UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

# CARLA CRISTINA PEREIRA COSTA

# PRODUÇÃO DE ÉSTERES SATURADOS A PARTIR DO PROCESSO DE HIDRÓLISE E HIDROGENAÇÃO SIMULTÂNEA

RIO DE JANEIRO

2014

# Carla Cristina Pereira Costa

# PRODUÇÃO DE ÉSTERES SATURADOS A PARTIR DO PROCESSO DE HIDRÓLISE E HIDROGENAÇÃO SIMULTÂNEA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em tecnologia de processos químicos e bioquímicos.

Orientadores:

Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc.

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Neyda de La Caridad Om Tapanes, D.Sc.

Rio de Janeiro

2014

Costa, Carla Cristina P.

Produção de Ésteres Saturados a partir do Processo de Hidrólise e Hidrogenação Simultânea/Carla Cristina Pereira Costa. -2014.

Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda, Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, Neyda Om Tapanes

1. Hidrogenação. 2. Hidrólise. 3.Reforma Glicerol – Teses. I Donato Alexandre Gomes Aranda. (Orient.). II.Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de química-Programa de Pós graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos .III. Título.

Carla Cristina Pereira Costa

# PRODUÇÃO DE ÉSTERES SATURADOS A PARTIR DO PROCESSO DE HIDRÓLISE E HIDROGENAÇÃO SIMULTÂNEA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em tecnologia de processos químicos e bioquímicos.

Aprovada por:

Douto Arate

(Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc., EQ/UFRJ)

Jariane de Natte US sourge

(Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc., EQ/UFRJ)

Lan

(Neyda de La Caridad Om Tapanes, D.Sc., EQ/UFRJ)

Fruil

(Suely Pereira Freitas, D.Sc., EQ/UFRJ)

Winfrom F. de l. lin.

(Nielson F. Paixão Ribeiro, D.Sc., EQ/UFRJ)

purpinide W. Tenoron

(Luzineide W. Tinoco, D.Sc., EQ/UFRJ)

Strindelight

(Alexandre Leiras Gomes, D.Sc., EQ/UFRJ)



(Nelson R. Antoniosi, D.Sc., EQ/UFRJ)

### RESUMO

COSTA, Carla Cristina Pereira. Produção de ésteres saturados a partir do processo de hidrólise e hidrogenação simultânea. Tese (Doutorado em Ciências)- Escola de química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Nesse trabalho foi proposto um novo processo de hidrogenação, em que primeiramente ocorre uma saponificação do óleo vegetal, gerando uma substância doadora de hidrogênio, que é o glicerol, com a finalidade de hidrogenar o sal orgânico (ou éster metálico) gerado da hidrólise, produzindo estearatos ou hidroxiestearatos que servem como insumo para as mais diversas áreas da indústria química. As reações de hidrólise são de grande importância para a indústria oleoquímica na produção de ácidos graxos e seus derivados. Durante a hidrólise do óleo de rícino usando catalisadores de níquel em suporte de alumina foi verificado que o glicerol produzido como doador de hidrogênio permite a hidrogenação do éster insaturado produzido. A conversão máxima foi atingida em 3 horas, com catalisador 25% NiO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a temperatura de 250 ° C e 280 ° C. Adicionalmente foram feitos testes de reutilização do catalisador, onde foi mostrada que após a segunda reutilização o catalisador perde a sua atividade a hidrogenação. A análise de <sup>1</sup>H-RMN foi utilizada neste trabalho para confirmar a hidrogenação através do desaparecimento dos sinais dos hidrogênios olefínicos na análise do produto final. A análise de <sup>13</sup>C-RMN também foi realizada no mesmo produto para comprovar que não houve craqueamento ou polimerização durante o processo. Através da técnica de espectrometria na região infravermelho junto com a técnica de <sup>1</sup>H-RMN foi possível identificar a formação de um grupo cetona no produto final, gerado na oxidação do carbono hidroxilado (C12). O sabão hidrogenado por esse novo processo foi testado como espessante na produção de graxas. O resultado de consistência da graxa mostrou que a mesma enquadra-se na classificação de graxas semi-fluidas. Foi sugerido que a baixa consistência pode ter sido provocada pelo cetoestearato formado ao invés do hidroxiesterato.

Palavras-chave: Hidrólise; Óleo de rícino; hidrogenação; Ácidos graxos saturados;

### ABSTRACT

COSTA, Carla Cristina Pereira. Produção de ésteres saturados a partir do processo de hidrólise e hidrogenação simultânea. Tese (Doutorado em Ciências)- Escola de química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

The process that has been proposed in this work it is a new process of hydrogenation. First saponification of vegetable oil occurs, generating a hydrogen donor substance, which is glycerol, in order to hydrogenate organic salt (or methyl ester) generated from hydrolysis or stearates producing hidroxystearates that serve as input for the various areas of chemical industry. The motivation of the study of the processes that generate hydrogen in situ in the literature, is problematic due to storage and transportation of hydrogen gas. Manufacturing where hydrogen is produced, it avoids the high cost and inefficiency of transporting hydrogen, since 83% of hydrogen is produced decentralized local consumption. Also in the industrial process of hydrogen production uses up methane that is a non-renewable source and generates carbon dioxide that unbalances the carbon cycle. The hydrolysis reactions are of great importance to the oleochemical industry in the production of fatty acids and their derivatives. During the hydrolysis of castor oil using nickel catalysts on alumina support has been verified that the produced glycerol served as hydrogen donor, which enables the hydrogenation of unsaturated ester produced. Maximum conversion was reached in 3 hours, 25% NiO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, a temperature of 250 ° C and 280 ° C. Additionally reuse of the catalyst testing, where it was shown that after the second reuse the catalyst loses its activity hydrogenation were made. The <sup>1</sup>H-NMR analysis used in this work was to confirm the disappearance by hydrogenation of olefinic protons signals of the analysis of the final product. The <sup>13</sup>C-NMR analysis was also carried out in the same product to demonstrate that no cracking or during the polymerization process. Through the technique of infrared spectrometry technique with <sup>1</sup>H-NMR was possible to identify the formation of a ketone group in the final product, generated on oxidation of the hydroxylated carbon (C12). Hydrogenated soap by this new process was tested as thickener in the production of greases. The result of consistency of grease, shows that it falls under the classification of semi-fluid greases. It has been suggested that low consistency may have been caused by keto stearate formed instead of the hydroxy stearate.

Keywords: Hydrolysis; Castor Oil; Hydrogenation; Saturated Fatty Acid;

### AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao meu lado e por colocar verdadeiros anjos na minha vida para fazer os meus dias mais felizes.

Uma palavra de agradecimento e apreço à meus orientadores, Prof. Donato, Prof. Mariana, e Profa. Neyda, pelo incansável apoio, orientação, sabedoria, experiência e disponibilidade manifestada. Sem a colaboração de vocês, confiança, paciência e persistência, nunca teria sido possível concluir esta dissertação.

Ao meu pai e ao meu avô paterno, que a vida não permitiu que me vissem crescer profissionalmente, com as minhas virtudes e defeitos, e que de certo estariam orgulhosos por me ver concluir este trabalho.

À minha querida avó paterna, Dona Salu, a quem dedico esta tese, a maior amiga que esta vida me deu, pelo apoio incondicional e pelos valores que sempre me transmitiu, entre os quais a força para nunca desistir de lutar.

Um especial agradecimento à Professora Luzineide Tinoco (CCS) e a todos os professores da EQ/UFRJ, colaboradores do LABTECH, IMA, IEN, PUC, que estiveram envolvidos na parte experimental dessa tese,pelos seus ensinamentos e por todo o auxílio, apoio e compreensão.

Ao pesquisador Luciano Bastos Oliveira (EPE), pela oportunidade que deu início a minha carreira como pesquisadora. Serei eternamente grata por ter me apresentado ao Prof. Donato.

A todos os colegas do GREENTEC pelo bom ambiente e apoio proporcionado ao longo desses 11 anos, com uma palavra especial de agradecimento a amiga Ana Silva, pelo apoio que me deu neste trabalho.

Por último, mas não menos importante, um agradecimento à minha filha Esther, a quem dedico em especial este trabalho, que embora seja pequena em idade foi grande em pensamento, sabendo apoiar e compreender as minhas dificuldades e ausências.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

"Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes"

Marthin Luther King

# LISTA DE ABREVIATURAS

AOCS	-	Sociedade America de Oleoquímica
APR	-	Reforma em Fase líquida
BET	-	Área específica (Método de Brunauer-Emmett-Teller)
CLAE	-	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
СТН	-	Hidrogenação Catalítica por Transferência de Hidrogênio
DH	-	Doador de Hidrogênio
DRX	-	Drifação de Raios X
DTA	-	Análise Térmica Diferencial
EDS	-	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTIR	-	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FWHM	-	Largura Completa à Meia Altura
HJPM	-	Hooke-Jeeves e Movimentos Padrão
HJQN	-	Hooke-Jeeves e Quase-Newton
IV	-	Infravermelho
JCPDS	-	Comissão Mista Sobre Normas em Difração de Pós
LF	-	Perda de Função
LHSV	-	Velocidade Espacial Horária Líquida
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
NLGI	-	Instituto Nacional de Graxa Lubrificante
PVC	-	Policloreto de vinila
RID	-	Detector de Índice de Refração
RMN	-	Ressonância Magnética Nuclear
RPS	-	Busca Padrão Rosenbrock
SQN	-	Simplex e Quasi-Newton
TCD	-	Detector de Condutividade Térmica

TG	-	Análise Termogravimétrica
TPR	-	Redução a Temperatura Programada
13C-RMN	-	Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C
1H-RMN	-	Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Hidrólise de um triglicerídeo	22
Figura 2.2 - Representação estrutural de fosfolipídeos: (a) fosfatidilcolina e (b)	
cefalina	24
Figura 2.3 - Tocoferóis encontrados em óleos vegetais	24
Figura 2.4 - Exemplos de reações de hidrólise na química orgânica e inorgânica	28
Figura 2.5 - Reação de saponificação	29
Figura 2.6 - Esquema representativo da hidrólise enzimática	31
Figura 2.7 - Mecanismo da hidrólise alcalina	32
Figura 2.8 - Mecanismo da hidrólise ácida	32
Figura 2.9 - Caminhos reacionais durante a reação de reforma do glicerol	
(DUMESIC, 2003)	39
Figura 2.10 - Estrutura do NiO	40
Figura 2.11 - Estrutura do NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	41
Figura 2.12 - Estrutura do tipo fluorita (CaF <sub>2</sub> )	42
Figura 2.13 - Tamanho relativo dos componentes da reação (BALAKOS	
HERNANDEZ,1997)	47
Figura 2.14 - Caminhos da reação no processo de hidrogenação do óleo de mamona	
(SCHNEIDER, 2002)	50
Figura 2.15 - Mercado brasileiro de lubrificantes - adaptado de(Lubes em Foco	
N°10, 2009) (Lubes em Foco N°16, 2010) (Lubes em Foco N°22, 2011) (Lubes em	
Foco N°28, 2012)	54
Figura 2.16 - Composição média deu uma graxa (FLOREA, LUCA, et al., 2003)	56
Figura 2.17 - Exemplo de um vaso pressurizado para a produção de graxas.	
Adaptado de (http://www.punjapetrokemengg.com/dc.asp)	57
Figura 3.1 - Esquema do processo de Hidrólise e Hidrogenação Simultânea	63
Figura 3.2 - Esquema básico da oleoquímica	64
Figura 3.3 - Esquema básico do processo de hidrólise e hidrogenação simultânea	65
Figura 3.4 - Espectro 1H-RMN de ácido esteárico (The AOCS Lipid Library)	76
Figura 3.5 - Espectro 1H-RMN do oleato de metila (The AOCS Lipid	
Library)	77
Figura 3.6 - Deslocamento químico típico no 13C-RMN	78
<b>Figura 3.7</b> - Deslocamento químico típico no <sup>1</sup> H-RMN	79

Figura 4.1 - Difratogramas de raios X dos catalisadores antes da redução: (a)
15Ni/Al (b) 25Ni/Al (c) 15Ni/CeAl (d) 25Ni/CeAl - $(\bullet)CeO_2$ ; $(\bigcirc)NiAl_2O_4$ ;
( <b>□</b> )NiO
Figura 4.2 - Difratogramas de raios X dos catalisadores depois da redução: (a)
$15\text{Ni/CeAl (b) } 25\text{Ni/CeAl (c) } 15\text{ Ni/Al (d) } 25\text{ Ni/Al - ( ) } CeAlO_{3;} ( \square ) \text{Ni}^{\circ}; ( \blacksquare ) Al_2O_3 $
Figura 4.3 - Perfis de TPR dos catalisadores 15Ni/Al e 25Ni/Al
Figura 4.4 - Perfis de TPR dos catalisadores 15Ni/CeAl e 25Ni/CeAl
Figura 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de (a) 25 Ni°/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e
(b) 15Ni°/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Figura 4.6 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de (a) 15
$Ni^{\circ}/CeO_2/Al_2O_3 e$ (b) $25Ni^{\circ}/CeO_2/Al_2O_3$
Figura 4.7 - Análise de MEV-EDS do catalisador 25Ni°/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> da região rica em
níquel metálico
Figura 4.8 - Análise de MEV-EDS do catalisador 25Ni°/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> da região pobre em
níquel metálico
Figura 4.9 - Produto final após 3 horas de reação realizada a 250°C, 10% p/p de
catalisador 25 Ni/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> usando: (a) óleo de mamona e hidróxido de lítio; (b)
óleo de soja e hidróxido de sódio
Figura 4.10 - Representação de algumas reações envolvidas na reforma líquida do
glicerol (WAWRZETZ, 2008)
Figura 4.11 - Mecanismo de reação proposto por Dasari et al (2005) para formação
de 1,2 propanodiol a partir do glicerol
Figura 4.12 - Cromatograma dos produtos líquidos contidos na fase aquosa durante
os tempos: 30, 60,120 e180 min, nas condições da reação 1B
Figura 4.13 - Comparação dos espectros de <sup>1</sup> H de RMN, na região da metila do
ácido propanóico (perfil 2) e do produto final (perfil1)
Figura 4.14 - Perfis de RMN dos testes qualitativos iniciais: (1) óleo de mamona,
(2) produto com maior conversão em saturados, (3) produto com pior conversão em
saturados, (4) produto da saponificação, (5) ácido 12-hidroxi esteárico
Figura 4.15 - Integração dos picos referentes aos hidrogênios olefínicos do produto
da reação 7A
Figura 4.16 - Integração dos picos referentes aos hidrogênios das metilas do ácido
propiônico usado como padrão interno

Figura 4.17 - Espectro do produto da reação usando catalisador comercial	101
Figura 4.18 - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da região dos dienos conjugados em	
diferentes tempos de reação	104
Figura 4.19 - Espectro do produto formado usando o catalisador reutilizado pela 1°	
vez	117
Figura 4.20 - Espectro do produto formado usando o catalisador reutilizado pela $2^{\circ}$	
vez	118
Figura 4.21 - Espectro do estearato de sódio produzido sob as condições	
1B	119
Figura 4.22 - Espectro 13C RMN do produto final	120
Figura 4.23 - Curva TGA do produto final (a) e da matéria prima (b)	121
Figura 4.24 - Curva DTA do produto final	122
Figura 4.25 - Perfis de TGA dos catalisadores (a) 15Ni/CeAl e (b) 25Ni/CeAl em	
atmosfera de O2/N2 antes da reação (fresco) e após 180 minutos de reação	
(envelhecido)	123
Figura 4.26 - Perfis de TGA dos catalisadores (a) 15 Ni/Al e (b) 25Ni/Al em	
atmosfera de O2/N2 antes da reação (fresco) e após 180 minutos de reação	
(envelhecido)	123
Figura 4.27 - Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo de	
mamona	124
Figura 4.28 - Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 12-	
hidroxiesteárico (comercial)	125
Figura 4.29 - Espectro de absorção na região do infravermelho produto final 12-	
cetoestearato de lítio	125
Figura 4.30 - Comparação da curva TGA de uma graxa produzida com o produto	
final e uma comercial	126
Figura 4.31 - Comparação da curva DTA de uma graxa produzida com o produto	
final e uma comercial	127

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos (GUNSTONE,1994)	22
Tabela 2.2 - Viscosidade de óleos vegetais em função da temperatura (Beltrão, 2003)	26
Tabela 2.3 - Reações/modificações que o óleo de mamona pode sofrer. (Ogunniyi,	
2006)	26
Tabela 2.4 - Especificações internacionais do óleo de mamona. (Weiss, 1983b)	27
Tabela 2.5 - Conversão de glicerol e conversão a produtos gasosos sobre catalisadores	
de níquel suportados (ADHIKARI et al., 2008)	35
Tabela 2.6 - Seletividade e rendimento sobre catalisador de níquel (ADHIKARI et al.,	
2008)	35
Tabela 2.7 - Catalisadores e parâmetros operacionais utilizados para a produção de	
hidrogênio a partir de glicerol pelo processo de reforma autotérmica (ADHIKARI et	
al., 2009)	37
Tabela 2.8 - Catalisadores e condições de funcionamento utilizado para reforma de	
glicerol em fase líquida (ADHIKARI et al, 2009)	38
Tabela 2.9 - Ponto de fusão dos ácidos graxos com 18 carbonos (GUNSTONE &	
NORRIS, 1983)	44
Tabela 2.10 - Condições de hidrogenação óleo de soja e resultado de índice de iodo e	
saponificação encontrado por FREZZA (1995)	47
<b>Tabela 2.11</b> - Efeito das condições de processo na reação de hidrogenação (FREZZA et al., 1995).	48
Tabela 2.12 - Propriedades do estearato e 12- hidroxi estearato de lítio comercial	51
Tabela 3.1 - Planejamento de Experimentos	66
Tabela 3.2 - Etapa a- Hidrólise	68
Tabela 3.3 - Etapa b-Geração de Hidrogênio	69
Tabela 3.4 - Etapa c- Hidrogenação	69
Tabela 4.1 - Composição química (em % em peso) dos catalisadores sintetizados	80
Tabela 4.2 - Análise textural dos catalisadores antes da redução do níquel	80
Tabela 4.3 - Análise textural dos catalisadores após da redução do níquel	81
Tabela 4.4 - Tamanho médio de cristalitos de NiO e Ni° para os catalisadores antes e	83
após a redução	

Tabela 4.5 - Teor de NiO reduzido	85
Tabela 4.6 - Percentagens de ácidos graxos, identificados como ésteres metílicos dos	
triacilgliceróis dos óleos vegetais obtidos por transesterificação (Mirante,2007)	89
Tabela 4.7 - Valores de índice de iodo para as reações com Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89
Tabela 4.8 - Valores de índice de iodo para as reações com Ni/ CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90
Tabela 4.9 - Fração molar dos gases formados na reação (1h e 3 h)	92
Tabela 4.10 - Concentração (g/L) dos subprodutos encontrados na fase aquosa	93
Tabela 4.11 Conversão dos produtos insaturados a saturados	102
<b>Tabela 4.12 -</b> Conversão dos produtos insaturados à saturados das condições 2B e 5B	103
<b>Tabela 4.13</b> - Equações das constantes $k_1$ , $k_2$ , $k_3$ , $k_4$ , $k_5$ e $k_6$ para cada modelo	
assumido	105
<b>Tabela 4.14 -</b> Resultados do estudo cinético da Reação 1B. Constante de velocidade k,	
mol/ gcat min	107
Tabela 4.15 - Resultados do estudo cinético da Reação 2B. Constante de velocidade k,	
mol/ gcat min	109
Tabela 4.16 - Resultados do estudo cinético da Reação 5B. Constante de velocidade k,	
mol/ gcat min	112
Tabela 4.17 - Correlação entre as constantes cinéticas k e a conversão das reações 1B,	
2B e 5B supondo que ocorre o mecanismo Eley Rideal	115
Tabela 4.18 - Correlação entre as constantes cinéticas k e a conversão das reações 1B,	
2B e 5B supondo que ocorre o mecanismo LHHW	116
Tabela 4.19 - Classificação de consistência de graxas segundo a NLGI	128

# ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1 - Constantes cineticas da reação 1B modelada pelo mecanismo de Eley	
Rideal aplicando os diferentes metodos de ajuste	108
Gráfico 4.2 - Constantes cineticas da reação 1B modelada pelo mecanismo de LHHW	
aplicando os diferentes modelos de ajuste	109
Gráfico 4.3 - Constantes cineticas da reação 2B modelada pelo mecanismo de Eley	
Rideal aplicando os diferentes modelos de ajuste	111
Gráfico 4.4 - Constantes cineticas da reação 2B modelada pelo mecanismo de LHHW	
aplicando os diferentes modelos de ajuste	111
Gráfico 4.5 - Constantes cineticas da reação 5B modelada pelo mecanismo de Eley	
Rideal aplicando os diferentes modelos de ajuste	113
Gráfico 4.6 - Constantes cineticas da reação 5B modelada pelo mecanismo de LHHW	
aplicando os diferentes modelos de ajuste	113
Gráfico 4.7 - Correlação entre as constantes cinéticas k e a conversão das reações 1B,	
2B e 5B supondo que ocorre o mecanismo Eley Rideal	115
Gráfico 4.8 - Correlação entre as constantes cinéticas k e a conversão das reações 1B,	
2B e 5B supondo que ocorre o mecanismo LHHW	116

1.INTRODUÇÃO	
1.1-Objetivo Geral	
1.2-Objetivos Específicos	
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1-Óleos e gorduras	
2.1.1-Óleo de mamona	
2.2-Hidrólise	
2.2.1-Hidrólise de óleos vegetais	
2.3- Produção de hidrogênio a partir do glicerol	
2.3.1. Rotas de produção de hidrogênio a partir do glicerol	
2.3.2- Cinética e mecanismo da reação	
2.3.3- Catalisadores suportados	
2.4- Hidrogenação de óleos e gorduras	
2.4.1- Seletividade	
2.4.2- Elementos para hidrogenação	
2.4.3- Processo industrial	
2.4.4-Hidrogenação Catalítica por Transferência de Hidrogênio	
2.5- Sabão Metálico	51
2.5.1- Usos	51
2.5.2- Propriedades	
2.5.3-Produção	
2.6- Graxas e Lubrificantes	53
2.6.1- Produção da Graxa	
3.MATERIAIS E MÉTODOS	

# SUMÁRIO

3.1. Materiais	. 58
3.1.1- Reagentes	. 58
MATERIAIS E MÉTODOS	. 58
3.2. Preparação de Catalisadores	. 59
3.2.1 Suportes	. 59
3.2.2- Impregnação do níquel nos suportes	. 59
3.2.3 Calcinação dos catalisadores	. 60
3.2.4 Ativação dos catalisadores	. 60
3.3. Caracterização de Catalisadores	. 60
3.3.1 Composição Química	. 60
3.3.2 Análise Textural	. 61
3.3.3 Difração de Raios X (DRX)	. 61
3.3.4 Análise Termogravimétrica (ATG)	. 61
3.3.5 Redução a Temperatura Programada (TPR)	. 62
3.4- Processo de hidrólise e hidrogenação simultânea	. 63
3.5. Teste Catalítico	. 65
3.5.1- Cálculos teóricos da produção de hidrogênio	. 68
3.6. Métodos Analíticos	. 69
3.6.1 Acidez	. 69
3.6.2 Índice de Iodo (Método de Wijjs)	. 70
3.6.3 - Método de RMN	. 75
3.7. Aplicação do 12-hidroxi estearato de lítio	. 79
4.RESULTADOS E DISCUSSÕES	. 80
4.1. Caracterização de Catalisadores	. 80
4.1.1. Composição Química	. 80

4.1.2. Análise Textural	80
RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1.3 Difração de Raios X (DRX)	
4.1.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)	
4.1.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	
4.2. Caracterização do Óleo de Mamona	
4.3. Teste Catalítico	89
4.3.1- Análise dos produtos líquidos e gasosos gerados na reação	91
4.4-Análise por RMN do produto final	
4.4.1-Análise Qualitativa	96
4.4.2-Análise Quantitativa	
4.4.3- Testes adicionais analisados por H-RMN	100
4.4.5- Análise de <sup>13</sup> C RMN no produto final	119
4.5-Análise Térmica	120
4.5.1-Análise termogravimétrica (TGA) da matéria prima e produto final	120
4.5.2- Análise Térmica Diferencial (DTA)	121
4.5.3-Análise termogravimétrica (TGA) do catalisador	122
4.6- Análise de Infravermelho	124
4.7- Aplicação do Produto Final	126
4.7.1- Análise termogravimétria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	126
5.CONCLUSÕES e SUGESTÕES	129
5.1-Conclusões	129
CONCLUSÕES e SUGESTÕES	129
5.2- Sugestões para trabalhos futuros	130
6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

## **CAPÍTULO 1**

# INTRODUÇÃO

A produção de derivados oleoquímicos "virou o jogo". Mais do que centenária, essa indústria perdera prestígio com o advento da petroquímica, suportada com preços relativamente mais baixos, pelo menos até a década de 1970. Além do preço, os derivados do petróleo e do gás natural foram vistos como modernos, com possibilidades ilimitadas de oferecer variações de moléculas. No entanto, o apelo ecológico devolveu o charme aos produtos obtidos a partir de matérias-primas de origem natural e renovável, ainda que exijam processos mais complexos e sofram com sazonalidades e quebras de safra dos produtos agropecuários.

Um dos primeiros passos para a obtenção de derivados químicos de óleos vegetais é a hidrólise, que conduz a glicerol, mono e diacilgliceróis e uma mistura de ácidos graxos (ROONEY e WEATHERLEY, 2001).

Na reação de hidrólise de óleos vegetais são produzidos ácidos graxos que são ácidos carboxílicos classificados segundo a cadeia carbônica em saturados, sem duplas ligações, e insaturados, contendo uma ou mais duplas ligações. Os processos de hidrólise usados industrialmente são físico-químicos, sob condições como 700 psi de pressão, temperatura de 100 a 280°C, por 2 a 48h. Normalmente o rendimento da hidrólise é acima de 97% e a mistura final deve ser destilada para remover os subprodutos formados durante a reação (GIOILELLI et al.,1995).

Se a reação de hidrólise ocorrer na presença de hidróxidos metálicos, como foi estudado nesta tese, produzirá sabões metálicos de interesse industrial e glicerol como subproduto. O glicerol gerado nessa etapa pode ser convertido a hidrogênio através da reação de reforma para posterior hidrogenação do sabão metálico obtido na reação de hidrólise. A conversão de glicerol a hidrogênio tem sido realizada por várias técnicas, como a reforma a vapor , oxidação parcial , reforma autotérmica , reforma em fase aquosa e reforma em água supercrítica (ADHIKARI, 2005).

A reação de hidrogenação consiste na adição de hidrogênio às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, transformando em gorduras plásticas e proporcionando aumento de resistência a oxidação e da estabilidade com relação ao sabor e a cor (FREZZA et al.,1995). Contudo, atualmente na indústria de alimentos, as gorduras saturadas têm sido utilizadas como substitutos de gorduras hidrogenadas, devido a incidência de doenças arterial coronárias associada ao consumo de ácidos graxos trans (SANTOS, 2013).

A hidrogenação parcial é prática importante na modificação de óleos e gorduras. É um tratamento com hidrogênio na presença de catalisadores, normalmente níquel, levando a reações de saturação e de isomerização geométrica (cis/trans) ou de posição. A composição e as propriedades do produto final dependem de vários fatores de operação, como tipo de catalisador, velocidade de agitação, pressão do hidrogênio e temperatura (FREZZA et al.,1995).

Na presente tese, o glicerol gerado na hidrólise básica do óleo de mamona será usado na reforma catalítica para geração de hidrogênio. Este hidrogênio irá hidrogenar os ésteres de ácidos graxos insaturados (sabão metálico) obtidos na hidrólise. O processo de hidrólise e hidrogenação ocorre simultaneamente em um único reator, adicionando óleo, água, catalisador a base de níquel e um hidróxido metálico. O hidróxido metálico foi adicionado a fim de produzir o éster desejado na reação de hidrólise básica. Esse processo possui vantagens econômicas, uma vez que não há gasto com gás hidrogênio, pois esse gás é gerado na própria reação. Os produtos desse processo são ésteres metálicos, tais como estearatos e hidroxiestearatos, de grande importância na indústria química, onde são utilizados como aditivos nas mais diferentes áreas.

Neste capítulo foi apresentada de forma sucinta a visão geral e motivação sobre o assunto. O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, este capítulo é dividido em 3 partes. Na primeira parte descreve-se as reações que servem de base para o processo proposto (hidrólise, reforma aquosa do glicerol e hidrogenação) bem como os catalisadores usados nessas reações. Na segunda, é mostrado o processo de Hidrólise e Hidrogenação Simultânea e na terceira parte faz-se uma revisão sobre graxas e lubrificantes, que são citados ao longo da tese e produzido no fim do trabalho a fim de testar o produto formado.

No capítulo 3 descrevem-se os materiais e os métodos experimentais usados para o desenvolvimento da tese. Esse capítulo está dividido da seguinte forma: síntese do catalisador, nas técnicas usadas para caracterização da matéria prima e catalisadores, condições reacionais e nos testes de caracterização e aplicação do produto final. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e discussões. Finalmente, o capítulo 5 mostra a conclusão e sugestões e em seguida o capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas.

### 1.1-Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar um novo processo de hidrólise/ hidrogenação *in situ* de forma aumentar o ponto de fusão dos ésteres usando o hidrogênio proveniente da reforma da glicerol oriunda da hidrólise básica do óleo vegetal.

#### **1.2-Objetivos Específicos**

- Sintetizar catalisadores a base de níquel com diferentes teores metálicos.

- Avaliar o efeito da adição do agente promotor no catalisador no processo de hidrólise e hidrogenação simultâneas.

- Identificar a melhor condição e o melhor catalisador para dar início ao estudo cinético, as caracterizações e a aplicação.

- Avaliar a cinética da reação e identificar através das constantes, o mecanismo cinético que ocorre na catálise heterogênea.

- Testar a melhor condição usando óleo de soja e hidróxido de sódio, a fim de comprovar que a reação pode ser usada para formação de outros ésteres.

- Fazer uso das técnicas de RMN e FTIR para identificar os produtos formados.

-Testar a atividade do catalisador após sucessivas reutilizações.

- Verificar se a partir desse processo é possível gerar o sabão de lítio usado na indústria de graxas e lubrificantes.

- Desenvolver uma graxa usando o produto final e avaliá-la em relação a sua consistência.

# CAPÍTULO 2

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### 2.1-Óleos e gorduras

As primeiras pesquisas sobre a constituição de óleos e gorduras foram realizadas no início do século XIX pelo químico e físico francês Michel-Eugène Chevreul (GUNSTONE, 1967). O cientista mostrou que a hidrólise de óleos e gorduras dava origem a ácidos graxos e glicerol (Figura 2.1).



Figura 2.1: Hidrólise de um triglicerídeo

A partir destas observações, as gorduras e os óleos passaram a ser chamados de ésteres de glicerol (triacilglicerol). Portanto, o triacilglicerol (1) é um éster formado a partir do glicerol (2) e de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) (3) (STREITWIESER,1992).

Os ácidos graxos, constituintes dos triacilgliceróis, mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora ácidos com menor ou maior número de átomos de carbono possam ser encontrados em vários óleos e gorduras.

Devido à enorme variedade de ácidos graxos fica evidente que os óleos e gorduras são compostos de muitos tipos de triacilgliceróis com diferentes graus de insaturação (BAUMANN, 1988). Os ácidos graxos podem ser representados pelo número de carbonos da cadeia e o número de insaturações. A Tabela 2.1 mostra a composição de ácidos graxos para alguns óleos.

Óleo en	Composição em ácidos graxos (% em massa)							Outros
Cheel ou								ácidos
Gordura _	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	graxos(%)
Babaçu	44-45	15-16,5	5,8-8,5	2,5-5,5	12-16	1,4-2,8	-	8:0 (4,1-4,8) 10:0 (6,6-7,8)
Mamona	-	-	0,8-1,1	0,7-1,0	2,0-3,3	4,1-4,7	0,5-0,7	18:1-OH (89)* 20:1 (0,5)

Tabela 2.1: Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos (GUNSTONE, 1994).

								18:0-2OH (0,6- 1,1)**
Сосо	44-51	13-18,5	7,5-11	1-3	5-8,2	1,0-2,6	-	8:0(7,8-9,5)
								10:0(4,5-9,7)
Milho	-	-	7	3	43	39	-	-
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-	-
Linhaça	-	-	6	4	13-37	5-23	26-58	-
Oliva	-	1,3	7-16	1,4-3,3	64-84	4-15	-	-
Dendê	-	0,6-2,4	32-45	4,0-6,3	38-53	6-12	-	8:0 (2,7-4,3);
								10:0 (3-7)
Amendoim	-	0,5	6-11,4	3-6	42,3-61	13-33,5	-	20:0(1,5)
								22:0(3-3,5)
Colza	-	1,5	1-4,7	1,0-3,5	13-38	9,5-22	1-10	22:1(40-60)
Soja	-	-	2,3-11	2,4-6	23,5-31	49-51,5	2-10,5	-
Girassol	-	-	3,6-6,5	1,3-3	14-43	44-68	-	-
Sebo	-	3-6	25-37	14-29	26-50	1-2,5	-	-

\*Ácido Ricinoléico: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CHOHCH<sub>2</sub>CHCH(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>COOH; \*\*Ácido Dihidroxiesteárico: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CHOHCHOH (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH

Os triacilgliceróis líquidos a temperatura ambiente são denominados óleos, sendo o seu conteúdo de ácidos graxos insaturados elevado; os sólidos ou materiais pastosos a temperatura ambiente são referidos como gorduras e nessas há predominância de ácidos graxos saturados.

O ponto de fusão dos ácidos graxos está diretamente relacionado (WUST, 2004):

a) ao número de átomos de carbono – ácidos graxos com cadeias de menor número de átomos de carbono têm menor ponto de fusão;

 b) ao número de ligações insaturadas – a existência de insaturações também diminui o ponto de fusão dos ácidos graxos, comparativamente aos ácidos contendo o mesmo número de átomos de carbono. À medida que aumenta o número de insaturações, observa-se uma diminuição do ponto de fusão;

c) à existência de ligações trans - o ponto de fusão dos ácidos graxos com ligações trans é mais alto que o dos isômeros com ligações cis. Desse modo, os pontos de fusão dos ácidos elaídico e linolelaídico são maiores que os pontos de fusão dos ácidos oléico e linoleico, seus isômeros cis, respectivamente.

Produtos de hidrólise, como mono e diacilgliceróis e ácidos graxos livres também afetam, em maior ou menor grau, o ponto de fusão do material graxo (LAGO et al., 1997).

Além dos triacilgliceróis, os óleos vegetais apresentam em sua composição quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis.

Fosfolipídios (ou fosfatídeos) de muitos tipos compõem de 0,5 a 3 % da maioria dos óleos vegetais crus (Figura 2.2). Estes compostos são removidos durante o processo de refino

e recuperados como um subproduto, conhecido como lecitina — uma mistura de fosfolipídios e triacilglicerídeos com propriedades tensoativas .



Figura 2.2: Representação estrutural de fosfolipídeos: (a) fosfatidilcolina e (b) cefalina.

Os fosfatídeos são facilmente removidos do óleo bruto por lavagem aquosa, devido a suas propriedades anfifílicas. Esse processo é chamado de degomagem e os resíduos dele provenientes correspondem a gomas ricas em lecitina, as quais têm grande importância na indústria alimentícia. De um modo geral, a degomagem é a primeira etapa do processo de refino de óleos brutos e, portanto, antecede as etapas de branqueamento e desodorização. O processo de refino também apresenta outras finalidades como a eliminação de substâncias coloidais, proteínas, ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, polímeros, lactonas, acetais e substâncias inorgânicas tais como cálcio, silicatos e fosfatos livres (RAMOS, 2003).

A maioria dos óleos vegetais contém de 1000 a 5000 ppm de esteróis, presentes na forma de esteróis livres ou de ésteres graxos. Altas concentrações de esteróis podem ser encontradas em óleos como o de colza, com média de 7500 ppm, e óleo de milho, com média de 11000 ppm (WAGNER, 2001).

Apesar de estarem presentes em quantidades ainda menores, os tocoferóis são compostos importantes, pois atuam como antioxidantes em óleos graxos. Entretanto, durante as etapas de refino, especialmente na neutralização e na clarificação, há a perda de tais agentes de estabilização e os óleos vegetais passam a apresentar menor estabilidade à oxidação (MATTIL, 1964). Os tocoferóis podem ser encontrados em óleos vegetais na faixa de 20 a 1000 ppm (WAGNER, 2001). A Figura 2.3 mostra a estrutura dos tocoferóis.



Figura 2.3: Tocoferóis encontrados em óleos vegetais

### 2.1.1-Óleo de mamona

A mamoneira pertence à classe Dicotiledoneae, série Geraniales, família Euforbiácea e espécie Ricinus communis L (WEISS, 1983). Trata-se de uma xerófila de origem afroasiática, bastante tolerante à escassez de água, porém não suporta excesso de umidade; sendo exigente em calor e luminosidade. Esta cultura industrial é explorada em função do óleo contido em suas sementes, mamona, ou rícino; é o arbusto de cujo fruto se extrai um óleo de excelentes propriedades antioxidantes.

Embora impróprio para consumo humano, a importância desse óleo se concentra na ampla aplicação industrial como matéria-prima usada para a fabricação de uma gama de produtos tais como plásticos, resinas, lubrificantes, biodiesel, etc. (CHIERICE e CLARO NETO, 2001).

Os teores de óleo das sementes de mamona variam de 35 a 55%, cujo padrão comercial é de 45% (VIEIRA et al., 1998). Segundo GASPAR e SILVA (1956) o óleo de mamona é classificado, comercialmente, como: óleo industrial número 1 (Padrão), límpido e brilhante com no máximo 1% de acidez; 0,5% de impurezas e umidade, óleo industrial número 3 (Comercial) cuja acidez e impurezas não devem ser maiores que 3 e 1%, respectivamente; já o óleo medicinal deve ser totalmente isento de impurezas (FREIRE, 2001). No processo de extração, o óleo pode ser obtido através de diferentes métodos, extração por solvente ou, ainda, pela prensagem, a frio ou a quente. A extração por prensagem a frio é utilizada para a elaboração do óleo industrial (MACEDO, 2004).

O óleo de mamona é um óleo vegetal, conhecido como óleo de rícino e, internacionalmente, como *castor oil*; diferencia-se dos demais óleos vegetais pela grande quantidade de hidróxidos, especialmente o do ácido ricinoleico.

Conforme SAVY FILHO *et al.* (1999), a presença desse triglicerídeo (ácido ricinoléico) na sua composição é de 90%, em média, contendo três grupos altamente reativos, que permitem obter grande número de reações químicas decorrentes da presença do grupo carboxila no carbono 1, uma dupla ligação no carbono 9 e a hidroxila no carbono 12 que juntas permitem à produção de uma infinidade de produtos industriais. O grupo hidroxila confere a esse composto estabilidade e alta viscosidade, que é verificada em largas faixas de temperatura, explicada pela formação de pontes de hidrogênio intermoleculares (MULLER, 1978); além de solidificarem em baixas temperaturas, possuem também estabilidade oxidativa. O grupo hidroxila também lhe confere propriedade exclusiva de solubilidade em álcool (WEISS,1983; MOSHKIN, 1986).

