contexto, é possível que também essa situação tenha ocorrido nesse trabalho.

YOSHINO, et al (1990), constataram ao se hidrogenar o ácido dodecanico que até aproximadamente 5h de reação, a produção dos ésteres aumentava substancialmente e a produção dos álcoois graxos era baixo. Mas após esse período, quase todos os ésteres produzidos, converteram-se em álcoois graxos num intervalo de aproximadamente 8h e 30 min, tempo total de reação. Considerando-se a tese de YOSHINO e colaboradores, que de forma clara, descreve um comportamento similar ao que foi encontrada neste trabalho quanto a maior seletividade dos ésteres na hidrogenação *“in situ”* dos ácidos graxos, possivelmente se tivesse mais tempo de reação, os ésteres produzidos na reação iriam-se converter em álcoois graxos o que iria aumentar mais a seletividade dos mesmos. Sendo isso possível, tudo parece convergir para o fato de que o tempo maior de reação é fator fundamental para garantir maior rendimento. A maior seletividade dos ésteres de palma deveu-se a maior facilidade nas reações entre os ácidos graxos produzidos da hidrólise dos triglicerídeos com os álcoois de menor baixo peso molecular (metanol e etanol) que são produzidos a partir da glicerina.

4.5.1 Análise estatística para hidrogenação de óleo de palma

A Tabela 19 apresenta os resultados de tratamento esttistico dos resultados da hidrólise e hidrogenação simultânea do óleo de palma.

Tabela 19: Resultados de hidrogenação de óleo de palma mediante a tabela de ANOVA

	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	**Squares**	**df**	**Square**	**Value**	**Prob > F**	
Model	2571.45	5	514.29	51.98	0.0190	significant
B-Teor de glicerina	*600.66*	*1*	*600.66*	*60.71*	*0.0161*	
C-Tipo de catalisador	*678.96*	*1*	*678.96*	*68.63*	*0.0143*	
AB	*226.85*	*1*	*226.85*	*22.93*	*0.0410*	
AC	*101.82*	*1*	*101.82*	*10.29*	*0.0850*	
BC	*963.17*	*1*	*963.17*	*97.35*	*0.0101*	
Residual	19.79	2	9.89			
Cor Total	2591.23	7				

O P-valor associado a estatística do test-F (P-valor = 0,019) observado na tabela ANOVA sugere que, a um nível de significância de 5% (α = 0,05), rejeita-se a hipótese de que conjuntamente os fatores não têm efeito, ou seja, o modelo é estatisticamente significativo. Os resultados dos testes de hipótese que são estatisticamente significativo são o teor de glicerina, tipo de catalisador, a interação temperatura e pressão, interação pressão e tipo de catalisador. Essa significância desses fatores e interações para além de ser observada na tabela de anova, foi também fundamentada na tabela de dos coeficientes de estimativa por meio de intervalo de confiança, isto é, demonstraram que os fatores temperatura, interação temperatura, teor de glicerina e tipo de catalisador não são estatisticamente significativas porque contem zero (0) no seu intervalo de confiança. Conforme o valor de R^2 (coeficiente de determinação) 99,2% das variações do rendimento é explicado pelas variações dos fatores envolvidos no modelo, ou seja, todos os fatores envolvidos no estudo afetam em 99,2% na conversão de éster de mamona em produtos (álcoois graxos e hidrocarbonetos), o que significa que os fatores envolvidos no modelo são adequados para explicar o comportamento do rendimento. Além disso, o rendimento médio é igual a 64,8 sendo que o coeficiente de variação ou a dispersão relativa é de 4,9%.

A tabela de ANOVA apresentada foi ajustada para que o modelo fosse significativo estatisticamente, razão pela qual a presença de resíduos com dois graus de liberdade. No ajuste do modelo, um fator A (Temperatura) e a interação ABC (Temperatura, Pressão e tipo de catalisador) foram excluídos do modelo para que se torna-se valido no intervalor de confiança de 95%. Como pode se observar que tanto o fator A e a interação ABC não estão presentes na tabela de ANOVA.

Equação final do modelo codificado

Rendimento = 64,78 + 8,66*B – 9,21*C +5,33*AB -3,57*AC + 10,97*BC (25)

Análise da contribuição dos fatores

Como ilustra a figura 24, os fatores e interações que mais tiveram maior contribuição na conversão de durante o processo de hidrólise integrado, foram os fatores teor de glicerina, tipo de catalisador e as interações entre os fatores tipo de catalisador e teor de glicerina. O fator teor de glicerina e a interação teor de glicerina e o tipo de catalisador tiveram efeitos positivos, enquanto o fator tipo de catalisador teve efeitos negativos. Em suma a figura 24 demonstra com clareza o que já tinha sido representado na equação de regressão linear sobre os fatores que tiveram maior influência no processo.

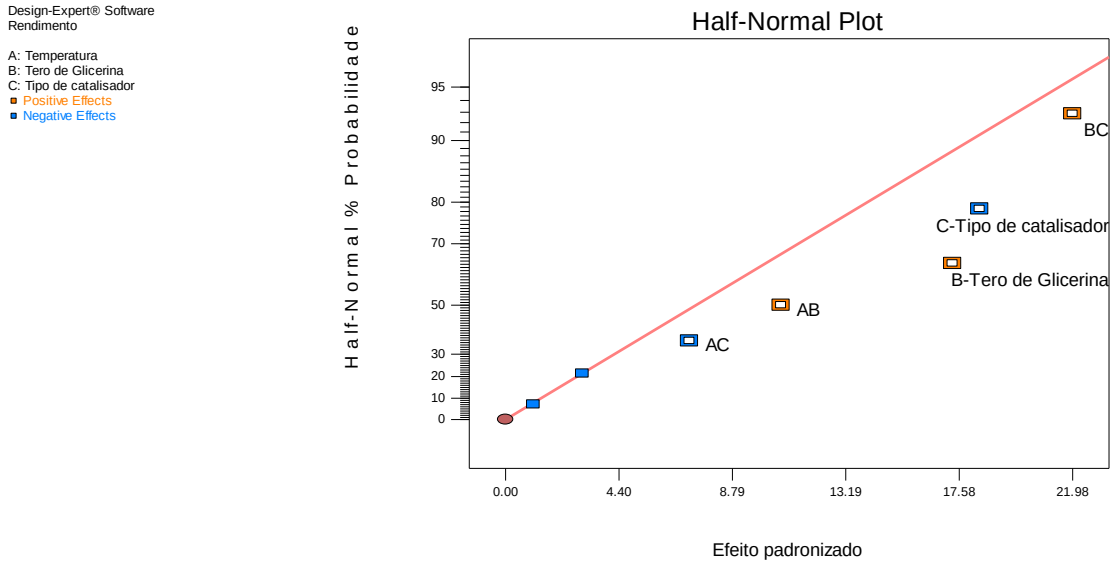


Figura 25: Ilustração de efeitos dos fatores e suas interações na hidrólise integrada do óleo de palma

Diagnóstico do modelo

Para a validação do modelo são apresentados as figuras de normalidade, Predicted vs Atual, Residuals vs Run e Residuals vs Predicted. Como ilustram as figuras de normalidade e Predicted vs Atual, existe uma distribuição normal entre os resíduos ou termo de erro.

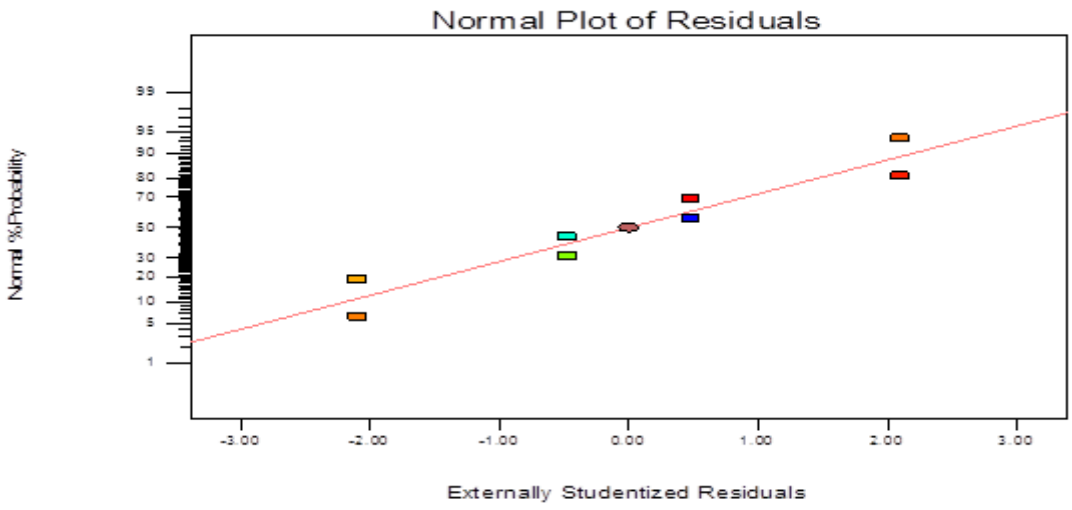


Figura 26: Representação da probabilidade normal dos resíduos de reação de hidrólise e hidrogenação simultânea