Segundo BELTRÃO (2003) é o único glicerídeo feito pela natureza solúvel em álcool; trata-se, portanto, de um dos mais densos e mais viscosos de todos os óleos vegetais e animais, tendo viscosidade até dez vezes maior que o óleo de girassol e outros óleos vegetais, conforme a Tabela 2.2.

ÓLEO	Viscosidade (cSt)						
	37,8°C	50,0°C	60,0°C	70,0°C			
Macaúba	50,0	30,0	20,2	14,7			
Pinhão-manso	31,5	19,8	14,0	10,5			
Índia-rasteiro-polpa	45,0	27,8	19,2	14,3			
Índia-rasteiro-amêndoa	31,0	19,8	14,0	10,5			
Piqui-polpa	47,0	28,2	19,8	14,0			
Piqui-amêndoa	40,0	24,8	17,5	13,0			
Tinqui	41,0	25,0	17,5	12,8			
Buriti	35,0	21,8	15,4	11,5			
Dendê	43,0	27,0	18,5	13,5			
Mamona	285,0	140,0	82,0	52,0			
Babaçu	36,5	23,0	16,2	12,0			

Tabela 2.2: Viscosidade de óleos vegetais em função da temperatura (BELTRÃO,2003)

#### 2.1.1.1- Reações usando óleo de mamona

A presença de grupos funcionais tais como hidroxila, o grupo éster e a presença de duplas ligações faz do óleo um material que pode sofrer muitas reações e modificações. A Tabela 2.3 cita possíveis reações e modificação que podem ser feitas no óleo de mamona e os tipos de produtos resultantes.

As reações que o ácido pode sofrer estão relacionadas aos três pontos da funcionalidade da molécula, são eles: (1) o grupo carboxila, o qual pode prover reações de esterificação; (2) a insaturação, que pode ser alterada por hidrogenação, epoxidação ou vulcanização; e (3) o grupo hidroxila, que pode ser acetilado ou alcoxilado, ou ainda pode ser removido por desidratação para aumento da insaturação do composto resultando num óleo "secativo".

	Reação	Reagentes	Produtos
Éster	Hidrólise	Ácido ou enzima	Ácidos graxos
	Esterificação	Monoálcoois	Ésteres
	Alcoólise	Glicerol, glicóis	Mono-e
	Saponificação	Álcalis	diacilgliceróis
	Redução	Agente redutor	Sabões
	Amidação	Alquil Aminas	Álcoois
			Sais de amina, amida

Tabela 2.3: Reações/modificações que o óleo de mamona pode sofrer. (OGUNNIYI, 2006)

Dupla	Oxidação/polimerização	Aquecimento, oxigênio	Óleos polimerizados
Ligação	Hidrogenação	Hidrogênio	Hidroxiestearatos
	Epoxidação	Peróxido de hidrogênio	Óleos epoxidados
	Halogenação	$Cl_2, Br_2, I_2$	Óleos halogenados
	Sulfonação	$H_2SO_4$	Óleos sulfonados
Hidroxila	Desidratação/Hidrólise	Catalisador	Óleo desidratado
	Destilação		Ac. Octadecadienóico
	Fusão cáustica	NaOH	Ac. Sebácico
	Pirólise	Aquecimento intenso	Ácido undecilênico
	Halogenação	PCl <sub>5</sub> ,POCl <sub>3</sub>	Óleos halogenados
	Alcoxilação	Óxido de etileno	Óleos alcoxilados
	Esterificação	Anidridos maleico	Ésteres alquil
	Reação com uretana	Isocianatos	Polimeros de uretana
	Sulfonação	$H_2SO_4$	Óleos sulfonados

## 2.1.1.2-Especificações internacionais do óleo de mamona

A composição química do óleo de mamona depende da variedade e região de cultivo (FORNAZIERI JUNIOR, 1986). As características físicas são dependentes da forma de obtenção do óleo. Na Tabela 2.4 encontram-se as especificações internacionais do óleo de mamona.

 Tabela 2.4:
 Especificações internacionais do óleo de mamona. (WEISS, 1983b)

Especificações	British	<b>U.S. n°1</b>	A.O.C.S
	standard		
	First quality		
Índice de acidez (mg KOH/g)	4 máx.	3 máx.	4 máx.
Índice de saponificação (mg	177-187	179-185	176-187
KOH/g)			
Índice de iodo (g I/100g)	82-90	82-88	81-91
Índice de R-M	-	-	Abaixo de 0,5
Índice de polenske	-	-	Abaixo de 0,5
Índice de acetila	140 min.	-	144-150
Índice de hidroxila (mg KOH/g)	156	-	161-169

Insaponificáveis (%)	1,0 máx.	0,5	Abaixo de 1
Índice de Refração 20°C	1,477-1,481	-	1,478-1,477
Índice de Refração 40°C	-	-	1,466-1,4773
Gravidade específica a	0,958-0,969	0,961-0,963	0,958-0,968
15,5/15,5°C			
Viscosidade a25° (Stokes)	-	U+-1/2	-
Cor	2,2Y-0,3R max.	3 máx.	-
Temperatura crítica da solução	Abaixo de 0°C	-	-
em etanol (°C)			

#### 2.1.1.3-Importância econômica

A importância do óleo de mamona é evidenciada através da larga aplicação industrial, cujos derivados são sintetizados pela atuação de reações no grupo hidroxila, conforme descrito no item 2.1. O óleo de mamona possui utilização direta na confecção de cosméticos e produtos de higiene pessoal (SAVY FILHO, 1999). Ele tem 30% a mais de lubricidade que os outros óleos, podendo reduzir a emissão de diversos gases causadores do efeito estufa, a exemplo do gás carbônico e enxofre. Trata-se de um óleo especial e com mercado garantido no mundo moderno (BELTRÃO, 2003). Em termos quantitativos, tem-se o maior uso na fabricação de tintas, vernizes, cosméticos e sabões, destacando-se como lubrificantes, devido ao seu poder de permitir a queima sem deixar resíduos nem perder viscosidade, superando os derivados de petróleo, ideal, portanto, para motores de alta rotação (COELHO, 1979). Como aditivo colocado nos tanques de aviões e foguetes, impede que o querosene se congele em voos acima de 5000 metros de altura sempre que a temperatura desça a 50°C abaixo de zero (CARVALHO, 1991). Ressalta-se seu uso também na biomedicina, na elaboração de próteses, com destaque em cirurgias ósseas de mama e de próstata (BDMG, 2000).

#### 2.2-Hidrólise

Hidrólise é um termo aplicado a reações orgânicas e inorgânicas em que a água efetua uma dupla troca com outro composto, conforme a Figura 2.4.

 $\begin{array}{ccc} XY + H_2O \longrightarrow HY + XOH \\ KCN + H_2O \longrightarrow HCN + KOH \\ C_2H_5CI + H_2O \longrightarrow HCI + C_2H_5OH \end{array}$ 

Figura 2.4: Exemplos de reações de hidrólise na química orgânica e inorgânica

Na química orgânica, a hidrólise inclui, entre outras reações, saponificação de ácidos graxos e outros ésteres (Figura 2.5), inversão de açúcares, quebra de proteínas (hidrólises enzimáticas). Por conveniência, tem sido considerada como hidrólise a reação onde um álcali é utilizado no lugar da água, obtendo um sal alcalino de um ácido no final.

$$H_{3}C-C \xrightarrow{0}_{O-CH_{2}} + NaOH \longrightarrow H_{3}C-C \xrightarrow{0}_{O-Na^{+}} + H_{3}C-CH_{2}$$

Figura 2.5: Reação de saponificação.

Também são consideradas reações de hidrólise aquelas onde são colocados ácidos minerais em água, em pequena ou grande quantidade. Esta adição, semelhante ao álcali, invariavelmente ajuda a iniciar ou acelerar o processo de hidrólise. Outros agentes que aceleram a hidrólise, além de ácidos e álcalis, são utilizados, mas, à exceção de enzimas, não são importantes.

São conhecidos cinco tipos de hidrólise:

- Hidrólise pura: água é utilizada sozinha;
- Hidrólise ácida: uso de ácido mineral em solução aquosa diluída ou concentrada;
- Hidrólise básica: uso de álcali em solução aquosa diluída ou concentrada;
- Fusão alcalina a alta temperatura: uso de álcali sem ou com pouca quantidade de água;
- Hidrólise enzimática.

#### 2.2.1-Hidrólise de óleos vegetais

Um dos primeiros passos para a obtenção de derivados químicos de óleos vegetais é a hidrólise, que conduz a glicerol, mono e diacilgliceróis e uma mistura de ácidos graxos (ROONEY E WEATHERLEY, 2001). Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos classificados segundo a cadeia carbônica em saturados, sem duplas ligações, e insaturados, contendo uma ou mais duplas ligações.

Ácidos graxos são os maiores componentes e precursores para uma grande variedade de produtos tais como sabões, detergentes, alcoóis graxos, cosméticos, farmacêuticos e alimentícios.

Como óleo e água são imiscíveis, a hidrólise de óleos pode ser dificultada pela questão da solubilidade. Entretanto, de acordo com a literatura, conduzindo reação a temperaturas mais altas, a solubilidade da água com a fase oleosa aumenta e com isso diminui essa limitação (ACKELSBERG, 1958). Atualmente, os ácidos graxos são obtidos comercialmente a partir da reação de óleos vegetais e/ou gorduras animais com superaquecimento.

MINAMI et al. (2006) realizaram estudos de hidrólise de óleos e gorduras ricos em triacilglicerídeos, em água supercrítica. Observaram que em água supercrítica a reação de hidrólise e a reação reversa ocorrem sem adição de catalisadores, com conversões elevadas (em torno de 90%) em aproximadamente 30 minutos de reação.

RITTNER (1996) avaliou que a eficiência das reações de hidrólise pode alcançar cerca de 98 a 99 % de conversão, em condições de processamento apropriadas. As águas glicerinosas, contendo 5 a 10% de glicerol, são separadas dos ácidos graxos e submetidas a processamento de purificação e concentração, para produzir glicerol com 85% de glicerol e destilação para produzir glicerols comerciais destiladas com 99% ou mais de glicerol. Vale dizer que a glicerol obtida por hidrólise é muito mais pura que a obtida por transesterificação empregando catálise homogênea.

Convencionalmente, a reação é realizada a 100-260°C e 100-7000 kPa usando 0,4-1,5% em peso de água, em relação ao óleo (KANOKWAN,2009).

Diferentes variações desta tecnologia têm sido utilizadas na indústria, por exemplo, o processo de Twitchell, a síntese Colgate-Emery, e o processo Eisenlohr. Estes processos são normalmente referidos como separação de gordura (KANOKWAN, 2009).

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

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

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

A relação água/óleo é um fator importante para a reação de hidrólise. Por exemplo, KING et al. (1999) obtiveram altas conversões em tempos de reação mais curtos do que 10 minutos realizando a hidrólise do óleo de soja em água subcrítica em 270-340 °C e 13 000 kPa, com uma baixa relação molar óleo/água (1:5). PINTO e LANÇAS (2006) relataram o efeito do uso de água subcrítica na reação de hidrólise do azeite de milho, utilizando uma relação de massa de óleo/água de 85:15. Nenhuma conversão do óleo foi encontrado entre 150 e 200 °C, mas entre 250 e 280 °C conversões de até 80% e 100% foram alcançadas, respectivamente (KANOKWAN, 2009).

Na indústria oleoquímica geralmente são utilizados catalisadores inorgânicos, altas temperaturas (100 a 280 °C) e pressões elevadas (700 psi). O catalisador promove uma maior solubilização dos ácidos graxos em água e um maior contato entre os reagentes, devido a formação de emulsões na etapa inicial do processo de hidrólise de glicerídeos (RITTNER,

1996). Na hidrólise química, uma menor quantidade de cisão ocorre pela ação da água dissolvida na fase glicerídeo.

Normalmente, o rendimento da hidrólise química é superior a 97% e a mistura final deve ser destilada para remover os subprodutos formados durante a reação (RITTNER, 1996). A hidrólise química de óleos e gorduras é de caráter homogêneo e se

desenvolve mediante a dissolução de água nos glicerídeos presentes. A água é mais solúvel nos ácidos graxos do que nos glicerídeos e a solubilidade aumenta com o incremento da temperatura (RITTNER, 1996).

A hidrólise dos ésteres também pode ser catalisada pelas lipases. Esta reação também ocorre via hidrólise seqüencial dos grupos acila no glicerídeo, de tal forma que, num dado momento, a mistura reacional contém não somente triglicerídeo, água, glicerol e ácidos graxos, como também diacilgliceróis e monoacilgliceróis (Figura 2.6). O processo enzimático não somente reduz os requerimentos energéticos como também previne a decomposição de alguns ácidos graxos (HEIZIR, 2004).

O procedimento usual é realizado em reatores agitados, contendo gordura na fase líquida e solução aquosa da enzima. A duração global do processo é de aproximadamente 72 h, sendo alcançadas conversões variando entre 90-95% e concentrações finais de glicerol na fase aquosa entre 10-20%. Este grau de hidrólise só é aceitável para utilização dos ácidos graxos obtidos na manufatura de sabões, tendo em vista que, para esse tipo de produto, pequenas quantidades de glicerídeos são toleradas. A empresa japonesa Miyoshi Oil and Fat Co adota esse processo em escala industrial para produção de sabão, utilizando lipase microbiana (Candida rugosa) (HEIZIR,2004).

Figura 2.6: Esquema representativo da hidrólise enzimática

#### 2.2.1.1. Mecanismos das Reações de Hidrólise

O mecanismo da hidrólise dos óleos e gorduras é parecido com o da esterificação e depende do tipo de catalisador, podendo ser ácidos (ácidos sulfônicos aromáticos), alcalinos (ZnO, MgO, CaO) ou enzimáticos (lipases) (BELITZ & GROSCH, 1985).

Na hidrólise alcalina, o íon hidróxido atua como nucleófilo e o mecanismo é de substituição nucleofílica (TORALLES, 1998), conforme esquematizado na Figura 2.7.



Figura 2.7: Mecanismo da hidrólise alcalina.

Na hidrólise ácida (Figura 2.8), o mecanismo é praticamente idêntico sendo que os prótons se ligam ao oxigênio da carbonila e tornam a molécula vulnerável ao ataque nucleofílico pela água (TORRALES, 1998).



Figura 2.8: Mecanismo da hidrólise ácida.

### 2.3- Produção de hidrogênio a partir do glicerol

A demanda de hidrogênio, o elemento mais simples e abundante do universo, está aumentando devido a utilização em refinarias e indústrias químicas e também aos avanços técnicos na indústria de células a combustível. Portanto, é necessário encontrar uma fonte renovável de matéria-prima para a produção de H<sub>2</sub>. Atualmente, quase 95% do H<sub>2</sub> é produzido a partir de matérias-primas fósseis baseada nos combustíveis que não são renováveis (ADHIKARI, 2007).

Devido às reservas de petróleo estarem cada vez mais escassas, com um custo cada vez mais elevado, e aos impactos ambientais causados por esse combustível (poluição atmosférica, doenças respiratórias, etc); faz-se necessária uma busca – através de investigações, comparações e pesquisas – de fontes energéticas menos poluentes, compatíveis com a meta de desenvolvimento sustentável (SOUZA, 2006).

Os biocombustíveis tornaram-se importantes substitutos de combustíveis fósseis porque são renováveis e, teoricamente, possuem um balanço de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

"neutro". Ao longo dos últimos anos, a demanda e a produção de biodiesel tem aumentado significativamente. Com a produção de biodiesel, a glicerol está sendo produzida como um subproduto e esforços de vários grupos estão sendo feitos para o seu aproveitamento (ADHIKARI, 2009).

A glicerol pode ser classificado quanto à pureza como crua (75 a 90% de glicerol), kosher e refinada, podendo esta última ter grau técnico ou industrial (99,5% de glicerol); USP 99,5%; USP 96% (glicerol de origem vegetal); USP 99,5% (glicerol de origem vegetal); USP/FCC - Kosher 99,5% e USP/FCC - Kosher 99,7%. Na glicerol refinada devem ser observados pureza, cor, odor, conteúdo de ácidos graxos e de ésteres e conteúdo de cloretos (QUINTELLA, 2009).

O glicerol é um produto altamente versátil e desde 1945, 1.583 usos diferentes têm sido documentados. Quase dois terços dos usos industriais do glicerol estão nos alimentos e bebidas (23%), cuidados pessoais (24%), saúde bucal (16%) e fumo (12%) (ADHIKARI, 2009).

O glicerol pode ser usado para produzir uma variedade de produtos químicos e combustíveis, incluindo o hidrogênio. Tecnologias baseadas em recursos renováveis para produção de hidrogênio são atraentes opções para o futuro, devido à natureza de carbono neutro dessas tecnologias, com poucos efeitos para o ambiente (ADHIKARI, 2009).

#### 2.3.1. Rotas de produção de hidrogênio a partir do glicerol

Nesta seção, cada processo e condições operacionais utilizadas para a produção de hidrogênio a partir de glicerol serão discutidos.

#### a) Reforma a vapor

A reforma a vapor é o método mais comumente utilizado para produção de hidrogênio na indústria química. Neste processo, o substrato reage com vapor, na presença de um catalisador, para produzir hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono. O processo de reforma a vapor é altamente endotérmico. Em geral, o processo pode ser descrito da seguinte forma (ADHIKARI, 2009):

Substrato  $(C_nH_mO_p)$  + vapor  $\rightarrow$  óxidos de carbono + hidrogênio  $\Delta H>0$ 

A reforma a vapor de hidrocarbonetos tem sido o método preferido para a produção de hidrogênio em escala industrial. O processo envolve, principalmente, a reforma de hidrocarbonetos na presença de água e a reação de deslocamento gás-água (shift) (ADHIKARI, 2009):

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2$$
  
 $CO+H_2O \iff CO_2 + H_2 \quad \Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$ 

O primeiro passo é altamente endotérmico, absorvendo mais calor que o calor liberado a partir reação de shift. Portanto, a reforma a vapor é um processo endotérmico. Termodinamicamente, o processo de reforma a vapor é favorecido a altas temperaturas e baixas pressões. A reação de shift é inibida por altas temperaturas e não é afetado pela

34

pressão. Excesso de vapor favorece a reação de reforma e razão vapor/carbono de 3,5-4,5 é comum na prática, especialmente no caso de reforma a vapor de metano.

Quando comparado a produção de hidrogênio a partir de etanol, poucos estudos têm sido realizados a partir do glicerol. A reação global de produção de hidrogênio por reforma a vapor de  $C_3H_8O_3$  (glicerol) pode ser descrita da seguinte forma (ADHIKARI, 2009):  $C_3H_8O_3(g) + 3H_2O(g) = 7H_2(g) + 3CO_2(g)$ 

CZERNIK et al. (2002) utilizaram catalisador comercial de Ni para a produção de H<sub>2</sub> a partir da reforma do glicerol. A "glicerol bruta" foi recebida como um líquido de alta viscosidade que tinha que ser aquecido para facilitar o bombeamento e atomização (toda a linha de alimentação foi mantida em 60-80 °C). O líquido foi alimentado com uma taxa de 78 g / h (G<sub>C1</sub>-HSV = 1400 h<sup>-1</sup>) e vapor d'água a uma taxa de 145 g / h (S/C= 2,6). Os experimentos a 850 °C procederam-se muito bem com apenas flutuações ocasionais da taxa de alimentação líquida, que foram atribuídos a não homogeneidade da alimentação. A concentração dos principais produtos em fase gasosa foi constante durante a corrida, mas um aumento gradual de produção de metano foi observada. A produção de hidrogênio foi em torno de 77% do potencial estequiométrico, que igualou a alimentação de 23,6 g/100 g.

HIRAI et al. (2005) relataram que a reforma a vapor do glicerol em catalisador  $Ru/Y_2O_3$  apresentou seletividade de  $H_2$  de 90% e conversão completa a 600 °C. A ordem da atividade encontrada pelo autor foi a seguinte:  $Ru \approx Rh$ > Ir > Ni> Co> Pt> Pd> Fe.

ZHANG et al. (2007) avaliaram o processo de reforma a vapor de glicerol sobre catalisadores suportados em cério. Eles relataram que o catalisador  $Ir/CeO_2$  resultou em uma conversão completa de glicerol a 400°C, e que, a conversão completa sobre catalisadores Co/CeO<sub>2</sub> e Ni/CeO<sub>2</sub> ocorreu em 425° e 450° C, respectivamente.

ADHIKARI et al. (2007) testaram vários catalisadores na reforma a vapor do glicerol, sendo que Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram os catalisadores com melhores resultados em termos de seletividade a H<sub>2</sub> e conversão de glicerol, sob as condições experimentais investigadas. Além disso, verificou-se que com o aumento da proporção molar água/glicerol (WGMR), a seletividade de H<sub>2</sub> e conversão de glicerol aumentaram. Cerca de 80% de seletividade H<sub>2</sub> foi obtida com Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que seletividade de 71% foi obtida com Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 9:1 WGMR e 900°C de temperatura.

NAVARRO et al. (2008) realizaram a reforma a vapor do glicerol sobre catalisadores de Ni suportados em alumina com vários promotores, tais como, Ce, Mg, Zr e La. O estudo concluiu que o uso de Mg, Zr, Ce e La aumenta a seletividade de hidrogênio. A alta atividade dos catalisadores foi atribuída à maior concentração de Ni, maior estabilidade e maior capacidade de ativar o vapor. A conversão total da glicerol foi obtida na temperatura de 600 °C, com velocidade espacial (WHSV) de 2,5 h<sup>-1</sup> e pressão atmosférica.

ADHIKARI et al. (2008) fizeram a impregnação de 15% de níquel em diferentes suportes (MgO, CeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>) para um estudo comparativo. Glicerol e água foram misturados a uma razão molar 1:6 (glicerol: água) e introduzido em um reator usando uma bomba CLAE. O experimento foi realizado com 1,5g de catalisador, a fluxo constante de 1,0 mL/min a diferentes temperaturas: 550, 600 e 650°C. As Tabelas 2.5 e 2.6 mostram os resultados obtidos pelos autores.

Como pode ser visto na Tabela 2.5, embora a conversão de glicerol foi elevada com todos os catalisadores, exceto para os suportados em  $CeO_2$ , a 550 ° C, em nenhuma condição a conversão de glicerol foi maior que 90%. Isto poderia ser atribuído a possível conversão de glicerol em outros compostos orgânicos, tais como o etileno glicol, metanol, etanol hidroxipropano e que não foram analisadas pelo autor.

Temperatura	Ni/MgO		Ni/CeO <sub>2</sub>		Ni/TiO <sub>2</sub>	
(°C)						
	Conversão do	Conversão	Conversão	Conversão	Conversão	Conversão
	glicerol (%)	para gases	do glicerol	para gases	do glicerol	para gases
			(%)	(%)	(%)	(%)
650	100	86,62	93,06	62,05	98,02	75,81
600	100	70,72	97,66	68,89	96,26	84,43
550	100	70,78	72,27	46,16	97,87	69,94

**Tabela 2.5**: Conversão de glicerol e conversão a produtos gasosos sobre catalisadores de níquel suportados (ADHIKARI et al., 2008).

Na tabela 2.6, a seletividade a H<sub>2</sub> mais elevada, foi encontrada a 650 ° C quando usado catalisadores suportados em MgO e TiO<sub>2</sub>. No entanto, Ni/CeO<sub>2</sub> apresentou a maior seletividade de H<sub>2</sub> a 550 ° C sob as condições de reação estudadas. Da mesma forma, catalisadores suportados em MgO e TiO<sub>2</sub> apresentaram o maior rendimento H<sub>2</sub> a 650 ° C, enquanto que CeO<sub>2</sub> catalisador suportado apresentou o maior rendimento de H2 a 600 ° C. O rendimento máximo em H<sub>2</sub> (56,5%) foi obtido a 650 ° C, com catalisadores suportados em MgO, que corresponde a 4 moles de H<sub>2</sub> dos 7 moles esperado pela estequiometria.

Temperatura	Ni/MgO		Ni/CeO <sub>2</sub>		Ni/TiO <sub>2</sub>	
(°C)						
	Seletividade a	Rendimento em	Seletividade a	Rendimento	Seletividade a	Rendimento
	$H_2(\%)$	H <sub>2</sub> (%)	$\mathrm{H}_{2}(\%)$	em H <sub>2</sub> (%)	$H_2(\%)$	$em H_2(\%)$
650	65,64	56,51	53,88	33,44	62,20	46,99
600	61,08	43,16	63,29	43,62	49,24	41,31
550	62,61	44,32	66,69	30,78	44,39	31,13

Tabela 2.6: Seletividade e rendimento sobre catalisador de níquel (ADHIKARI et al., 2008).

### b) Oxidação parcial

No processo de oxidação parcial, um substrato reage com o oxigênio em razões subestequiométricas. A reação de oxidação resulta em geração de calor e alta temperatura. Se um excesso de ar é adicionado, todo o substrato será oxidado, produzindo principalmente dióxido de carbono e água. O processo pode ser descrito como segue:

Substrato (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>p</sub>) + ar→ óxidos de carbono + hidrogênio + nitrogênio △H<0

Este processo pode ser realizado com ou sem catalisadores. A gaseificação é um exemplo análogo ao processo de oxidação parcial. DAUENHAUER et al.(2006) realizaram a
oxidação de glicerol em diferentes temperaturas e razões C/O sobre  $Pt/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A completa combustão de glicerol ocorre com a razão C/O = 0,43. A seletividade de hidrogênio aumentou com a razão C/O e diminuiu a partir de 1,0. A redução da seletividade de H<sub>2</sub> a razões C/O mais altas (menos oxigênio) é principalmente devido à redução de temperatura que resulta em menor conversão de glicerol. Na razão de C/O de 1,2, a 1055°C, a conversão completa de glicerol foi alcançada e a seletividade de H<sub>2</sub> foi de 56%.

VALLIYAPPAN et al. (2008) realizaram a gaseificação de glicerol bruto e puro a  $800^{\circ}$  C para várias relações glicerol/vapor, com e sem catalisador. O estudo concluiu que a produção de H<sub>2</sub> e a produção total de gás foram maiores a partir de glicerol bruto do que de glicerol puro, provavelmente devido à presença de potássio no glicerol bruto que tende a favorecer o processo de gaseificação. No entanto, os autores não discutiram explicitamente a desativação do catalisador com o glicerol bruto, em comparação com o glicerol puro.

# c) Reforma autotérmica

O processo autotérmico combina a oxidação parcial e a reforma a vapor através da alimentação de combustível, ar e água, juntos dentro de um reator. Este processo é realizado na presença de um catalisador. A reação de reforma a vapor absorve o calor gerado pela reação de oxidação parcial. O processo pode ser descrito da seguinte forma:

Substrato  $(C_nH_mO_p)$  + ar + vapor  $\rightarrow$  óxidos de carbono + H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>  $\Delta$ H=0

A principal vantagem do processo autotérmico é a integração energética, com aproveitamento do calor gerado pela oxidação para a reforma a vapor. Embora o processo de reforma autotérmica tenha vantagens sobre a convencional reforma a vapor, a quantidade de hidrogênio produzido a partir do primeiro processo seria menor (com base termodinâmica).

SWAMI E ABRAHAM (2006) compararam os processos de reforma autotérmica e reforma a vapor do glicerol sobre catalisador Pd / Ni / Cu / K suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As condições operacionais foram de 550- 850°C, razão vapor/carbono (S/C) = 3.0 e oxigênio/carbono (O/C) = 0,3. O processo de reforma autotérmica produziu maiores quantidades de hidrogênio, o que estava em contraste com estudos anteriores (RIOCHE, 2005). No entanto, altas temperaturas favorecem a produção de hidrogênio em ambos os casos.

DOUETTE et al. (2007) estudaram a reforma autotérmica do glicerol para a produção de hidrogênio em proporções variáveis de O/C e S /C. O estudo mostrou que 4,4 mol de hidrogênio foi produzido por mol de glicerol bruto, com razão O/C =0 e S /C = 2,2 a temperatura de 840 °C, mas a formação de coque e a desativação catalisador foram motivos de preocupação.

A Tabela 2.7 apresenta a lista de catalisadores e parâmetros operacionais utilizados para a produção de hidrogênio a partir de glicerol por reforma autotérmica.

**Tabela 2.7**. Catalisadores e parâmetros operacionais utilizados para a produção de hidrogênio a partir de glicerol pelo processo de reforma autotérmica (ADHIKARI et al., 2009).

Catalisadores	Parâmetros	Comentários				
RhCe/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura 500-1050°C C/O=0,9-1,6;S/C=0-4,5	; Conversão de 100% em glicerol e 79% de seletividade foi encontrada a S/C=4,5, C/O=0,9, temperatura =862°C, GHSV=10 <sup>5</sup> /h				
G-91 EW da Sud- Chemie Ind.	Temperatura 770-810°C O/C=0-0,55 e S/C=2-2,4	; 45 mol de hidrogênio foi produzido por molde glicerol a O=0,0 e S=2,2 e temperatura=804°C				
Pd/Ni/Cu/K suportado	Temperatura 550-850°C	; Rendimento de H $_2$ foi 68% a 850°C comparado a ~ 42% usando o				
$em \gamma - Al_2O_3$	O/C=0,3 and S/C=3,0	processo de reforma a vapor convencional sobre condições similares				

# d) Reforma em fase líquida ("Aqueous Phase Reforming"- APR)

O processo de reforma em fase líquida, é relativamente novo, foi desenvolvido por DUMESIC et al. (2002) e abriu um novo caminho para a produção de hidrogênio a partir de alcoóis e açúcares. Este processo opera a pressões de 60 bar e em baixas temperaturas (270° C) em comparação com a reforma a vapor (temperaturas superiores a 500°C). A principal vantagem deste processo é ser um processo em fase líquida (ao contrário de todas as outras tecnologias disponíveis) já que a maioria dos líquidos basedos da biomassa são difíceis de vaporizar. O processo também produz menor quantidade de CO. No estudo do autor, o processo sendo feito a 265° C e 56 bar, a seletividade de hidrogênio foi 51% sobre catalisadores de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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

NAVARRO et al. (2008) estudaram APR de glicerol em catalisadores de Ni suportados em alumina com vários promotores, tais como, Ce, Mg, Zr e La. Os catalisadores de Ni sofreram desativação grave e a razão era a transformação gradual do estado metálico para o estado oxidado. A maior conversão de glicerol (37%) foi conseguida com catalisadores promovidos com lantânio. A Tabela 2.8 apresenta catalisadores e condições operacionais utilizados para reforma de glicerol em fase líquida.

MANFRO (2010) concluiu que o catalisador Ni/CeO<sub>2</sub> mostrou grande potencial para ser usado na reforma da fase líquida do glicerol, com boa atividade e alta produção de hidrogênio. Usando solução de glicerol de 1%, alcançou uma conversão máxima de 30% de glicerol a 270°C, com fração molar de H<sub>2</sub> maior que 70%. Esses catalisadores suportados em

 $CeO_2$  mostraram menor formação de metano do que os catalisadores de níquel suportados em alumina. O aumento na concentração de glicerol de 1 para 10% causou decréscimo na conversão de glicerol e produção de hidrogênio.

Catalisador	Parâmetros operacionais	Comentários
Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura=225-265°C; pressão 29-56 bar; weight hourly specific velocity (WHSV)=0,008g de glycerol/g <sub>cat</sub> h	A seletividade do hidrogênio foi 65% a 225°C e 56 bar. A temperatura e pressão mais auta, aumentou-se a seletividade do $CH_4$
Pt suportada em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura=250°C; pressão =20 bar; concentração de glicerol 10% (p/p). Razão de fluxo de alimentação=0,5ml/min e catalisador=300mg (carga de Pt=3% p/p)	A conversão de glicerol mais alta foi 57% e a razão de reação do hidrogênio foi 7,6x10 <sup>-3</sup> mol/min.g <sub>cat</sub>
Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura 180-220°C; Razão de alimentação 0,05-0,1 ml/min; pressão 11-25 bar; concentração de glicerol 5-10% p/p; massa de catalisador 1-2g e carga de Pt 0,3- 1,2% p/p	Catalisador de Pt suportado em $Al_2O_3$ com 0,9%p/p mostrou a mehor performance quando comparado a carga 0,3, 0,6 e 1,2 %p/p.
Ni/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> modificada com Mg, Ce, La , Zr	Temperatura 225°C; pressão=3MPa; WHSV=1,25/h; concentração de glicerol=1%	Todos os catalisadores mostraram severas desativação. Inicialmente a conversão decresceu na seqüência: La>Ce>Zr>Al

**Tabela 2.8** Catalisadores e condições de funcionamento utilizado para reforma de glicerol em fase líquida (ADHIKARI *et al*, 2009)

# 2.3.2- Cinética e mecanismo da reação

A reação de reforma a vapor do glicerol ocorre de acordo com as seguintes equações (HIRAI, 2005):

Decomposição do glicerol: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> →3 CO +4H<sub>2</sub>

Reação de shift:  $CO + H_2O \iff CO_2 + H_2$ 

Reação de metanação:  $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ 

A produção de hidrogênio a partir de glicerol requer clivagem da ligação C-C (LUO, 2008). Outros processos como a desidratação e desidrogenação (DUMESIC, 2003), com o conseqüente reordenamento, produzem vários compostos, como mostrado na Figura. 2.9.

DUMESIC et al. (2007) estudaram a cinética da reforma a vapor de glicerol com catalisadores de platina e Pt-Re. O estudo relatou energias de ativação de 60-90 kJ / mol para Pt e Pt-Re e ordem de reação de 0,2 para o glicerol.

ADHIKARI et al (2009) encontraram energia de ativação e ordem de reação de 103,4 kJ/mol e 0,233, respectivamente, sobre Ni/CeO<sub>2</sub>. GUPTA et al. (2008) relataram que a energia de ativação para a reforma de glicerol foi de 55,9 kJ / mol em água supercrítica sobre catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 2.9. Caminhos reacionais durante a reação de reforma do glicerol (DUMESIC, 2003)

# 2.3.3- Catalisadores suportados

O catalisador comumente utilizado na reforma do glicerol é o níquel suportado em alumina. O principal inconveniente nos processos industriais de reforma está relacionado com a desativação do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por depósitos de carbono na superfície do catalisador e por sinterização. Os catalisadores a base de metais nobres podem ser utilizados com sucesso, devido a baixa difusão do carbono nos metais nobres. Esforços têm sido feitos no sentido de melhorar o desempenho dos catalisadores, porém utilizando pouca quantidade de metais nobres ou ainda metais não nobres, uma vez que os metais nobres possuem alto custo.

Catalisadores contendo céria (CeO<sub>2</sub>) como suporte ou promotor foram testados e têm se mostrado promissores devido às propriedades ácido-base e redox da céria, promovendo uma forte interação metal-suporte.

O níquel metálico suportado é um catalisador utilizado em reações de hidrogenação, desidrogenação, metanação de gás de síntese, reforma a vapor de metano, entre outras, sendo que os suportes mais utilizados são alumina e sílica. Para reações de reforma do glicerol, o catalisador mais utilizado é o níquel suportado em  $\alpha$ -alumina, devido a sua elevada estabilidade térmica, boa atividade catalítica e baixo custo.

O óxido de níquel II, NiO, é um semicondutor do tipo p que cede facilmente elétrons, gerando centros com excesso de carga positiva. Essa propriedade lhe confere certa condutividade elétrica e atividade catalítica em algumas reações. Devido ao excesso ou deficiência de oxigênio, o óxido de níquel é do tipo não estequiométrico, pois sua relação

global metal/oxigênio não é expressa por números inteiros (CARSOSO, 1987). O precursor do óxido de níquel normalmente utilizado é nitrato de níquel. As transformações ocorridas durante o tratamento térmico, levam o precursor à óxido de níquel. O NiO consiste de uma estrutura cúbica compacta, de íons O<sup>-2</sup> com íons Ni<sup>+2</sup> ocupando espaços octaédricos (Figura 2.10).



Figura 2.10. Estrutura do NiO

A impregnação do óxido de níquel à  $Al_2O_3$ , que é cataliticamente inativa na maioria das reações, aumenta seu grau de dispersão e inibe uma possível desativação. Este aumento da área superficial específica do NiO pela presença da alumina é acompanhada por uma aumento na adsorção e atividade catalítica do NiO (EDWARD,1995).

O sistema NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi estudado por redução a temperatura programada (TPR), para diferentes temperaturas de calcinação e baixa razão Ni/Al. Com isso foi verificado que o perfil de TPR para óxidos calcinados a 800°C apresentava um ombro e um sinal pouco intenso na região de 450-500°C, referente à redução do NiO puro. Para as amostras calcinadas a 1000°C, surgia um pico largo na região de 900°C, correspondente a uma estrutura estável de aluminato de níquel (HUANG, 2005).

O aluminato de níquel é um espinélio com arranjo cúbico. Metade dos sítios octaédricos e um oitavo dos sítios tetraédricos disponíveis são ocupados por cátions dando oito unidades  $AB_2O_4$  por célula unitária. Pode ser constituído com quatro cubos  $AB_4O_4$  e quatro  $AO_4$  tetraédricos com acomodações tetraédricas dos cátions A nos cantos e centros das faces e cátion B em sítios octaédricos (HUANG, 2005).

A estrutura espinélica, ilustrada na Figura 2.11, é parcialmente vazia e flexível à acomodação de não estequiometria. Assim, o excesso de cátions em sítios octaédricos e tetraédricos resulta no aparecimento de uma estrutura não estequiométrica. Nos espinélios normais, os sítios A tetraédricos são ocupados totalmente por cátions divalentes (Ni<sup>+2</sup>) e os sítios B octaédricos por cátions trivalentes (Al<sup>+3</sup>).



Figura 2.11: Estrutura do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Tanto para a reação de reforma em fase líquida do glicerol, quanto para reação de hidrogenação, a fase ativa do catalisador não é a óxida, mas sim a sua fase metálica, pois devido à alta condutividade do níquel metálico as dissociações são facilitadas. O níquel metálico pode ser obtido do próprio óxido de níquel, em um processo de ativação da amostra. Neste processo, o óxido de níquel é submetido a uma atmosfera redutora, geralmente  $H_2$ , a altas temperaturas.

As características deste catalisador dependem de seu método de preparação, como também das condições de tratamento térmico. Diferentes métodos de preparação do sistema Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ser empregados: precipitação dos íons níquel sobre o suporte alumina, precipitação simultânea dos íons níquel e alumínio, impregnação com excesso de solvente, entre outros.

Os metais a partir do Grupo 8 geralmente possuem maior atividade de ruptura da ligação C-C. TURCO et al. (2007) observaram maior atividade na reforma com os catalisadores a base de Pt quando comparados com de outros metais nobres (como o paládio, rutênio) e metais não-nobres (como o níquel, cobre e cobalto), utilizando alumina como suporte. Apesar de catalisadores à base de cobre serem eficazes para a reforma a vapor do metanol para produzir hidrogênio, eles não são eficazes para a reforma de glicerol, que requer catalisadores possuindo excelente atividade para a quebra da ligação C-C anterior à quebra da ligação C-O.

O suporte do catalisador também influencia a atividade para a reforma de glicerol. HIRAI (2005) relataram que o catalisador de rutênio suportado em  $La_2O_3$  apresentou maior atividade de reforma do que os catalisadores de platina no mesmo suporte, enquanto o rutênio suportado em alumina apresentou menor conversão de glicerol na reforma a vapor.