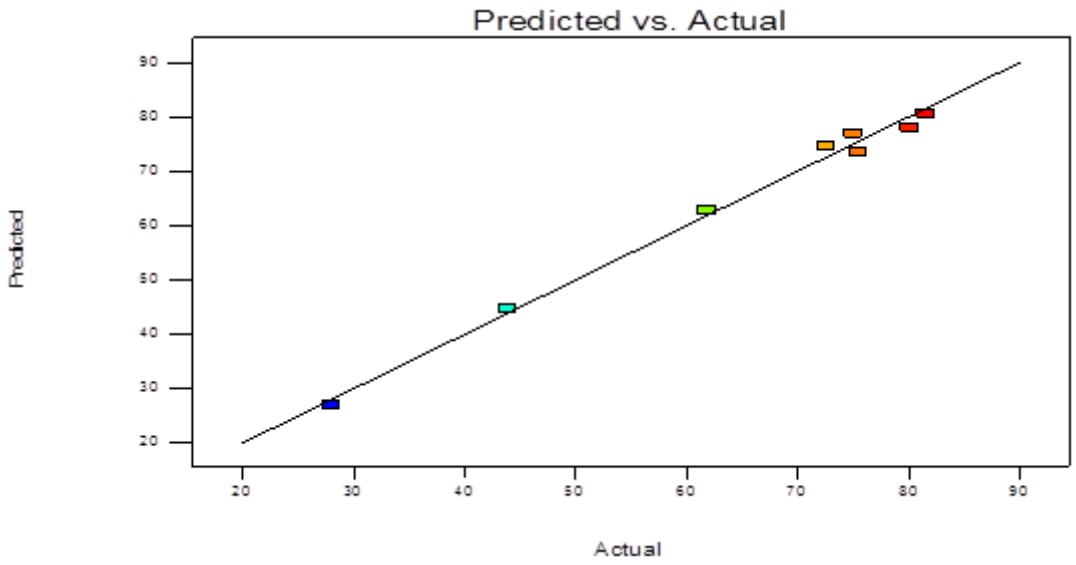


Figura 27: Representação da distribuição dos pontos Predicted vs Actual de reação de hidrólise e hidrogenação simultânea

A distribuição normal demonstrada no gráfico acima, é sustentada pelas figuras de Residuals vs Run e Residuals vs Predicted para que demonstram que a média de distribuição é igual a zero porque os pontos estão próximo da linha central e variância constante porque todos os pontos estão dentro dos limites.

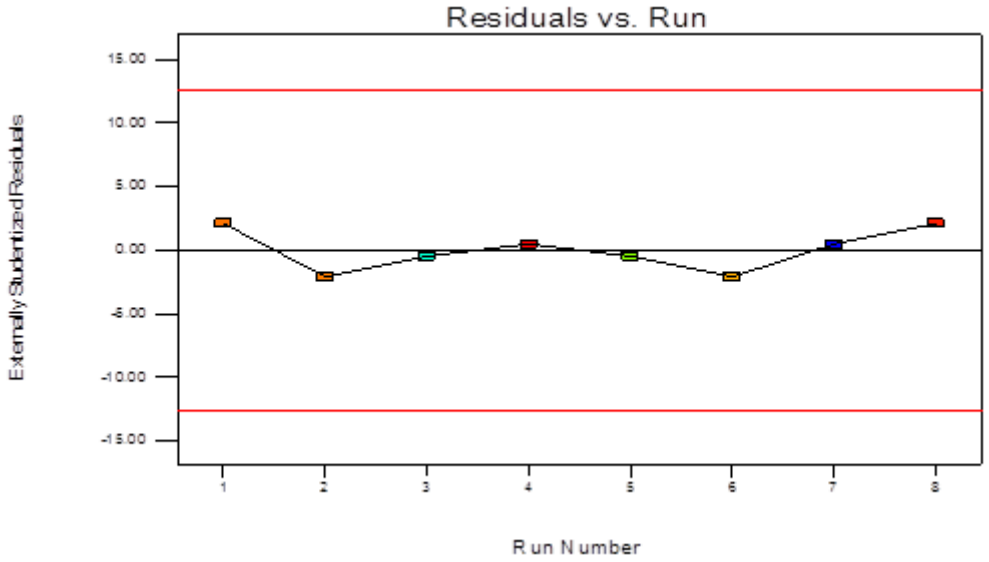


Figura 28: Representação dos resíduos versus run de reação de hidrólise e hidrogenação simultânea

Conforme ilustra a Figura 28 (Residual vs Predicted) mostra que os pontos estão dentro de um intervalo ao longo da reta horizontal. Assim sendo, o modelo de regressão linear é apropriada para os dados, embora verificam-se uns pontos que estão proximo das linhas de intervalo de confiança.