Supõe-se que durante o processo de reforma o glicerol sofre desidrogenação para produzir intermediários adsorvidos, antes da clivagem da ligação C-C ou ligação C-O (TURCO et al., 2007). As espécies adsorvidas podem ser formadas na superfície do metal pela formação da ligação carbono-metal ou metal-oxigênio. Quanto ao catalisador de platina, é mais estável formar ligação carbono-metal do que metal-oxigênio (MANOS, 2002).

Resultados de DRX obtidos por LUO (2008) mostraram que boemita Al(OOH) foi formada em catalisador usado e esta nova fase poderia desaparecer após calcinação a 500 °C. A análise elementar do catalisador de platina utilizado revelou que o teor de carbono é de até 7,18% em peso do catalisador utilizado, bem como 0,86% p/p de hidrogênio, indicando entidades de carbono formadas no catalisador, que podem ser responsáveis pela desativação no processo de reforma.

# 2.3.3.1-Óxido de Cério

O cério é o elemento mais abundante das terras raras. Ele é caracterizado quimicamente por ter dois estados de valência: o III (ceroso) e o IV (cérico).

O método mais comum de preparação do óxido de cério é pela decomposição térmica de um sal precursor, que pode estar na forma de carbonato, nitrato, hidróxido ou óxido hidratado e que, geralmente é obtido por técnicas como sol-gel ou precipitação.

O óxido de cério possui estrutura do tipo fluorita (CaF<sub>2</sub>) conforme mostrado na Figura 2.12. Cada íon Ce<sup>+4</sup> é rodeado por 8 íons O<sup>-2</sup>, formando um arranjo cúbico de corpo centrado de íon O<sup>-2</sup> em torno de cada Ce<sup>+4</sup>. Como o número de íons O<sup>-2</sup> é o dobro do íon Ce<sup>+4</sup>, o número de coordenação dos dois íons não é o mesmo de modo que 4 íons Ce<sup>+4</sup> se dispõem tetraedricamente em torno de cada íon O<sup>-2</sup> (RAO, 2003).

O  $CeO_2$  apresenta propriedades bem características como suporte de catalisadores. Entre elas, a capacidade de estocar oxigênio em atmosferas oxidantes e liberá-lo em atmosferas redutoras.



Figura 2.12: Estrutura do tipo fluorita (CaF<sub>2</sub>)

Neste trabalho também foram testados catalisadores de níquel contendo a céria como suporte promotor, isso por que a céria, devido as propriedades ácido-base e redox, tem-se mostrado bastante promissora, pois provoca uma forte interação metal-suporte que influencia no desempenho catalítico.

Contudo a utilização apenas da céria como suporte apresenta a desvantagem de ter uma baixa área superficial. Assim, a mistura céria/alumina combina as propriedades de alta área superficial da alumina e seu baixo custo com as propriedades já mencionadas da céria (DAMYANOVA, 2003).

Em outras áreas, a adição de céria ao suporte cerâmico, contendo metais de transição como Ni, Pt, Pd e Rh, tem provocado um efeito sinérgico, ou seja, uma simultaneidade de forças concorrentes na reação catalítica, minimizando a ocorrência de produtos indesejados, fazendo da céria um componente chave em catálise ambiental (DAMYANOVA, 2003).

#### 2.4- Hidrogenação de óleos e gorduras

O objetivo da hidrogenação é a saturação das ligações duplas dos ácidos graxos insaturados. Este processo é aplicado para aumentar o ponto de fusão das gorduras e reduzir o teor de ácidos poli-insaturados, como os ácidos linolênicos, aumentando assim a estabilidade do óleo (Oliveira, 2008).

Na hidrogenação, o hidrogênio gasoso e a gordura líquida (óleo) são misturados com um catalisador sólido finamente dividido. A velocidade da reação depende das características do material a ser hidrogenado, da natureza e concentração do catalisador, da temperatura, da pressão e do grau de agitação usado no processo. Platina e paládio são os catalisadores de hidrogenação mais eficientes que existem. Entretanto, seus preços elevados os tornam inviáveis industrialmente. Então é usado níquel em pó em veículo de gordura hidrogenada (OLIVEIRA, 2008)..

O catalisador metálico adsorve os reagentes sobre a sua superfície, rompendo parcialmente a ligação C=C e a ligação H-H, enquanto são estabelecidas ligações secundárias com o catalisador. Neste ponto, forma-se um complexo organometálico intermediário que não pode ser isolado. Em seguida, realiza-se a adição e o produto é dessorvido, deixando a superfície do catalisador livre para adsorver novas moléculas de reagentes (Oliveira, 2008).

A hidrogenação seletiva ocorre quando a adição de hidrogênio aos ácidos graxos mais insaturados (com mais duplas ligações) prevalece sobre a hidrogenação dos menos insaturados (com menos duplas ligações). Por exemplo, a hidrogenação seletiva de uma gordura ou óleo contendo ácido linoléico e oleico, favorece mais a conversão do linoléico (C18:2) em oléico (C18:1) do que o oléico (C18:1) e seus isômeros em esteárico (C18:0). A seletividade aumenta com o aumento da temperatura de reação e diminui com o aumento da pressão e da intensidade de agitação (MORETTO e FETT, 1989).

A saturação completa das duplas ligações resulta em produtos com pontos de fusão muito altos (acima de 60°C), normalmente inadequados para uso alimentício. Uma exceção é a hidrogenação total de gorduras láuricas, que apresentam ácidos graxos de cadeias curtas e médias (HOFFMANN, 1989c; COLE, 1993). Portanto, é mais empregada a hidrogenação parcial, que visa eliminar parte das duplas ligações dos ácidos graxos. Uma proporção significativa das duplas restantes é isomerizada por conversão cis-trans e mudança de posição na cadeia dos ácidos graxos (ALLEN, 1982; GUNSTONE & NORRIS, 1983).

A formação de isômeros trans influencia as características físicas e químicas da gordura, visto que apresentam maiores pontos de fusão (Tabela 2.9) e maior estabilidade que os ácidos graxos na conformação cis (DSOUZA et al., 1991; DSOUZA et al., 1992).

Ácidos graxos	Ponto de fusão (°C)
18:0	70
18:1 (9 cis)	16
18:2 (9 trans)	45
18:2 (9c,12c)	-5
18:2 (9t,12t)	29
18:3 (9c, 12c, 15c)	-11
18:3 (9t, 12t, 15t)	30

**Tabela 2.9**: Ponto de fusão dos ácidos graxos com 18 carbonos (GUNSTONE & NORRIS,1983).

O índice de refração está relacionado com o grau de instauração. Conforme o valor deste índice diminui, aumenta a saturação e o ponto de fusão do óleo. A análise de índice de refração é utilizada como controle de processo quando a reação de hidrogenação é realizada em escala industrial. É efetuada a retirada em intervalos de tempo definidos e, através dessa análise, que está diretamente relacionada ao índice de iodo (descrito em materiais e métodos), é possível saber o grau de hidrogenação em que se encontra a amostra (ALLEN, 1982).

As aplicações mais comuns da hidrogenação são a conversão de óleos em gorduras semi-sólidas, plásticas, adequadas para a fabricação de gorduras vegetais ("shortenings"), margarinas e substitutos da manteiga de cacau. Estima-se que cerca de 1/3 dos óleos e gorduras comestíveis são hidrogenados, enquanto cerca de 1/10 são fracionados ou interesterificados. Isto indica que a hidrogenação é o método de modificação mais versátil (LIPS, 1991; HAUMANN, 1994).

A reação, sendo heterogênea (óleo líquido, catalisador sólido e hidrogênio gasoso) envolve as seguintes etapas (ALLEN, 1982):

- Difusão dos reagentes para a superfície do catalisador

- Adsorção
- Reação de superfície
- Dessorção
- Difusão dos produtos da superfície do catalisador

# 2.4.1- Seletividade

As reações de hidrogenação dos triacilgliceróis que possuem em sua estrutura ácidos graxos insaturados com 18 carbonos, podem ser expressas como:



Onde K1 representa a constante cinética que produz o ácido linoléico (18:2) a partir do ácido linolênico (18:3), K2 representa a constante cinética da reação de hidrogenação do ácido linoléico à oléico e finalmente K3, constante cinética da reação do ácido oléico (18:1) a esteárico (18:0). As reações são consideradas de primeira ordem e irreversíveis (ALLEN, 1982).

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

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

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

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

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

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

Para o comportamento de fusão de gorduras, os aspectos de seletividade são muito importantes. Alta SI tende a formar um produto contendo principalmente ácidos monoenóicos, enquanto alta Si tende a produzir alta proporção de duplas ligações trans. Essas duas seletividades, que geralmente ocorrem juntas, tendem a formar um produto que, no seu teor de sólidos, é mais ou menos como uma substância pura. Ele apresenta uma faixa de

fusão curta, pouco acima de 30°C, de modo que é adequado como matéria-prima para margarinas (COENEN, 1974).

#### 2.4.2- Elementos para hidrogenação

O óleo a ser hidrogenado deve ser previamente neutralizado, clarificado e seco, apresentando teor em sabões abaixo de 25 ppm.

Os catalisadores de níquel tem sido os mais usados pelas indústrias, devido a disponibilidade, baixo custo e natureza inerte do metal ao óleo. Bons catalisadores podem ser usados mais de uma vez, embora a seletividade diminua e seja necessário usar um pouco mais para compensar a redução de atividade (GUNSTONE & NORRIS, 1983).

O níquel é utilizado em duas formas. Pode ser suportado em um material inerte, como o *kieselguhr*, para aumentar sua superfície e facilitar a filtração, e o conjunto (catalisador e suporte) fica suspenso em uma gordura endurecida para protegê-lo. A proporção é de aproximadamente: 25% de níquel, 15% de *kieselguhr* e 60% de gordura protetora (alguns catalisadores contém 1% de zircônio como promotor). A segunda forma é como formiato de níquel suspenso em gordura endurecida. Neste caso, para se efetuar a hidrogenação, primeiro adiciona-se o formiato ao óleo a ser hidrogenado e se aquece a cerca de 200°C para decompor o formiato em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Assim, o níquel metálico é obtido e inicia-se a hidrogenação (DROGUETT, 1983).

De maneira geral, o catalisador é preparado a partir da deposição de uma solução de um sal de níquel sobre um suporte, geralmente alumina, sílica ou sílica-alumina. Após a deposição faz-se a lavagem, secagem, calcinação e redução a  $Ni^0$ , sob atmosfera de H<sub>2</sub> a temperaturas apropriadas. Cerca de 60% do níquel deve ser reduzido a  $Ni^0$ , que é o responsável pela atividade catalítica. O pó negro resultante é pirofórico e por isso deve ser estabilizado para evitar contato com o ar.

A baixa solubilidade do  $H_2$  no óleo, os grandes tamanhos das moléculas de reagentes na fase líquida e a alta atividade dos catalisadores de níquel nestes processos fazem com que a velocidade de reação seja controlada pelos estágios de difusão na operação industrial. Além do mais, o tamanho mínimo das partículas de catalisador é limitado pela necessidade de filtração para eliminar o níquel dos produtos de reação; o conteúdo de níquel no catalisador é usualmente alto para assegurar a atividade suficiente após vários usos, apesar do envenenamento (YOUNG, 1988).

As características físicas do catalisador têm um importante papel no desenvolvimento da reação de hidrogenação, visto que elas influenciam na atividade, seletividade, resistência a venenos e filtrabilidade durante o processo de hidrogenação. Os poros do suporte devem ser suficientemente grandes de modo que o metal ativo, neste caso o níquel, esteja acessível às moléculas dos triacilgliceróis e permita o suficiente movimento dentro dos poros para a ocorrência normal da reação. Considerando que as reações envolvidas ocorrem na superfície do catalisador, uma área específica alta é fundamental para se alcançar um bom desempenho. O suporte é o meio pelo qual o metal é distribuído sobre uma superfície. Como um exemplo, 1 g de níquel como um cubo sólido tem uma área superficial específica menor do que 1 cm<sup>2</sup>. Porém, o mesmo grama de níquel em partículas de 50-100 nm pode ocupar aproximadamente 100 m<sup>2</sup>. Se essas partículas forem dispersas uniformemente em um material poroso, pode-se

obter uma área de 200-600  $m^2$  coberta com níquel. A Figura 2.13 é um exemplo do tamanho relativo dos componentes da reação.



Figura 2.13. Tamanho relativo dos componentes da reação (BALAKOS HERNANDEZ,1997).

Segundo FREZZA (1995) a quantidade de catalisador varia de 0,015 e 0,5% baseado em níquel. Para hidrogenar 5 a 10 toneladas de óleo é necessário cerca de 1 Kg de níquel. O autor conduziu a reação de hidrogenação em reator Parr com 1 litro de capacidade. Foram conduzidas reações em condições variáveis de temperatura, pressão e tempo (Tabela 2.10). A quantidade de catalisador foi de 0,05% de níquel em relação ao óleo de soja (500g), sob agitação de 545 rpm. Ao introduzir o óleo de soja o reator foi fechado e ao alcançar a temperatura desejada o hidrogênio foi introduzido e este momento foi considerado o ponto inicial da reação. Após o tempo desejado a gordura foi filtrada à quente para remoção dos resíduos sólidos do catalisador.

Reação	Catalisador	Tempo	Temperatura	Pressão	Índice	Índice
( <b>n</b> °)	utilizado	de			de	de
		reação			iodo	saponificação
1	Nysosel 222	60	150	3,0	133,1	192,7
2	Nysosel 222	60	150	1,0	0,3	191,1
3	Nysosel 222	30	150	1,0	52,2	191,5
4	Nysosel 222	30	175	1,0	83,8	192,3
5	Pricat 9920	30	150	1,0	58,3	191,6
6	Pricat 9920	15	150	1,0	63,7	191,8
7	Pricat 9920	15	175	1,0	90,8	192,3

**Tabela 2.10:** Condições de hidrogenação óleo de soja e resultado de índice de iodo e saponificação encontrado por FREZZA (1995).

8 Pricat 9920 30 175 1,0 78,7 19	192,3
----------------------------------	-------

O rendimento destas reações variou entre 79,3% a 93,7%. Como mostrado na Tabela 2.10, o índice de iodo da reação 1 é quase nulo, indicando que ocorreu hidrogenação quase total da amostra, tornando-a sólida, com pouca utilização prática. Já nas demais reações o índice de iodo variou entre 52,2 a 90,8, observando-se hidrogenação parcial, logo mais semi-sólido e pastoso com maiores aplicações comercial, segundo o autor. Já para o índice de saponificação, a variação foi muito pequena (191,1 a 192,3), pois este índice está relacionado ao peso médio dos ácidos graxos.

A atividade, seletividade e propriedade de isomerização dos catalisadores são dependentes das condições do processo de hidrogenação, como pressão, temperatura, velocidade de agitação e concentração do catalisador (ALLEN, 1982; GUNSTONE & NORRIS, 1983; HOFFMANN, 1989).

As condições de processo que aumentam a cobertura de hidrogênio na superfície do catalisador diminuem a seletividade e a formação de isômeros trans. O aumento de pressão de hidrogênio reduz a seletividade SI e a formação de isômeros trans, mas aumenta a velocidade da reação. O aumento de temperatura diminui o hidrogênio dissolvido próximo à superfície do catalisador, aumentando a seletividade SI, a isomerização e a velocidade da reação.

O aumento de agitação cria uma dispersão mais fina de bolhas de hidrogênio no óleo, tornando maior a concentração de gás dissolvido e reduzindo a seletividade SI e a isomerização, enquanto aumenta a velocidade da reação.

O aumento da concentração de catalisador forma mais sítios para a adsorção de ácidos graxos, permitindo maiores seletividade SI e isomerização e aumentando a velocidade da reação.

Enquanto as seletividades Sl, Si e St são dependentes das condições de processo (ver página 50), a seletividade Sln depende da natureza do catalisador empregado (COENEN, 1974).

A Tabela 2.11 apresenta a influência das condições de processo na hidrogenação de óleo de soja (FREZZA et al., 1995).

**Tabela 2.11:** Efeito das condições de processo na reação de hidrogenação (FREZZA et al., 1995).

Catalisador comercial	Tempo de reação (min)	Temperatura °C	Pressão atm	Seletividade S1	Seletividade S1n	Velocidade (I.I/min)
222	60	150	3	11,07	2,3	2,21
222	60	150	1	27,34	0,25	1,35
222	30	150	1	19,12	1,53	1,64

48

222	30	175	1	30,24	0,32	2,49
9920-6	30	150	1	30,00	1,00	2,32
9920-6	15	150	1	37,83	2,00	2,82
9920-6	15	175	1	63,58	1,14	3,63
9920-6	30	175	1	52,55	0,14	2,66

# 2.4.3- Processo industrial

A hidrogenação é normalmente conduzida em processos descontínuos, utilizando reatores cilíndricos com capacidade de 5-20 toneladas. A relação altura/diâmetro é aproximadamente 2. Após a introdução do óleo clarificado é reduzida a pressão no sistema e realizado o aquecimento do material até a temperatura de processo (150-180°C). Adiciona-se o catalisador (0,01-0,05% em níquel), pré-misturado com parte do óleo, a quente, e o hidrogênio é introduzido no sistema, mantendo-se a pressão necessária (1-5 atm). Como a reação é exotérmica, é necessário resfriamento do óleo utilizando serpentinas com circulação de água, com consequente produção de vapor de água, que é aproveitado pela indústria. Para cada unidade de decréscimo no índice de iodo do óleo há aumento de 1,6-1,7°C, tornando possível a produção de 1,6 kg de vapor a baixa pressão, ou aproximadamente 800 kcal, por tonelada de óleo. Durante a reação a agitação deve ser mantida, para promover a solubilidade do hidrogênio no óleo, remover o óleo da superfície do catalisador e dissipar o calor da reação (HOFFMANN, 1989c; ALLEN, 1982; DARCE, 1983; COENEN, 1976).

Como controles de processo, amostras são retiradas periodicamente do reator e analisadas quanto ao índice de refração, até ser atingido o valor desejado. O índice de refração diminui com o aumento da saturação do óleo, ou seja, com a diminuição do índice de iodo (ALLEN, 1982; COLE, 1993).

Terminada a reação, o óleo é resfriado em trocadores de calor e submetido à filtração, para eliminação do níquel. A legislação brasileira, através da Resolução n. 22/77, Anexo I, da CNNPA, estabelece o máximo de 4 mg de níquel /kg em gorduras hidrogenadas e margarinas (BRASIL, 1989).

Após a filtração, o processo é completado com a desodorização da gordura hidrogenada.

#### 2.4.4-Hidrogenação Catalítica por Transferência de Hidrogênio

Quando são utilizadas moléculas orgânicas como doadores de hidrogênio tem-se a hidrogenação catalítica por transferência de hidrogênio (CTH). Esse processo é similar ao processo testado nessa tese, porém neste caso é adicionado um solvente que pode servir como doador de hidrogênio sem a necessidade de reatores especiais, controle de pressão e nem de gás hidrogênio que é potencialmente explosivo.

Geralmente, utiliza-se o cicloexeno como doador e o paládio como catalisador. Porém, outras moléculas podem ser usadas como doadoras, podendo-se citar: hidrazina, alcoóis primários e secundários, ácido fórmico, dioxano etc.

Industrialmente, prefere-se solventes doadores em solução aquosa pela facilidade de purificação.