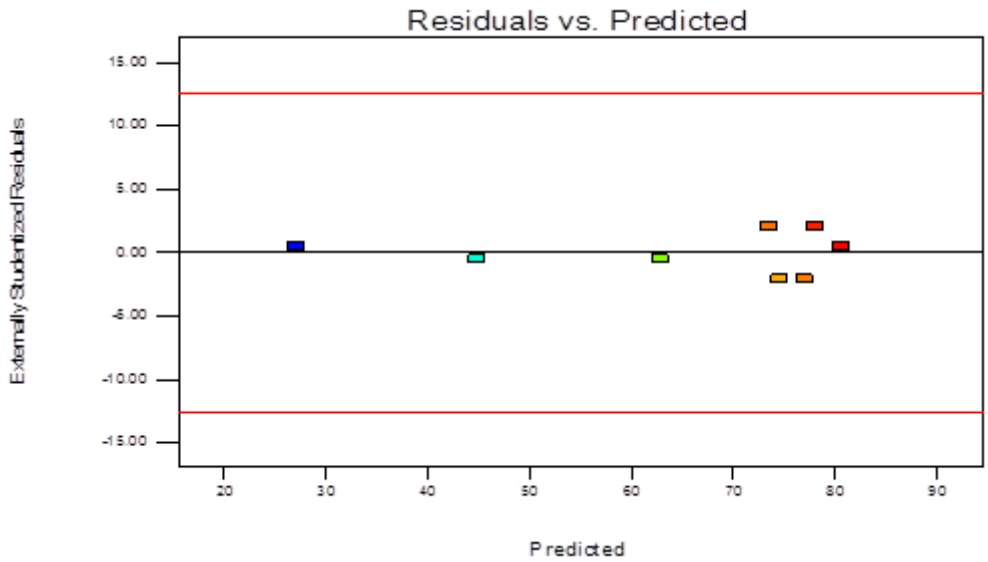


Figura 29: Representação dos resíduos versus dispersão dos valores previstos de reação de hidrólise e hidrogenação simultânea

4.5.2 Mecanismos reacionais de hidrogenação dos óleos de palma

Nas reações de hidrogenação dos óleos vegetais ou simplesmente dos ácidos graxos na presença de catalisadores em fase heterogênea podem ser formados vários produtos diferentes dependendo tanto das condições reacionais e do tipo de catalisador. Independente da fonte de alimentação do hidrogênio para o processo, isto é, hidrogenação “in situ” ou através de alimentação externa, a finalidade é a mesma que é a transformação das matérias-primas para um determinado produto de interesse segundo o objetivo de cada pesquisa. A diferença poderá residir na pressão exercida sobre o sistema, esse fator é importantíssimo para alcançar o objetivo em corelação com outros fatores da reação.

A grande diferença que se estabeleceu nesta pesquisa quanto a hidrogenação dos ácidos graxos para obtenção dos álcoois graxos, consiste na fonte de alimentação do hidrogénio. Enquanto na maioria das pesquisas a fonte de hidrogénio é externa. Nesta pesquisa o hidrogénio foi produzido e utilizado dentro do sistema reacional.

Quando ocorre o processo de reforma em solução aquosa de glicerina produzindo o hidrogénio e monóxido de carbono como ilustra a equação 7, simultaneamente ocorreu a reação de hidrólise do óleo de palma produzindo ácidos graxos de palma e glicerina como ilustra a Figura 2. No final dessas duas reações, ocorre uma reação de hidrogenação entre os ácidos graxos e o hidrogénio produzido no sistema. Situações similares de hidrólise e hidrogenação simultânea são fundamentadas nas pesquisas de COSTA (2014) e DIAZ (2012).

As reações de hidrogenação “in situ” dos ácidos graxos ocorreram como qualquer outro processo de hidrogenação dos ácidos graxos através de hidrogênio alimentado por meio externo. Semelhante ao que se verificou nas reações de hidrogenação dos ésteres de palma e de mamona, neste processo são vários mecanismos possíveis de reações que são desenvolvidos no sistema reacional, como ilustra a figura 30.

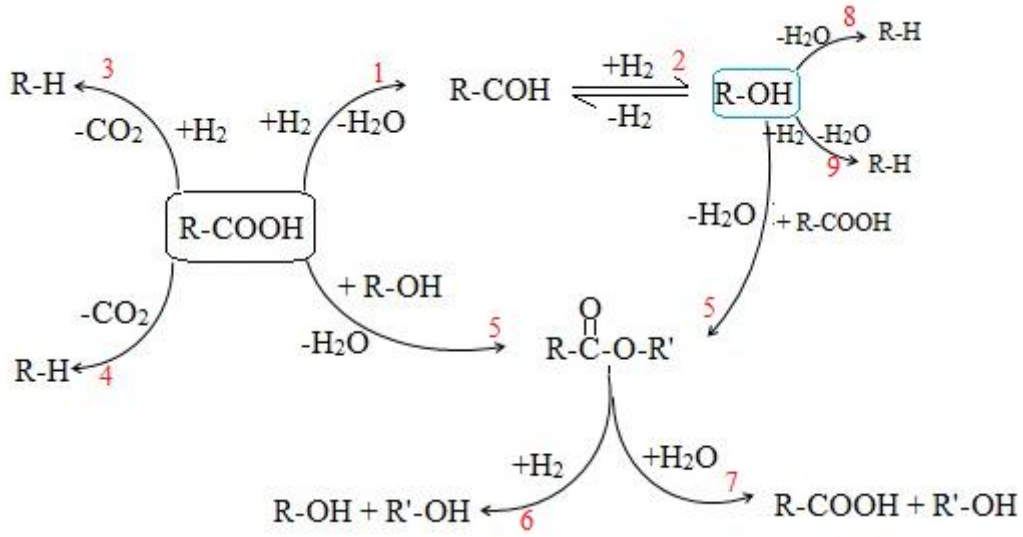


Figura 30: Esquema do mecanismos de hidrogenação dos ácidos graxos

Fonte: próprio autor.