A reação pode ser representada por um doador de hidrogênio (DH) e o aceptor (A) que pode ser qualquer substância que se deseja reduzir as insaturações, por exemplo um óleo vegetal.

$$DH_x + nA \xrightarrow{Catalisador/solvente} nAH_x + D$$

SCHNEIDER (2002) estudou o processo CTH do óleo de mamona usando limoneno como doador e Pd/C como catalisador à temperatura 178 °C, tempo de reação de 3 horas, 2% de Pd/C 10% e razão solvente/doador de 1:3. Em 3 horas de reação, obteve um produto com 44% de ácido cetoesteárico, 10% de ácido hidroxiesteárico, 20% de esteárico, 24% de ácido oléico (isômeros). A reação ocorreu no sentido da saturação dos diferentes ácidos insaturados presentes no óleo (A) e desidrogenação da hidroxila presente no carbono 12 do ácido ricinoleico de partida (C), como mostra a Figura 2.14.



 $R = (CH_2)_5 CH_3$ 

Figura 2.14. Caminhos da reação no processo de hidrogenação do óleo de mamona (SCHNEIDER, 2002).

# 2.5- Sabão Metálico

Na próxima seção, item 3.4, será mostrado uma nova proposta de hidrogenação para obtenção de ésteres metálicos, onde o óleo escolhido para o teste catalítico foi o óleo de mamona e a base o hidróxido de lítio, gerando assim um produto chamado 12-hydroxi estearato de lítio, mais conhecido na indústria de graxas como sabão de lítio.

Nesta seção, será apresentada a importância dos sabões metálicos (ésteres metálicos) na indústria e como são produzidos industrialmente.

Originalmente, o termo sabões metálicos só foi usado para os sais metálicos de ácidos graxos de ocorrência natural, gorduras de origem animal (principalmente sebo e banha) e gorduras vegetais. Hoje, sabões metálicos se referem aos sais moderadamente solúveis ou insolúveis de cadeia linear saturada e insaturada de ácidos carboxílicos ramificados, alifáticos com 8 -22 átomos de carbono. Exemplos são os ácidos graxos, como o ácido esteárico (ácido octadecanóico), ácido láurico (ácido dodecanóico), ácido 12-hidroxiesteárico e as misturas de ácidos graxos com 8-22 carbono átomos, como ácidos graxos insaturados, tais como ácido oleico e ácido linoleico (9,12 -octadecadienóico), ácidos carboxílicos sintéticos, tais como o isoesteárico, 2 -etilhexanóico (ácidos carboxílicos ácido alifáticos), dimetil trimetilhexanóico e misturas ácidos isocarboxílico alifáticos sintéticos. Os sais dos ácidos naftênicos e alicíclicos, ácidos de resina também são freqüentemente considerados como sabões metálicos, devido às propriedades relacionadas com a sua fabricação e aplicações (NORA, 2001).

No entanto, os sais de metal de ácidos de resina (resinatos) já não têm grande importância. Ácidos naftênicos são um subproduto do refino de petróleo e são compostos por uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos lineares e cíclicos que contêm grupos de ácido carboxílico (NORA, 2001).

A produção e as propriedades dos sabões de quase todos os metais são descritos na literatura. No entanto, apenas os sabões metálicos dos seguintes metais (organizados de acordo com a tabela periódica) são industrialmente importante: lítio, potássio, sódio (grupo 1), magnésio, cálcio, bário (grupo 2) e de zircônio (grupo 4); manganês (grupo 7), ferro (Grupo 8), cobalto (grupo 9); níquel (grupo 10) e de cobre (grupo 11), zinco, cádmio (grupo 12), alumínio (grupo 13), chumbo (grupo 14), assim como cério e misturas de terras raras (NORA, 2001).

#### 2.5.1- Usos

Sabões metálicos são utilizados como espessantes para óleos e outros meios orgânicos, como lubrificantes e agentes de liberação (agentes de distribuição), bem como os agentes de secagem (secador). Secadores são sabões metálicos que aceleram a secagem, como por exemplo, na formação de tintas à base de óleos de secagem e resinas. Sabões metálicos são utilizados como eliminadores de ácido e lubrificantes, tanto interna como externamente em poliolefinas e PVC. Sabões de sódio e de magnésio são importantes como aditivos na indústria farmacêutica e indústrias de cosméticos, bem como na indústria da construção civil. Sabões de lítio são especialmente importantes como componentes de massas lubrificantes (NORA, 2001).

Sabões de lítio têm particularmente boas propriedades de inchação e são usados para engrossar óleos naturais e sintéticos, elevar o ponto de fusão e flexibilidade de ceras e parafinas, como aditivo para o revestimento de ceras para aumentar repelência à água e como lubrificante na produção de artigos de metal leve moldados por injeção.

Graxas e lubrificantes tem boas propriedades de penetração, estabilidade a oxidação elevada e os pontos de gota até 200 °C. 12-hidroxiestearato de lítio é utilizado principalmente

para a produção de massas lubrificantes à base de óleos sintéticos (por exemplo, de silício e óleos de éster). Estes lubrificantes não podem ser produzidos por saponificação habitual em óleo mineral porque os óleos sintéticos são atacados sob as condições empregadas na saponificação (NORA, 2001).

### 2.5.2- Propriedades

As propriedades físico-químicas de sabões metálicos são determinadas pela natureza do íon metálico e o ácido orgânico. Os sabões metálicos de ácidos carboxílicos de cadeia linear saturada são sólidos e tendem a ter um alto ponto de fusão ou intervalo de fusão ou carbonizar em aquecimento sem fusão. Produtos pastosos contêm sais de ácidos carboxílicos insaturados ou água, tais como oleatos, linoleatos, etc. Ácidos graxos insaturados e ácidos sintéticos ramificados formam sabões metálicos com propriedades plásticas. A Tabela 2.12 mostra os valores das propriedades do estearato e 12- hidroxi estearato de lítio comercial (NORA, 2001).

Composto	Aparência	Teor de	Ácidos	Umidade	Densidade	Ponto
		cinzas ou	Graxos	%	g/L	de
		Conteúdo	livres			fusão
		de metais				°C
		%				
Estearato	Pó branco	2.4	1	0.5	230	190-
de lítio	1 0 braneo	2.4	1	0,5	230	210
12- hidroxi						
estearato	Pó branco	2.3	1	0,5	400	200
de lítio						

Tabela 2.12: Propriedades do estearato e 12- hidroxi estearato de lítio comercial.

#### 2.5.3-Produção

Os ácidos orgânicos utilizados para a produção de sabões metálicos são materiais sólidos ou líquidos. Eles são fornecidos em sacos, tambores, contêineres ou caminhõestanque. O uso de produtos embalados em sacos de papel deve ser minimizado devido aos altos custos de manuseio e perigo de impurezas. Ácidos comprados em tambores devem ser guardados na temperatura recomendada para evitar total ou parcial cristalização. Para produção em larga escala, os ácidos fundidos são geralmente fornecidas em caminhõestanque. A estocagem é necessária, e o armazenamento deve, de preferência, ser feito de equipamento de aço inoxidável, para evitar atacar o material do tanque e o escurecimento e contaminação do produto (NORA, 2001).

Inertizar o recipiente pode ser necessário para evitar o escurecimento provocado pela oxidação. Ácidos, tais como o ácido esteárico e outros ácidos graxos saturados, que são sólidos à temperatura ambiente e são fornecidos como líquidos, devem ser mantidos a

temperatura acima do ponto de fusão, de preferência por circulação de água quente, para evitar superaquecimento na parede (NORA, 2001).

Os ácidos são mais bem dosados no estado líquido, a exatidão das bombas trabalhando por dosagem de volume é suficiente, se a temperatura e densidade forem levadas em consideração. A fusão de ácidos orgânicos sólidos no vaso de reação reduz o rendimento, por conseguinte, vaso de fusão separado deve ser utilizado.

Os sais de metal, que são normalmente sólidos, são fornecidos em sacos, supersacos (big bags), tambores, ou silo caminhões, pois eles são dosados por meio de sistemas de pesagem. Medidas adequadas para proteção pessoal e ambiental devem ser tomadas pois certos sais são tóxicos (NORA,2001).

A maioria dos sabões metálicos comercializados são estearatos. Estes são sais de estearina, uma mistura de principalmente ácidos graxos C16-C18 que podem ser derivadas tanto a partir de gorduras de origem animal (sebo ou banha de porco) e a partir de óleos vegetais.

Há um grande número de combinações possíveis de grupos de ácido e de metal, sendo que três tipos de reação entre eles são possíveis:

1. Decomposição dupla (precipitação);

2. Reação direta com óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, ou sais de metal de ácidos voláteis (Processo fundido, em fase aquosa ou em solvente e lubrificantes);

3. Reação direta com metais.

Sabões de lítio de ácido esteárico e 12-hidroxiesteárico têm a maior importância industrial. Eles são produzidos por reação direta em meio aquoso. Soluções muito diluídas de hidróxido de lítio hidrato, LiOH.H<sub>2</sub>O (concentração aprox. 01:40, isto é, 2,5% em peso), são adicionadas lentamente com agitação intensa ao ácido graxo disperso em água na proporção de 1:20 de 90°C.Sabões de lítio são difíceis de filtrar; a floculação é melhorada pela utilização de um excesso de hidróxido de lítio ou pela adição de sais neutros resultando em uma dispersão de sabão de lítio, no entanto, muitas vezes não filtra-se mas seca-se por pulverização, apesar desse processo envolver a evaporação de uma grande quantidade de água (NORA, 2001).

### 2.6- Graxas e Lubrificantes

Neste trabalho apresentaremos uma breve revisão bibliográfica sobre as graxas e lubrificantes, pois o produto obtido pelo novo processo de hidrogenação é aplicado na fabricação de graxas.

Os lubrificantes são produtos responsáveis pela redução de atrito em peças em movimento, seja num automóvel, seja numa máquina industrial. Eles podem ser sólidos, líquidos ou pastosos, sendo que os líquidos representam a maior parte do mercado consumidor de lubrificantes por serem efetivos na grande maioria das aplicações. Os sólidos e pastosos são destinados a aplicações especiais, onde os líquidos não são apropriados por escoarem com facilidade, e seu representante mais conhecido é a graxa lubrificante.

As graxas podem ser definidas como uma combinação de um fluido e de um espessante, resultando em um produto homogêneo com propriedades lubrificantes. Elas são empregadas em aplicações onde, além da lubrificação, a função de agente selante, evitando a entrada de contaminantes, é muito importante. Um exemplo seria o uso na lubrificação de rolamentos, principal aplicação das graxas (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006;TOCCI, 2011).

A grande maioria das graxas disponíveis no mercado é formulada com sabões metálicos e óleos minerais. Considerando a tendência cada vez mais forte de uso de produtos de fontes renováveis, a produção de graxas utilizando óleos vegetais e/ou seus derivados torna este processo mais sustentável. Uma breve análise de dados de mercado mostra o valor econômico desta tendência.

O consumo de lubrificantes possui relação com a situação econômica de uma região. Por exemplo, avaliando-se a evolução do mercado de lubrificantes no Brasil (Figura 2.15), percebe-se uma queda suave de 2008 a 2009 em vista da crise econômica. A recuperação brasileira percebida em 2010 ajuda a confirmar a relação direta deste mercado com o desenvolvimento econômico.

A pesquisa de mercado mundial realizada pela NLGI (National Lubricating Grease Institute) em 2010 mostra que a produção global de graxas no mundo aumentou 13% em 2010, correspondendo a mais de 2,3 bilhões de libras (1,04 milhões de toneladas) (TOCCI, 2011). Este total está representado por tipo de espessante da seguinte forma: 10% sabão de cálcio, 14% sulfonato de cálcio, 75% sabão de lítio (TOCCI, 2011).





A formulação de lubrificantes tem sofrido alterações principalmente devido à necessidade de melhorar aspectos de desempenho e compatibilidade com o meio ambiente. Algumas das exigências são o de atendimento a especificações de biodegradabilidade, redução de danos causados a água e solos e redução da emissão de gás carbônico. As graxas lubrificantes estão incluídas na lista de produtos regulamentados e, com isso, é exigido que seus componentes sejam biodegradáveis: desde o espessante até o óleo lubrificante e os

aditivos. Neste aspecto, o uso de óleos vegetais na composição de graxas se tornou objeto de diversos estudos (KORFF e CRISTIANO, 2000).

O mercado de graxas representa cerca de 4% do mercado total de lubrificantes, correspondendo a cerca de 58.500 mil toneladas em 2011, no Brasil. Considerando-se uma demanda de 0,5% deste mercado em graxas especiais, benéficos ao meio ambiente ou atóxicas, teremos um mercado de cerca de 292 mil toneladas anuais no Brasil. Como o preço médio destas graxas especiais em torno de R\$ 10,85/kg, temos como estimativa deste negócio R\$ 3,2 bilhões anuais no Brasil com tendências a crescimento em vista do aumento das exigências de uso deste tipo de produto, especialmente em aplicações off shore.

A função do espessante nas graxas é mantê-la em contato com a superfície em movimento e não vazar em função de gravidade ou força centrífuga ou ser expulsa sob pressão. O maior desafio é obter uma estrutura que se mantenha sob cisalhamento e sob as temperaturas presentes na aplicação, ao mesmo tempo que esta precisa fluir para os rolamentos e através dos aplicadores de graxa e sem exigir mais energia para que as peças do equipamento se movam (BONER, 1954).

As graxas apresentam algumas vantagens em relação os lubrificantes líquidos, tais como (BONER, 1954;DRESEL, 1994):

- Funcionam como agente de selagem impedindo a entrada de contaminantes;
- Exigem selos mais simples e baratos para os equipamentos;
- Mantêm lubrificação mesmo com o equipamento parado por longos períodos impedindo corrosão;
- Em alguns casos podem reduzir o ruído de alguns equipamentos e lubrificar melhor na presença de água sem que ocorra corrosão;
- Apresentam coeficientes de fricção menores e são mais adesivas;
- Apresentam bom desempenho na presença de água.

Além da função de selagem, é esperado da graxa que atenda a outros requisitos importantes como (BONER, 1976):

- Proteger as partes lubrificadas contra corrosão,
- Resistir a vazamentos,
- Apresentar estrutura de espessante estável que não sofra alterações durante o uso,
- Ser compatível com os elastômeros do equipamentos,
- Tolerar alguma contaminação sem prejuízo de suas propriedades.

A grande vantagem do uso de graxas é o fato de não serem necessários bombas, reservatório, resfriadores e filtros para sua aplicação, mas, em contrapartida, a função de retirada de calor das partes em movimento fica muito prejudicada (BONER, 1976).

A distribuição dos principais componentes de uma graxa é mostrada na Figura 2.16.



Figura 2.16. Composição média deu uma graxa (FLOREA, LUCA, et al., 2003)

Existem vários tipos de espessantes e de óleos lubrificantes e a sua combinação determina algumas propriedades finais da graxa que as tornam mais adequadas para algumas aplicações.

A estrutura geral da fase sabão das graxas é constituída de cristalitos que tomam a forma de fibras, mas não é claramente explicado porque uma pequena quantidade de sólido consegue imobilizar um grande volume de óleo. A complexa rede formada pelas fibras encapsula o óleo através de forças de interação, da sorção direta do óleo pela polaridade da molécula de sabão e pela penetração do óleo nos entrelaces das fibras. A retenção do óleo nestas estruturas se deve à atração entre as fibras intercaladas por várias camadas de moléculas do óleo e não pelo inchamento das fibras (COURONNÉ, VERGNE, et al., 2000)(ADHVARYU, SUNG e ERHAN, 2005).

# 2.6.1- Produção da Graxa

A produção de graxas à base de sabão metálico, em batelada, consiste das seguintes etapas (BONER, 1976):

- Dispersão do material necessário à saponificação em uma porção de óleo;
- Adição do agente de saponificação (em geral hidróxido do metal do sabão) frequentemente dissolvido ou suspenso em água;
- Aquecimento para promover a saponificação;
- Desidratação do meio para retirar a água;
- Aquecimento adicional para completar a dispersão do sabão (normalmente em uma quantidade de óleo inferior ao total previsto para a graxa);
- Cristalização do sabão fundido;
- Resfriamento, em geral com adição de óleo;
- Introdução dos aditivos;
- Homogeneização e moagem.

Estas etapas são típicas de graxas com lubrificantes minerais. Quando a parte líquida é composta por ésteres, normalmente estes não toleram compostos alcalinos livres; neste caso, o uso de sabão pré-formado pode ser mais adequado, já que se inicia o processo com a etapa de dispersão do sabão em parte do óleo (BONER, 1976).

Em geral se utilizam vasos pressurizados (Figura 2.17) para saponificação devido à rapidez e à uniformidade da reação. O aquecimento pode ser através de vapor (superaquecido ou não, dependendo da temperatura máxima necessária) ou de fluidos térmicos. O tempo de residência da etapa de saponificação varia de 30 minutos a 1 hora, enquanto a etapa de resfriamento é bem mais lenta. Sendo assim, pode-se transferir o concentrado de sabão para outro vaso para esta etapa. Este não precisa ser pressurizado (BONER, 1976).

Os agitadores são em geral duplos e funcionam em rotações contrárias. É necessário que o reator disponha de um raspador para homogeneizar o material retido próximo às paredes em função da viscosidade elevada da graxa nas diferentes etapas. Os motores devem ser potentes o suficiente para atingir a rotação desejada (BONER, 1976).



Figura 2.171: Exemplo de um vaso pressurizado para a produção de graxas. Adaptado de (http://www.punjapetrokemengg.com/dc.asp)

Delgado et al (2005) avaliou a evolução de uma graxa durante seu processo de produção, observou a importância de se elevar a temperatura até 180°C, no caso de graxas de 12 hidróxi-estearato de lítio, para que se dê início a transição para a fase cera até completa desidratação. Uma compacta microestrutura de fibras é percebida após se manter a mistura de sabão e óleo por 60 minutos a 180°C, não sendo necessário fundir o sabão para que a cristalização ocorra. Entretanto, é importante manter um equilíbrio entre o tamanho da fibra e sua superfície específica. Por isto a moagem é fundamental, porque reduz o tamanho das fibras, aumentando a superfície específica e, consequentemente, as interações entre partículas e entre espessante e óleo. Estes fenômenos foram comprovados por análise de calorimetria, microscopia eletrônica e propriedades reológicas (DELGADO, 2005). A orientação das fibras de sabão nas graxas é aperfeiçoada pelo processo de moagem (BONER, 1954).

# CAPÍTULO 3

# MATERIAIS E MÉTODOS

# 3.1. Materiais

# 3.1.1- Reagentes

- γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (doação da Fábrica Carioca de Catalisadores)
- Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma- Aldrich)
- Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich)
- Óleo de mamona (adquirido na Casa Wolf)
- LiOH (doação da Companhia Brasileira de Lítio)
- Ácido acético deuterado (D, 99,5%, Cambridge Isotope Loboratories, Inc.)
- Ácido propanóico (Vetec)
- Ácido acético (Tédia do Brasil)
- Reagente de Wijjs (Vetec)
- Cicloehxano (Tédia do Brasil)

# 3.1.2- Equipamentos

- Chapa de aquecimento
- Rota a vapor
- -Estufa
- -Unidade de redução de catalisadores
- Mufla
- Fluorescência de Raio X (Rigaku, modelo Rix 3100)
- Tristar (Micromeritcs, modelo 2000)
- Difratômetro de Raio X (Rigaku, Miniflex II)
- Equipamento para Análise térmica (Perkim Elmer)

- Detector de Condutividade térmica (TCD)
- Microscopia Eletrônica de Varredura (Hitashi, modelo TM3000)
- Reator tipo autoclave (PARR, modelo 4842)
- RMN (Agilent Technologies, VNMRS-500)
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE)

-Espectrofotômetro de IV

#### 3.2. Preparação de Catalisadores

#### **3.2.1 Suportes**

Os suportes utilizados nas impregnações foram a  $\gamma$ - alumina e o CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A  $\gamma$ alumina foi triturada e as partículas selecionadas com tamanho entre 80 e 100 mesh foram levadas a calcinação a 500°C por 2 horas para remoção de água residual e estabilização térmica.

A matriz CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparada pelo método da impregnação úmida. Pesou-se uma quantidade de sal Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, dissolveu-se em água deionizada, transferiu-se para um balão contendo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e em seguida esse sistema foi acoplado em um rotavapor, mantendo-se a 70 °C até completa evaporação do solvente. Após esse procedimento, foi levado a estufa a 80 °C por 24 h para remoção da água residual. Finalmente, as matrizes CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram calcinadas por 500 °C por 2 h em atmosfera oxidante. O teor de cério impregnado na alumina foi 10%. Esse valor foi escolhido através da análise de resultados da literatura (FIERRO, 2010) em que o autor obteve maiores seletividades para o hidrogênio.

# 3.2.2- Impregnação do níquel nos suportes

A quantidade de metal impregnado em ambos os suportes foi de 15% e 25% em peso. Para esta impregnação pesou-se a quantidade necessária de sal precursor do metal (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O). As massas de nitrato de níquel necessárias para a impregnação do suporte foram obtidas utilizando a Equação 3.1. O metal foi impregnado no suporte seguindo a mesma metodologia utilizada na preparação do suporte CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$m_{sal} = \frac{\% met \times MM_{sal}}{MM_{met} \times (100 - \% met)}$$
Equação 3.1

Onde:

%met=porcentagem do metal

m<sub>sal</sub>=massa do sal metálico(g)

m<sub>sup</sub>=massa do suporte (g)

MM<sub>sal</sub> e MM<sub>met</sub>= massa molecular do sal metálico e do metal respectivamente (g/mol)

#### 3.2.3 Calcinação dos catalisadores

A calcinação visa à remoção de água, CO<sub>2</sub>, nitratos ou outros ligantes de uma substância a fim de se sintetizar os óxidos. A temperatura de calcinação varia de sal para sal e provocam modificações na estrutura e na morfologia do calcinado.

No caso da síntese do óxido de níquel, quanto maior for a temperatura de calcinação, menor a redutibilidade do níquel na alumina (YAN, 2004). Isso pode ser explicado pelo fato de que o aumento da temperatura de calcinação provoca maior quantidade de oxigênio quimissorvido, ou seja, este oxigênio é quimissorvido no bulk do material, dificultando a redução desse óxido à fase metálica. Além disso,ocorre diminuição da área superficial do NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a formação do aluminato de níquel, que é uma estrutura altamente estável, com pouca redutibilidade e portanto com baixa atividade como catalisador nos processos de reforma (EL-SHOBAKY,1983).

Nesta tese, após a impregnação do metal, os precursores foram calcinados a 500 °C por 2 horas para a obtenção da fase óxida dos catalisadores.

#### 3.2.4 Ativação dos catalisadores

Constitui o processo final para obtenção do catalisador, onde ocorre a redução dos óxidos presentes à forma metálica a fim de torná-los ativos para a reação química. Este processo foi realizado poucas horas antes do catalisador ser utilizado, para evitar o contato prolongado do metal com o ar, o que provocaria uma imediata oxidação, desativando o catalisador.

A ativação se dá pela passagem de um agente redutor, no caso  $H_2$ , em condições adequadas de temperatura e vazão. Em catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a facilidade de redução tende a ser maior com o aumento do teor de níquel e com menores temperaturas de calcinação.

Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de  $H_2$  de 15 ml/min e  $N_2$  60 ml/min até a temperatura de 1000 °C, durante 1 hora, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min. Após essa ativação o catalisador está pronto para ser utilizado e o mesmo é adicionado ao reator Parr onde foram realizados os testes catalíticos.

#### 3.3. Caracterização de Catalisadores

Por meio da caracterização dos catalisadores é possível determinar propriedades físicas e químicas dos sólidos preparados, identificando estrutura e morfologia, podendo-se obter informações relevantes para a compreensão da reação estudada nesta tese.

# 3.3.1 Composição Química

A fluorescência de raios X foi realizada para a identificação e quantificação dos elementos constituintes dos catalisadores de Ni suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A análise

foi realizada no Instituto de Engenharia Nuclear em um equipamento da marca Rigaku, modelo Rix 3100.

#### 3.3.2 Análise Textural

A análise para determinação das propriedades texturais foi feita no equipamento Tristar modelo 2000 da Micrometrics®, utilizando um procedimento padrão para os catalisadores. A análise foi precedida de um pré-tratamento das amostras na temperatura

de 300 °C sob vácuo de  $5x10^{-3}$  torr, por um período de 24 horas para limpeza da superfície e retirada de H<sub>2</sub>O. A partir dos resultados obtidos, foi possível determinar a área superficial empregando-se o método BET (Brunauer, Emmet e Teller), o diâmetro médio e volume total de poros do catalisador.

# 3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um equipamento Rigaku

MiniFlex II com radiação de cobre (CuK $\alpha$ ,  $\lambda$ =1,5488 Å). O intervalo angular de 5 a 90° foi varrido com passos de 0.05°, utilizando um tempo de contagem de 1 segundo por passo. O tamanho dos cristalitos dos catalisadores foi determinado usando a equação de Scherrer (Equação 3.2), com os valores da largura a meia altura ("FWHM" – full width at half maximum) do pico de maior intensidade do Ni localizado em 2 $\theta$  = 44,5°e para o NiO localizado em 2 $\theta$  =63°.

$$d = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta}$$

Equação.3.2

d= tamanho médio de cristalito (Å)

k = fator forma

 $\lambda$  = comprimento de onda (Å)

 $\beta$ = largura a meia altura das linhas de difração em radianos

 $\theta$ = ângulo de difração de Bragg em radianos

#### 3.3.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

Análises de TG e DTA foram realizadas visando avaliar a possível formação de coque nos catalisadores após o teste catalítico, o comportamento da matéria-prima e do produto final hidrogenado quando submetidos a temperatura reacional (>200°C).

Para isso foi utilizado um equipamento Perkim Elmer. A amostra foi aquecida com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 800°C sob vazão de 20 mL/min de  $N_2$ .

#### 3.3.5 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A redutibilidade dos catalisadores foi verificada por redução a temperatura programada (TPR). Para a realização da TPR, utilizou-se um reator de quartzo com bulbo e 100 mg de catalisador. O sistema era dotado de forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para o controle de vazão dos gases, e análise por Detector de Condutividade Térmica (TCD). Primeiramente, foi realizada a secagem do catalisador sob vazão de argônio de 30 mL/min a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 150 °C permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, sendo o reator em seguida resfriado à temperatura ambiente. O aquecimento da amostra foi feito a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 800 °C sob uma vazão de 30 mL/min de uma mistura 1,53% H<sub>2</sub>/Ar, monitorando-se o consumo de H<sub>2</sub> pelo TCD.

O número de moles de  $H_2$  consumidos (n $H_2$ ) foi obtido pela equação 3.3.

$$n_{H_2} = \frac{Q_{Total}(6.82 \times 10^{-4} \text{ moles / L})A_T(0.0153)}{h}$$
 Equação 3.3

onde  $Q_{Total}$  é a vazão volumétrica total (L.s<sup>-1</sup>), h é a diferença entre o sinal do Ar puro e o da mistura 1,53% H<sub>2</sub>/Ar (dado em mV) e A<sub>T</sub> é a área obtida por integração do sinal registrado no detector em relação ao tempo (dada em mV.s).

### 3.3.6- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

As amostras dos catalisadores foram analisadas em um MEV de bancada, da marca Hitashi, modelo TM3000. Contraste via elétrons retroespalhados, tensão de aceleração 15kV, com detector para EDS capaz de avaliar elementos com número atômico igual ou superior ao B.

# 3.4- Processo de hidrólise e hidrogenação simultânea

O processo de hidrólise e hidrogenação simultânea envolve basicamente três conceitos. Este processo não possui resultados experimentais da literatura, uma vez que se trata de um processo inédito. No entanto nos capítulos anteriores foram discutidas as etapas que constituem esse processo de forma isolada. As etapas são: hidrólise, geração de hidrogênio (reforma do glicerol) e hidrogenação. A Figura 3.1 ilustra um esquema que representa as reações que ocorrem na reação de hidrólise e hidrogenação simultânea.



Figura 3.1. Esquema do processo de Hidrólise e Hidrogenação Simultânea

O processo ocorre em três etapas da seguinte forma:

**a.** Hidrólise do óleo vegetal- Essa hidrólise pode ser realizada com ou sem catalisador. Se for usado um catalisador básico este reage com o óleo gerando ésteres inorgânicos de ácidos graxos e glicerol. Caso a reação seja conduzida sem catalisador

ou na presença de catalisador ácido, os produtos formados serão ácidos graxos e glicerol.

**b.** Geração de hidrogênio- A glicerol gerada na 1° etapa (hidrólise) em contato com o catalisador de níquel sofre a reação de reforma em fase líquida, gerando gás hidrogênio.

**c.** Hidrogenação- O hidrogênio gerado na 2° etapa (reforma) reage com as duplas ligações da cadeia carbônica dos ácidos graxos, formando ésteres de ácidos graxos saturados.

Pode-se destacar algumas vantagens do processo estudado:

• O hidrogênio é gerado no próprio meio, não sendo necessário o gasto com gás hidrogênio.

- O mesmo catalisador utilizado na reforma é utilizado na hidrogenação.
- São usados apenas água, catalisador e o óleo vegetal e um hidróxido (ou óxido) metálico, estes dois últimos são escolhidos de acordo com a aplicação industrial.

A Figura 3.2 mostra o esquema básico da oleoquímica para chegar aos estearatos metálicos, e a Figura 3.3 mostra o esquema do processo proposto nesta tese. A comparação desses dois esquemas ilustra a diferença entre o processo tradicional e o proposto.



Figura 3.2. Esquema básico da oleoquímica.



Figura 3.3. Esquema básico do processo de hidrólise e hidrogenação simultânea.

# 3.5. Teste Catalítico

Para avaliação dos catalisadores sintetizados no processo de hidrogenação proposto nessa tese foram escolhidos como reagentes o óleo de mamona e o hidróxido de lítio, com o objetivo de produzir o 12-hidroxi estearato de lítio, cuja importância industrial já foi discutida no item 2.6.

Os experimentos foram realizados em um reator tipo autoclave PARR modelo 4842, em aço inox 316, com volume reacional de 300 mililitros. O reator possui um termopar, transdutor, controlador de temperatura e manta externa para aquecimento e sistema de agitação.

No interior do reator foram adicionados 30 g de óleo de mamona (índice de acidez igual a 0,5 mgKOH/g) e 2,6 g de hidróxido de lítio dissolvidos em 30 g de água, além do catalisador a ser testado. Todas as reações tiveram a duração de 3 horas.

Foram testados o catalisador de níquel suportado em alumina (Ni/Al) e o catalisador de níquel suportado em alumina usando o 10% de cério como agente promotor (Ni/CeAl). Para ambos os catalisadores o teor de níquel metálico testado foi 15% e 25%.

Para cada um dos dois tipos de catalisadores as seguintes variáveis foram avaliadas: temperatura (250 e 280°C), quantidade de catalisador (5 e 10%) e o teor de níquel (15 e 25%). O planejamento é mostrado na Tabela 3.1 dando um total de 8 experimentos por catalisador. Todas as reações foram realizadas em duplicata.

Experimento	Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador	Teor de Níquel
		(%)	(%)
1	250	10	25
2	250	10	15
3	250	5	25
4	250	5	15
5	280	10	25
6	280	10	15
7	280	5	25
8	280	5	15

#### Tabela 3.1: Planejamento de Experimentos

Uma vez identificada a melhor condição reacional, isto é, a condição que gera um produto final com o menor valor de índice de iodo, essa condição foi repetida inúmeras vezes a fim de realizar os seguintes testes:

a) Estudo cinético

Para realizar o estudo cinético deste tipo de reação, não é possível a retirada de alíquotas como normalmente é feito, uma vez que a reação gera hidrogênio e abertura da válvula obviamente deixaria escapar o principal elemento da hidrogenação. Sendo assim, o estudo cinético foi realizado através de 5 reações em condições idênticas, porém interrompendo-as nos seguintes tempos: 30 min, 60 min, 90 min, 120 min e 180 min. Essas amostras foram levadas para análise em RMN a fim de identificar o teor de produto gerado.

b) Análise da fase gasosa e líquida por cromatografia

A análise da fase gasosa foi realizada seguindo o procedimento usado por Alvarado (2011). Foi utilizado um cromatógrafo a gás CG-1000, o qual dispõe de uma coluna empacotada HayeSep D de 6 metros de comprimento, detector de condutividade térmica e um software adequado para a visualização e armazenagem dos cromatogramas. As condições de operação foram:

- Corrente do TCD (mA) =150
- Temperatura do TCD ( $^{\circ}$ C)= 250
- Temperatura injeção (°C)= 100
- Temperatura forno (°C) = 40
- Vazão de He no compartimento referência (mL/min) =22
- Vazão de He no compartimento amostra (mL/min)=20

• Vazão de injeção (mL/min) ~25

Os tempos de retenção dos gases da reação foram estabelecidos efetuando injeções de gases puros ou em combinação com outros, enquanto que para determinar suas respectivas frações molares foram utilizados os fatores de resposta para cromatografia gasosa. O fator de resposta do hidrogênio foi determinado experimentalmente usando o fator de resposta do CH4 segundo a equação 3.4.

$$\frac{y}{x+y} = \frac{\frac{A_{CH_4}}{f_{CH_4}}}{\frac{A_{H_2}}{f_{H_2}} + \frac{A_{CH_4}}{f_{CH_4}}}$$

Equação 3.4

Em que:

x: fração molar do hidrogênio

y: fração molar do metano

AcH4: Área do pico do metano

AH2: Área do pico do hidrogênio

f CH4: fator de resposta do metano (35,7)

f H2: fator de resposta do hidrogênio

Desse modo o valor do fator de resposta do hidrogênio foi de 0,7349. Para conferir este valor, foi realizada uma prova similar a anterior, desta vez para determinar e comparar o fator de resposta do oxigênio, cujo resultado foi de 38,64, sendo este valor próximo do valor sugerido na literatura, que é de 40 (ALVARADO, 2011). Os tempos de retenção dos gases da reação de reforma em fase líquida são: hidrogênio (1,90 min), monóxido de carbono (2,40 min), metano (3,67 min), dióxido de carbono (7,48 min).

Seguindo as mesmas condições cromatográficas realizados por Alvarado (2011), foi realizada a identificação de subprodutos líquidos da reação de reforma em fase líquida do glicerol, especificamente para a reação 1B. Esta escolha foi feita devido ao melhor desempenho do catalisador no processo estudado.

Foi usado o cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) da Shimadzu. As condições cromatográficas foram: coluna Aminex HPX-87H (300 mm x 7,8 mm di; partícula 9  $\mu$ m), solução 0,0005 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como fase móvel em fluxo de 0,6 mL.min<sup>-1</sup>, detector UV 210 nm, detector RID (índice de refração), temperatura do forno de 50°C e volume de injeção de 20  $\mu$ L. O tempo de análise de cada cromatograma foi de 30 minutos, pois todos os compostos a identificar têm seu tempo de retenção menor que esse valor (ALVARADO, 2011).

c) Produção de estearato de sódio

A fim de comprovar que o processo de Hidrólise e Hidrogenação Simultânea pode ser utilizado não só para hidrogenação do ricinoleato de lítio, mas também para hidrogenação de outros sais metálicos, foi testada a melhor condição usando como reagente o óleo de soja e o hidróxido de sódio, com o objetivo de se obter o estearato de sódio.

#### d) Teste com catalisador comercial

A mesma condição foi testada com óleo de mamona e hidróxido de lítio, utilizando catalisador comercial de níquel (25%) cedido pela empresa USDA. Segundo a empresa, o catalisador apresenta área BET=  $50m^2g^{-1}$ , área metálica =16 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e tor de silício 1 a 2%. Então, é usado níquel em pó em veículo de gordura hidrogenada.

#### e) Ensaio em branco

Para comprovar que a hidrogenação ocorre apenas na presença de catalisador e também para servir como parâmetro para análise no RMN da pior situação obtida (hidrogenação nula), foi realizado um teste em branco com óleo de mamona na ausência de catalisador.

#### f) Reutilização do catalisador

O catalisador utilizado na melhor condição foi lavado com ácido acético (solvente que solubiliza a amostra) e seco em estufa, em seguida ativado e reutilizado 2 vezes seguidas. Do segundo reuso para o terceiro, repetiu-se o mesmo procedimento de lavagem e secagem.

# 3.5.1- Cálculos teóricos da produção de hidrogênio

Abaixo serão mostrados os cálculos estequiométricos das etapas, a fim de demonstrar que a quantidade de hidrogênio gerada na etapa b (reforma líquida) é suficiente para hidrogenar as insaturações presentes na cadeia carbônica do éster.

Reagente/Produto	Triglicerídeo*	3 x Hidróxido de lítio	3x Ricinoleato de lítio	Glicerol
Massa(Estequiometria)	933,47g	71,85g	913,38g	92,00g
Massa (Experimento)	30,00g	2,30g	9,78g	2,96g

#### Tabela 3.2 - Etapa a- Hidrólise

\*Considerando apenas o ácido ricinoléico.

Como são adicionados 30 g de água a concentração de glicerol em meio aquoso é de aproximadamente 1%. Essa foi a melhor concentração da solução de glicerol em água encontrada nos experimentos de MANFRO (2010).

Reagente/Produto	Glicerol	3 x Água	7x Hidrogênio	3x Gás
				Carbônico
Massa	92,00g	54,00g	7,00g	144,00g
(Estequiometria)				
Massa (Experimento)	2,96g	30,00g*	0,22g	4,63g
*Água em excesso				

## Tabela 3.3 - Etapa b - Geração de Hidrogênio

Tabela 3.4 - Etapa c- Hidrogenação

Reagente/Produto	Ricionoleato de lítio	H <sub>2</sub>	12-hidroxiestearato de lítio
Massa(Estequiometria)	304,46 g	2,00g	306,46g
Massa (Experimento)	9,78g	0,06g	9,84g

Verifica-se que na etapa b são gerados teoricamente 0,22g de gás hidrogênio, sendo necessário apenas 0,06g de gás hidrogênio para etapa c. MANFRO (2009) em seus estudos sobre reforma líquida do glicerol, utilizou uma solução de 1% de glicerol em água na presença de um catalisador de Ni a uma temperatura de 230°C e observou que apenas 30% de glicerol fora convertido.

Ainda que o rendimento mássico da reação fosse igual a 30%, ainda sim seria produzido na etapa b quantidade suficiente (0,07g) de gás hidrogênio para hidrogenar toda massa de óleo.

# 3.6. Métodos Analíticos

#### 3.6.1 Acidez

O índice de acidez foi determinado de acordo com o método utilizado na Ca 5-40 AOCS e calculado de acordo com a Eq. 3.4. Foram pesados em um erlenmeyer aproximadamente 2,0 g de óleo, adicionados 25,0 mL de uma solução de éter-álcool etílico (2:1) e agitado. Em seguida foram adicionadas 2 gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com uma solução de hidróxido de potássio 0,10 mol/L até coloração rosa.

Índice de Acidez (mg de KOH/g) = 
$$\frac{V \cdot f_c \cdot C \cdot 5,61}{m}$$
 Equação 3.4

Onde:

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

# 3.6.2 Índice de Iodo (Método de Wijjs)

Será dada uma explicação mais detalhada dessa técnica, pois esta é responsável por direcionar quais as condições reacionais em que é obtido o maior teor de ácidos graxos hidrogenados (saturados).