A Figura 30 ilustra claramente quais foram as possíveis reações que terão ocorrido na hidrogenação dos ácidos graxos. Através das análises cromatográficas, nesse processo como ilustrou-se na Tabela 15 houve a produção dos ésteres, álcoois graxos e hidrocarbonetos como produtos finais, mas claramente houve alguns produtos intermediários como é o caso dos aldeídos resultantes de hidrogenação parcial dos ácidos graxos, segundo a equação número 1 da Figura 30. Essa última situação é semelhante da apresentada nos resultados de hidrogenação de ácidos graxos resultantes de hidrólise dos ésteres de palma.

Situações semelhantes já foram reportadas em alguns estudos passados como a de ROZMYSŁOWICZ et al (2015). Esses autores em sua pesquisa observaram a formação dos aldeídos como compostos intermediários para a formação dos álcoois graxos a partir da hidrogenação dos ácidos graxos.

Da mesma forma como já discutido na hidrogenação dos ésteres, os hidrocarbonetos podem ser produzidos através das reações de descarboxilação e/ou descarbonilação dos ácidos graxos, como ilustram a Figura 30 nas equações 3 e 4. Há também outros mecanismos que consistem na desidratação dos álcoois graxos produzidos como ilustra a equação 8 da Figura ou ainda pela hidrogenação dos álcoois produzindo hidrocarbonetos saturados (Equação 9 do Figura).

CAPÍTULO V: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

CONCLUSÕES

Com base em todos os resultados obtidos neste trabalho, chegou-se a conclusão de que:

Síntese e caraterização dos catalisadores

As técnicas de caraterização foram importantes para o conhecimento da estrutura e composição dos catalisadores sintetizados. Os resultados de caraterização dos catalisadores mostraram que a metodologia de preparação dos catalisadores (impregnação seca) foi eficiente, uma vez que os valores teoricamente calculados foram muito mais próximos dos resultados obtidos experimentalmente.

Reações de hidrogenação de éster de palma

Em termos catalíticos, os catalisadores de $PtMo/Al_2O_3$ e Pt/Al_2O_3, apresentaram uma boa atividade catalítica, com melhor rendimento obtido de alcoóis graxos a temperatura de 280^oC e pressão de 70 bar. No entanto, o catalisador bimetálico apresentou melhor rendimento na seletividade dos álcoois graxos em comparação dos catalisadores monometálicos, devido a ação do metal promotor (Mo). O catalisador monometálico de molibdênio (Mo/Al_2O_3), não apresentou alguma viabilidade catalítica para produção dos álcoois graxos na hidrogenação de éster de palma.

Os resultados monstraram que a eficiência na produção de alcoóis graxos, aumenta com aumento do tempo de reação, aumento da pressão e temperatura. A maior seletividade de alcoóis graxos obtida foi de 90,9% em 5h com catalisador de Pt/Al_2O_3 e de de 92,8% em álcoois graxos com catalisador bimetálico $PtMo/Al_2O_3$ no mesmo intervao de tempo.

A utilização do catalisador de Pt/Al_2O_3 promoveu mais reações de descarboxilação/descarbonilação produzindo mais hidrocarbonetos impares, em comparação com o catalisador de Pt/Al_2O_3, produziu mais hidrocarbonetos pares resultantes de desidratação dos alcoois.

Das variáveis em estudo, a temperatura e pressão de hidrogênio e tempo de reação tevem influência sobre a conversão e seletividades. Quanto aos modelos cinéticos, concluiu-se que as reação de hidrogenação de éster de palma foram caraterizados por modelo pseudo-primeira ordem e preudo-ordem zero correspondente ao catalisador Pt/Al_2O_3 e $PtMo/Al_2O_3$ respetivamente.

A presença de água na reação teve influência positiva no processo reacional, uma vez que, aumentou a pressão na reação devido a produção de vapores de água, mas também, produziu hidrogênio que serviu para a hidrogenação. Além disso, a presença da água na reação reduziu os custos de adicionar de forma contínua o hidrogênio no reator para manter a pressão necessária.

Reações de hidrogenação de éster de mamona

As reações de hidrogenação de éster de mamona obtiveram baixas conversões. Apesar de baixas conversões, os catalisadores apresentaram boa seletividade em alcoóis graxos, quando comparado com a produção de hidrocarbonetos. Com o catalisador de Pt/Al_2O_3 obteve-se seletividade de 53,6% em alcoois graxos, Enquanto, com o catalisador de PtMo/ Al_2O_3 teve a seletividade maxima de 89,8%.

Dentre as variáveis envolvidas, a pressão foi o fator que mais influenciou na conversão. Nestas reações para além produzir alcoóis graxos e hidrocarbonetos, foram também produzidos com maior seletividade os ácidos hidroxi-esteárico e pequenos traços de ésteres de cera. A produção do ácido hidroxi-esteárico constituiu uma rota alternativa mais limpa, que ocorre em baixas temperaturas, em relação ao processo conversional de produção deste ácido.

Reações de Hidrólise e hidrogenação integrada de óleo de palma

O processo de hidrólise e hidrogenação integrada do óleo de palma, mostrou uma eficiente na conversão do óleo de palma em ácidos através de hidrólise deste, na produção de hidrogênio através da reforma da glicerina e nas reações de hidrogenações dos ácidos graxos.

No processo foram obtidos três produtos com maior destaque, os alcoóis graxos, éster de palma e hidrocarbonetos. No entanto, apesar de uma seletividade em alcoóis graxos considerável, as reações tiveram maior maior seletividade em ésteres. No entanto, para reduzir a maior seletividade em ésteres, é ainda necessário melhorar-se nos fatores reacionais para permitir a conversão destes em alcoóis graxos, como por exemplo aumentar o tempo de reação. Das variáveis envolvidas, os fatores teor de glicerina e o tipo de catalisador é que teve maior influência na conversão nas reações. O maior rendimento encontrado foi de 46,9% de seletividade em álcoois graxos, onde a conversão foi de 28%.

A água aplicada no processo para além da sua função de hidrólise do óleo de palma, também funciona como fonte de hidrogênio.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para os trabalhos futuros, sugere-se que se:

- ✓ Efetuar análises para identificação e quantificação dos possíveis subprodutos formados em todas as reações realizadas.
- ✓ Testar outras condições como por exemplo, maior tempo da reação, teores diferentes dos metais aplicado para os catalisadores para avaliar a otimização da conversão e seletividade em álcoois graxos.
- ✓ Que sejam feitos testes catalíticos dos catalisadores sem alimentar a água na reação.
- ✓ Que sejam testados os catalisadores na presença de solventes orgânicos para avaliar o nível de conversão e seletividade destes.
- ✓ Testes de reutilização dos catalisadores para avaliar-se a desativação dos mesmos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adkins, Homer, and Karl Folkers. "The catalytic hydrogenation of esters to alcohols." *Journal of the American Chemical Society* 53.3 (1931): 1095-1097.

Agarwal, Avinash Kumar. "Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines." *Progress in energy and combustion science* 33.3 (2007): 233-271.

Alwaseem, Hanan, Craig J. Donahue, and Simona Marincean. "Catalytic Transfer Hydrogenation of Castor Oil." *Journal of Chemical Education* 91.4 (2014): 575-578.

An, Nihong, et al. "Design of a highly active Pt/Al_2O3 catalyst for low-temperature CO oxidation." *RSC Advances* 4.72 (2014): 38250-38257.

Aranda, D. A. G. "Influência da interação Pt-Sn e do estado SMSI na superfície metálica de catalisadores de platina suportados." *Influência da interação Pt-Sn e do estado SMSI na superfície metálica de catalisadores de platina suportados.* Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil. (1995).

Bora, Pushkar S., et al. "Characterization of principal nutritional components of Brazilian oil palm (Eliaes guineensis) fruits." *Bioresource technology* 87.1 (2003): 1-5.

Bueno, L. S. R., and J. A. A. V. Alegre. *Estudo da influência da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel*. Diss. Dissertation (Master in Mechanical Engineering)-Catholic University of Paraná, Curitiba, Brazil, 2007.

CÁRDENAS, M. H. P. Contribución a la interpretación del efecto de sinergia de catalizadores para reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación. Tese de doutorado. 2006.

Carnahan, J. E., et al. "Ruthenium-catalyzed hydrogenation of acids to alcohols." *Journal of the American Chemical Society* 77.14 (1955): 3766-3768.

Chakraborty, Sumit, et al. "Iron-based catalysts for the hydrogenation of esters to alcohols." *Journal of the American Chemical Society* 136.22 (2014): 7869-7872.

Chakraborty, Sumit, et al. "Iron-based catalysts for the hydrogenation of esters to alcohols." *Journal of the American Chemical Society* 136.22 (2014): 7869-7872.

Cui, Xinjiang, et al. "Direct Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Carboxylic Acids to Alcohols." *Angewandte Chemie* 127.36 (2015): 10742-10745.

Deffense, E. "Fractionation of palm oil." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 62.2 (1985): 376-385.

Edem, D. O. "Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological and toxicological aspects: A review." *Plant Foods for Human Nutrition* 57.3-4 (2002): 319-341.

Fisher, Lindsay, David Nicholls, and Kevin Sanderson. "Production of biodiesel." U.S. Patent No. 8,936,923. 20 Jan. 2015.

Fogler, H. Scott. *Essentials of chemical reaction engineering*. Pearson Education, 2010.

Freedman, B. E. H. P., E. H. Pryde, and T. L. Mounts. "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils." *Journal of the American Oil Chemists Society* 61.10 (1984): 1638-1643.

Giraldo, L., et al. "Synthesis of fatty alcohols from oil palm using a catalyst of Ni-Cu supported onto zeolite." *Journal of Chemistry* 7.4 (2010): 1138-1147.

Gonçalves, J. A. "Esterificação de compostos modelos sobre ácido nióbico para produção de biodiesel." *Universidade Federal do Rio de Janeiro* (2007).

Hassan, Ayaz. *Estudos de eletrocatalisadores baseados em Pt, Mo e W como ânodos tolerantes ao CO em célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) Studies of Pt, Mo and W based electrocatalysts as CO tolerant anodes in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)*. Diss. Universidade de São Paulo, 2014.

Kandel, Kapil, et al. "Synergistic Interaction between Oxides of Copper and Iron for Production of Fatty Alcohols from Fatty Acids." *ACS Catalysis* (2015).

Kluson, Petr, and Libor Cerveny. "Selective hydrogenation over ruthenium catalysts." *Applied Catalysis A: General* 128.1 (1995): 13-31.

LECLERCQ, G., EL GUARBI, A., GENGEMBRE, L., *et al.*, 1994, “Bimetallic Catalysts .VI. Surface Composition of Pt-Mo/SiO2 Catalysts: Influence of Reaction Media”, *Journal of Catalysis*, v.148 pp. 550-561.

Li, Mengxia, et al. "Aqueous phase hydrogenation of levulinic acid to 1, 4-pentanediol." *Chemical Communications* 50.12 (2014): 1414-1416.

Lieske, H., et al. "Reactions of platinum in oxygen-and hydrogen-treated Ptγ-Al2O3 catalysts: I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum." *Journal of Catalysis* 81.1 (1983): 8-16.

LIRA Helvia N. F; RODRIGUEZ, C.G.V; OLIVEIRA R.S; SUAREZ, P. A.Z. *Biodiesel. Parâmetros físico-químico para os processo de produção de biodiesel*. 1ª ed. Brasília: CNPq, 2015, v 1, p. 31-44

Machado, D.D; FORTES, M; CHENARD, G; CRUZ, Y.R; ARANDA, D.A.G. *Diagramas de Equilíbrio. Parâmetros físico-químico para os processo de produção de biodiesel*. 1ª ed. Brasília: CNPq, 2015, v 1, p.155-215

Malaibari, Zuhair O., et al. "Effect of interactions between Ni and Mo on catalytic properties of a bimetallic Ni-Mo/Al2O3 propane reforming catalyst."*Applied Catalysis A: General* 490 (2015): 80-92.

Malaibari, Zuhair O., et al. "Performance characteristics of Mo–Ni/Al2O3 catalysts in LPG oxidative steam reforming for hydrogen production."*International Journal of Hydrogen Energy* 39.19 (2014): 10061-10073.

Manyar, Haresh G., et al. "Highly selective and efficient hydrogenation of carboxylic acids to alcohols using titania supported Pt catalysts." *Chemical Communications* 46.34 (2010): 6279-6281.

Martinelli, Márcia, et al. "Castor oil hydrogenation by a catalytic hydrogen transfer system using limonene as hydrogen donor." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 82.4 (2005): 279-283.

Maskaev, A. K., E. I. Simurova, and N. K. Man'kovskaya. "Selection of catalyst for commercial production of 12-hydroxystearic acid—a saponifiable base for greases." *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 9.6 (1973): 435-437.

Mendes, M. J., et al. "Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts."*Applied Catalysis A: General* 217.1 (2001): 253-262.

MENEGHETTI, S. M.P; BARTOLUZZI, J.H; SILVA, F.L; FREITAS, J.A.S; SALGUEIRO, B; MELO,L.N; SILVA, W. L' NASCIMENTO, J. R. Parametros Físicos-Químicos para a reação de transesterificação: estudo envolvendo biodiesel metílico e etílico de soja. In Simone M. Plentz Meneghetti, Paulo A. Ziani Suares (Org.) Parâmetros Físico-Químicos para os processos de produção de Biodiesel. 1ª ed. Brasília. MCTI, 2015, v. 1, p. 51-80

Mutlu, Hatice, and Michael AR Meier. "Castor oil as a renewable resource for the chemical industry." *European Journal of Lipid Science and Technology*112.1 (2010): 10-30.

Naughton, Frank C. "Production, chemistry, and commercial applications of various chemicals from castor oil." *Journal of the American Oil Chemists Society* 51.3 (1974): 65-71.

Oliveira, Marcone AL, et al. "Análise de ácidos graxos por eletroforese capilar utilizando detecção condutométrica sem contato." *Quimica Nova* 26.6 (2003): 821-824.

Pantulu, A. J., and K. T. Achaya. "Hydrogenolysis of saturated, oleic and ricinoleic acids to the corresponding alcohols." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 41.7 (1964): 511-514.

Park, Yong-Chul, Eun-Suok Oh, and Hyun-Ku Rhee. "Characterization and catalytic activity of WNiMo/Al2O3 catalyst for hydrodenitrogenation of pyridine." *Industrial & engineering chemistry research* 36.12 (1997): 5083-5089.

Peng, Y. U. A. N., et al. "Cu-Zn/Al 2O3 Catalyst for the Hydrogenation of Esters to Alcohols." *Chinese Journal of Catalysis* 31.7 (2010): 769-775.

Pérez-Cadenas, Agustín F., et al. "Selective hydrogenation of fatty acid methyl esters over palladium on carbon-based monoliths: Structural control of activity and selectivity." *Catalysis Today* 128.1 (2007): 13-17.

Ramírez, Jorge, et al. "Characterization and catalytic activity of CoMo HDS catalysts supported on alumina-MCM-41." *Applied Catalysis A: General* 197.1 (2000): 69-78.

Resolução de ANP N° 42. Disponível em http://nxt.anp.gov.br. acessado Fevereiro, 2016.

Rozmysłowicz, Bartosz, et al. "Influence of hydrogen in catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives over Pd/C." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51.26 (2012): 8922-8927.

Rozmysłowicz, Bartosz, et al. "Selective hydrogenation of fatty acids to alcohols over highly dispersed ReOx/TiO 2 catalyst." *Journal of Catalysis* 328 (2015): 197-207.

Ruiz, Carmen Sílvia Bentivoglio. *Produção e propriedades de álcoois graxos etoxilados com distribuição estreita de oligômeros*. Diss. Universidade de São Paulo, 1998.

RYLANDER, P. N. Hydrogenation methods. Academic Press. London, 1985.

Sijpkes, Andre, et al. "Chromium-Free Catalysts Of Metallic Cu And At Least One Second Metal." U.S. Patent Application 10/587,108. 2004

Simões, Rita de Cássia Colman. *Estudo das fases ativas de catalisadores bimetálicos suportados em zeólitas para a hidrodesnitrogenação*. Diss. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2008.

SILVA, CCCM. *Produção de Biodiesel a partir do óleo de soja Utilizando Hidrotalcita como Catalisador*. Diss. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

SOUZA, MM. *Reforma do metano com CO2 em catalisadores de Pt/ZrO2/Al2O3*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, (2001).

Tan, Xuefeng, et al. "Highly Efficient Tetradentate Ruthenium Catalyst for Ester Reduction: Especially for Hydrogenation of Fatty Acid Esters." *Organic letters* 17.3 (2015): 454-457.

Tickell, J. *The Complete Guide to Using Vegetable Oil as an Alternative Fuel... In" From the Fryer to the Fuel Tank*. ISBN 0-9707227-0-2, 2000.

Toba, Makoto, et al. "Synthesis of alcohols and diols by hydrogenation of carboxylic acids and esters over Ru–Sn–Al2O3 catalysts." *Applied Catalysis A: General* 189.2 (1999): 243-250.

Turek, T., D. L. Trimm, and N. W. Cant. "The catalytic hydrogenolysis of esters to alcohols." *Catalysis Reviews—Science and Engineering* 36.4 (1994): 645-683.

Venkatakrishnan, Vinod Kumar, et al. "Oxygen removal from intact biomass to produce liquid fuel range hydrocarbons via fast-hydropyrolysis and vapor-phase catalytic hydrodeoxygenation." *Green Chemistry* 17.1 (2015): 178-183.

Wang, Jun, et al. "Reducibility of Mo species in Pt/MoO3 and PtMo/Al2O3 catalysis." *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 62.2 (1997): 217-224.

Yoshino, Koji, et al. "Hydrogenation of carboxylic acids by rhenium-osmium bimetallic catalyst." *Journal of the American Oil Chemists Society* 67.1 (1990): 21-24.

Zell, Thomas, Yehoshoa Ben-David, and David Milstein. "Unprecedented Iron-Catalyzed Ester Hydrogenation. Mild, Selective, and Efficient Hydrogenation of Trifluoroacetic Esters to Alcohols Catalyzed by an Iron Pincer Complex."*Angewandte Chemie* 126.18 (2014): 4773-4777.