As reações de oxidação-redução (redox) constituem a base de vários métodos de titulação aplicados à determinação de espécies que apresentam diferentes estados de oxidação, e envolvem reações em que ocorre transferência de elétrons. Uma oxidação não pode ocorrer sem ter uma redução associada. Em qualquer reação redox, a substância que oxida a outra, ou seja, que retira elétrons da mesma, é denominado agente oxidante e a substância que doa elétrons e, portanto, promove a redução, é denominada de agente redutor.

Para a determinação do índice de iodo, utiliza-se um caso particular de titulação, denominado iodometria ou tiossulfatometria, que é um método indireto de titulação, em que a espécie a ser titulada é o iodo  $(I_2)$  através de um titulante composto por um agente redutor, por exemplo, uma solução padronizada de tiossulfato de sódio.

A solução de tiossulfato de sódio deve ser preparada a partir do sal pentahidratado  $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$  que, em temperatura ambiente, não é considerado como um padrão primário, pois devido à sua natureza higroscópica, apresenta uma incerteza quanto ao seu conteúdo de água. Entretanto, na forma anidra, quando aquecido a 120 °C, apresenta estabilidade, podendo então, sob estas condições, ser usado como padrão primário.

O método iodométrico descrito por LEAL (2008) começa pela padronização da solução de tiossulfato, através da dissolução em água de um sal de padrão primário, como o dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) e posterior adição de iodeto de potássio (KI), no qual, em meio reacional fortemente ácido ocorre à formação instantânea de iodo, segundo a reação 3.1:

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6I^- \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{+3} + 7H_2O$$
  
Reação 3.1

O iodo formado ( $I_2$ ), em presença de íons iodeto ( $2\Gamma$ ), produz os íons triiodeto ( $I_3$ ), que também é um agente oxidante semelhante ao iodo, cuja estabilidade dessa espécie é evidenciada devido à elevada constante de equilíbrio e seu potencial de redução, conforme a Equação 3.5:

$$I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^- \qquad K_{eq} = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = 710$$
$$I_3^- + 2e \leftrightarrow I^- \qquad E^o = 0,5355 \, \text{V} \qquad \text{Equação } 3.5$$

Dessa forma, ao se adicionar o titulante, ou seja, a solução de tiossulfato de sódio a ser padronizada, a seguinte reação 3.2 é observada:

$$2S_2O_3^{2-} + I_3^- \to S_4O_6^{2-} + 3I^-$$
 Reação 3.2

Para a obtenção da concentração em normalidade (N), e assim obter a padronização da solução, aplica-se o princípio equivalência entre as soluções de tiossulfato de sódio e de dicromato de potássio, utilizando o conceito do ponto de equivalência conforme igualdade descrita na Equação 3.6, onde é  $n_{eqg}$  o número de equivalente-grama.

$$n_{eqg} Na_2 S_2 O_3 = n_{eqg} K_2 C r_2 O_7$$
Equação 3.6

Experimentalmente, o que se determina durante a titulação é o ponto final, cuja técnica para sua determinação é variável. Dessa forma, o ponto final é considerado uma representação aproximada do ponto de equivalência.

Por definição, a normalidade está relacionada à quantidade de equivalente-grama da espécie e com o volume da solução, de acordo com a Equação 3.7.

$$N = \frac{n_{eqg}}{V}$$
Equação 3.7

onde N = normalidade da solução em equivalentes-grama por litro; V = volume em litros da solução; n<sub>egg</sub> = número de equivalentes grama.

Conceitualmente, o número de equivalentes-grama é uma razão entre a massa (m) da espécie e seu equivalente-grama ( $E_q$ ), Equação 3.8, e ainda, o equivalente-grama é a razão entre a massa molar (*mqEM*) e um fator *k*, Equação 3.9, que depende da espécie, e que segundo as reações redox, esse valor é o número de elétrons transferidos.
$$n_{eqg} = \frac{m}{E_q}$$
 Equação 3.8

$$E_q = \frac{NI}{k}$$
 Equação 3.9

Substituindo as Equações 3.7,3.8 e 3.9 na Equação 3.6, e utilizando o valor da massa molar do dicromato de potássio, bem como o valor de , devido a transferência de 6 elétrons, obtém-se a Equação 3.10, onde  $C_t$ = concentração da solução de tiossulfato de sódio (N); V = volume de solução de tiossulfato de sódio necessário para titular o dicromato de potássio (mL); m= massa do dicromato de potássio (g); 20,394= fator proveniente da razão entre os valores de k e  $M_{K2Cr207}$ .

1.1

$$C_{t} = \frac{20,394 \times m_{d}}{V_{t}}$$
Equação 3.10

Na determinação do índice de iodo em amostras que possuam cadeias de ésteres insaturados, a técnica se baseia na adição de átomos de iodo nas ligações duplas dos mesmos. Entretanto, como o iodo na sua forma molecular (I<sub>2</sub>) é pouco reativo, é mais comum a adição de reagentes como o reagente de Wijs1, que consiste de uma solução de cloreto de iodo (IC $\ell$ ) em ácido acético glacial, com concentração de 0,1 M. A preparação do reagente de Wijs pode ser obtida através da dissolução de aproximadamente 13 g de iodo (I<sub>2</sub>) em 1 litro de ácido acético glacial, seguida da inserção de gás cloro seco (C $\ell_2$ ), na solução, ou pela solubilização direta de aproximadamente 8 g de tricloreto de iodo e 9 g de iodo (I<sub>2</sub>) em um 1 litro de ácido acético glacial. A determinação da concentração de iodo-cloro é obtida por titulação com solução padronizada de tiossulfato de sódio.

Outros reagentes que também podem ser utilizados em substituição ao reagente Wijs, tais como, solução de brometo de iodo em ácido acético, denominado reagente de Hanus (IBr) ou solução de iodo e cloreto de mercúrio em etanol, denominado reagente de Hubl (I<sub>2</sub> + HgC $\ell_2$ ). Independentemente de qual halogênio for utilizado, o resultado será sempre expresso em massa de iodo (I<sub>2</sub>) em relação à massa da amostra analisada.

A amostra a ser analisada deve ser solubilizado em solvente apropriado, como o tetracloreto de carbono, ciclo-hexano, ou uma mistura de ciclo-hexano / ácido acético glacial (1:1) que devem estar isentos de agentes redutores, o que pode ser verificado pela adição de dicromato de potássio em meio ácido.

Como mostra a reação 3.3, à adição do reagente de Wijs à ligação dupla presente no éster, ocorre através da seguinte reação, onde "R" representa cadeias de hidrocarbonetos:



A reação de adição deve ser realizada em um período mínimo de 1 hora em ausência de luz, pois a mesma pode catalisar a reação de substituição, resultando em medições de índice de iodo não condizentes com o número de insaturações presentes no éster. O método de Wijs modificado, proposto por Hoffmann (1989), inclui a adição de solução de acetato de mercúrio como catalisador, que encurta o tempo de reação para 15 minutos.

O volume do reagente de Wijs a ser adicionado deve ser o suficiente para que ocorra a completa reação de adição ao biodiesel e ainda haja um excesso de IC $\ell$ , e dessa maneira ao se adicionar um agente redutor como o Iodeto de potássio, permitir a formação do iodo molecular (I<sub>2</sub>), que passará a ser o agente oxidante durante a titulação. A reação 3.4 deve ser realizada em meio ácido:

$$ICl + KI \xleftarrow{H^+} I_2 + KCl$$
 Reação 3.4

De forma análoga à padronização do tiossulfato de sódio, o meio reacional também contém excesso de íons iodeto e dessa também ocorre a formação de íons triiodeto.

O procedimento descrito para a determinação do índice de iodo na amostra do produto final deve ser repetido paralelamente com o "branco", ou seja, com ausência da amostra, seguindo a mesma sequencia de adição dos reagentes até a titulação.

Para a obtenção do índice de iodo em g  $I_2$  / g amostra, aplica-se o princípio equivalência entre as soluções de tiossulfato de sódio e de iodo, conforme Equação 3.11, onde é o número de equivalente-grama.

$$n_{eqg} Na_2 S_2 O_3 = n_{eqg} I_2$$
 Equação 3.11

Utilizando o valor da massa molar do iodo molecular  $M_{I2}=253,812g/mol$ , bem como valor de k=2, devido à transferência de dois elétrons, obtém-se a Equação 3.12, onde I.I = Índice de iodo (g I<sub>2</sub>/100g amostra);  $V_t$  = volume de tiossulfato de sódio necessário para titular a amostra (mL);  $V_b$  = volume de tiossulfato de sódio necessário para titular o "branco" (mL);  $C_t$  = concentração de tiossulfato de sódio (N);  $m_a$  = massa da amostra de (g); 12,69 = fator proveniente dos valores de k e  $M_{I2}$ .

$$I.I = \frac{12,69 \times (V_b - V_t) \times C_t}{m_a}$$
Equação 3.12

As principais fontes de erro em titulações iodométricas são atribuídas à perda de iodo por volatilização e à oxidação da solução de iodeto pelo ar, na qual os íons iodeto, em meio ácido, são oxidados lentamente pelo oxigênio atmosférico, de acordo com a reação 3.5:

$$4I^{-} + 4H^{+} + O_2 \leftrightarrow 2I_2 + 2H_2O \qquad \text{Reação } 3.5$$

Esta reação é lenta em meio neutro, mas sua velocidade aumenta com a diminuição do pH e é bastante acelerada pela exposição intensa à luz. Os íons iodeto também reagem com outras substâncias oxidantes presentes no meio. Na iodometria o pH do meio reacional deve ser ácido, pois o tiossulfato pode ser oxidado a sulfato em meio fortemente alcalino, além da concentração elevada de hidroxila acelerar a hidrólise do iodo.

O ponto de equivalência, tanto para a padronização da solução de tiossulfato de sódio quanto para a determinação do índice de iodo, foi determinado pelo ponto final da titulação, utilizando a técnicas de titulação colorimétrica. Uma outra possibilidade seria a titulação potenciométrica, que é uma técnica fundamentada na medida da diferença de potencial elétrico, em milivolts (mV), gerada entre um eletrodo indicador e um eletrodo de referência. O potencial formado é proporcional ao logaritmo da atividade ou concentração da espécie que se deseja determinar.

A titulação colorimétrica (com indicador) consiste em adicionar ao titulado um indicador que muda de cor quando se atinge o ponto de equivalência.

Em iodometria, geralmente se usa uma solução aquosa de amido solúvel como indicador, com a qual pode-se determinar concentrações de iodo em solução de até  $2x10^{-7}$  M. O amido é uma substância formada por dois constituintes macromoleculares lineares, chamados amilose ( $\alpha - 1,4$ -D glucopiranose) e amilopectina ( $\alpha - 1,6$  D glucopiranose). Essas substâncias formam complexos de adsorção (complexos de transferência de carga) com o iodo. No caso da amilose, que possui conformação helicoidal, acredita-se que a cor azul intensa seja resultante da adsorção do iodo, na forma  $I_5$ , nestas cadeias. Por outro lado, o complexo iodo-amilopectina possui uma cor violácea, de forma irreversível. Desta forma, o amido solúvel comercializado para uso como indicador deve consistir, basicamente, da amilose, separada da amilopectina.

A solução de amido apresenta algumas desvantagens, pois se decompõe em poucos dias principalmente por causa de ações bacterianas, e os produtos de sua decomposição podem consumir iodo e também interferir nas propriedades indicadoras do amido. A formação de um complexo com o iodo insolúvel em água faz com que não seja recomendada a adição

do indicador no inicio da titulação, por esta razão, nas titulações com iodo, a solução de amido só deve ser adicionada imediatamente antes do ponto final.

### 3.6.3 - Método de RMN

A RMN de <sup>1</sup>H está relacionada aos níveis de energia do núcleo do <sup>1</sup>H que resulta quando a amostra é colocada no interior de um campo magnético externo. Cada núcleo de H1 em ambiente diferente, blindado diferentemente pelo ambiente eletrônico, é afetado e afeta os núcleos vizinhos. Estas interações magnéticas sofrem pequenas modificações locais pelo campo externo aplicado. O núcleo dos átomos de hidrogênio em diferentes ambientes, mostra comportamentos químicos diferentes, pois apresentam energias diferentes. Essas separações no nível de energia podem ser medidas com muita precisão como freqüências usando a transformada de Fourier, a qual monitora a resposta do núcleo após ele ter sido perturbado do seu equilíbrio por um pulso curto e intenso de radiação eletromagnética de radio-freqüência. O espectro de RMN é uma série de sinais agudos cujas freqüências podem ser relacionada à natureza química dos átomos de hidrogênios (grupos metil, grupos metilênicos, etc.) e cujas intensidades são diretamente relacionadas ao número de hidrogênios que produzem o sinal. As características do instrumento de RMN requerido no estudo dos óleos e gorduras dependem do tipo de estudo feito. Os instrumentos usam campo magnético de 60 a 600 MHz. Obviamente, quanto maior o campo magnético, melhor a resolução da transição das ressonâncias e melhor a sensibilidade e qualidade do espectro (GUILLÉN; RUIZ, 2001).

Por causa da sua relativa simplicidade, os espectros de RMN de ácido esteárico e estearato de metila servirão como referências quando se discute a "introdução" de outros grupos funcionais. O espectro de RMN-<sup>1</sup>H (Figura 3.4) de ácido esteárico mostra os seguintes picos:

- 2,35 ppm: CH<sub>2</sub> α para COOH (C2 metileno; tripleto);

- 1,65 ppm: CH<sub>2</sub> de C3; multipleto

- 1,3-1,4 ppm: CH<sub>2</sub> de C3-C16; integração valor teórico 28 (notar o desvio na figura 1, este desvio é especialmente notável para o grande número de prótons em um CH<sub>2</sub> de cadeia longa quando atribuindo cada proton um valor de integração de 1) . - 0,88 ppm: CH<sub>3</sub> (metila terminal de C18; tripleto).



Figura 3.4. Espectro 1H-RMN de ácido esteárico (The AOCS Lipid Library)

O espectro de 1H-RMN de estearato de metila seria praticamente idêntico ao do ácido esteárico, exceto para o pico simpleto forte causada pelas prótons da metila (próximos a carbonila) a cerca de 3,7 ppm.

A introdução de uma ligação dupla dá origem aos sinais dos hidrogênios olefínicos no espectro de RMN em comparação com as cadeias saturadas do ou ácido esteárico.

Em oleato de metila (metil 9 (Z)-octadecenoato, Figura 3.5), com as seguintes modificações podem ser observadas, em comparação com o estearato de metilo e ácido esteárico: Dois hidrogênios olefínicos (valor de integração = 2) a cerca de 5,3 ppm, quatro hidrogênios alílicos (em C8 e C11) a cerca de 2,05 ppm. O valor teórico da integração do pico forte CH<sub>2</sub> diminui para 20.



Figura 3.5. Espectro 1H-RMN do oleato de metila (The AOCS Lipid Library)

O objetivo de apresentar o espectro 1H-RMN do oleato de metila (Figura2) comparado com ácido esteárico (Figura1) foi mostrar que os picos indesejados serão característicos de olefinas, situados na região de 5-5,5 ppm, presentes no oleato de metila e ausentes no ácido esteárico.

A técnica de RMN foi escolhida pelo fato do produto a ser analisado se tratar de um éster metálico e sabe-se que a presença de metais causa danos a coluna cromatográfica.

Para quantificação do produto final, foi adicionado a amostra um padrão interno. O padrão escolhido foi o ácido propiônico pelo fato da metila terminal aparecer em uma região destacada da metila do produto final. Primeiramente faz-se o teste de solubilidade das amostras em solventes. O solvente utilizado foi o ácido acético pelo fato do produto final ter apresentado melhor solubilidade. Após a seleção do solvente, dissolveu-se 10 mg de ácido propiônico e 20 mg do analito em 600  $\mu$ L de solvente deuterado. Uma vez obtido o espectro o pico da metila terminal do ácido propanóico foi integrada e normalizada, ou seja, leva-se em conta que esse pico equivale a 3 hidrogênios.

Para quantificação foram utilizadas a concentração do padrão, a integração da metila normalizada e a integração do um pico referente ao metileno da cadeia do analito.

Para o cálculo usa-se a seguinte equação, que nada mais é do que uma relação de proporção:

$$Ca = \frac{I_{ac \ prop}}{Ia/2}$$
Equação 3.13

Onde:

C<sub>a</sub>= Concentração do analito (g/L)

Cac.prop= Concentração do acido propiônico (g/L)

I<sub>ac.prop</sub>= Integração do pico da metila do ácido propanoico

I<sub>a</sub>= Integração do pico do analito

Através do espectro de <sup>1</sup>H-RMN também é possível fazer uma análise qualitativa e comprovar se houve ou não a ocorrência de craqueamento ou polimerização devido a alta temperatura empregada no processo, visto que podemos facilmente fazer a contagem dos hidrogênios da cadeia carbônica do analito.

Para facilitar a interpretação dos espectros no capítulo 4, os deslocamentos químicos típicos do <sup>13</sup>C-RMN e do H-RMN são mostrados na Figura 3.6 e 3.7.



Figura 3.6. Deslocamento químico típico no 13C-RMN



Figura 3.7. Deslocamento químico típico no <sup>1</sup>H-RMN

### 3.7. Aplicação do 12-hidroxi estearato de lítio

Nessa tese foi selecionado o sabão de lítio como espessante por ser o mais utilizado na produção de graxas e por atender a maior parte das aplicações. Além disto, este espessante compõe muitas graxas disponíveis no mercado que atendem a requisitos de biodegradabilidade.

Após serem realizados os testes de caracterização do catalisador, os testes catalíticos, os estudos de reutilização e desativação do catalisador e a análise no produto final, foi realizada também a produção da graxa no Laboratório de Graxas e Lubrificantes do Cenpes.

O processo de produção da graxa foi feito da seguinte forma:

- Colocou-se 5 g do 12-hidroxiestearato de lítio e 10,04 g de óleo mineral (Bright Stock) num becher e o sistema foi aquecido em banho de silicone a 177°C.
- O restante de água presente no sabão foi eliminado (formou um pouco de espuma).
- A temperatura foi elevada até 190°C e permaneceu por 5 minutos, quando foram adionados 6,28 g de óleo mineral.
- Então o sistema foi retirado do banho para resfriamento.

É fundamental a retirada de água remanescente no sabão através de aquecimento (com vácuo ou não) no próprio reator.

A ideia era formar algum cristal de sabão com a adição do óleo mineral e depois com o resfriamento lento incorporar mais óleo no sabão. Como a quantidade de amostra era pequena não foi possível utilizar o reator Parr de 2 litros que é mais adequado.

# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### 4.1. Caracterização de Catalisadores

#### 4.1.1. Composição Química

As concentrações de Ni e Ce obtidas dos dados de FRX estão muito próximas dos valores esperados de 15% e 25 % (Tabela 4.1) indicando que o processo de impregnação foi realizado com precisão e que este método para determinar composição foi efetivo para quantificar estes metais em catalisadores suportados.

Tabela 4.1: Composição química (em % em peso) dos catalisadores sintetizados.

Elemento	15Ni/Al	25Ni/Al	15Ni/CeAl	25Ni/CeAl
Ni	15,7	24,6	15	24
Ce	-	-	11	10,7

### 4.1.2. Análise Textural

Na análise de área superficial através do método de fisissorção de N<sub>2</sub> do suporte  $\gamma$ alumina, foi obtido o valor de área BET igual a 188 m<sup>2</sup>/g. A Tabela 4.2 mostra que a área superficial em ambos os catalisadores é reduzida com a impregnação e mais ainda com o aumento do teor metálico, esse comportamento deve estar relacionado ao maior recobrimento do óxido no suporte. Os valores do tamanho e volume de poros não apresentaram mudanças significativas.

Tabela 4.2: Análise textural dos catalisadores antes da redução do níquel

Catalisador	Área BET (m²/g)	Volume de	Diâmetro de Poros
		Poros (cm <sup>3</sup> /g)	(Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	188	0,51	110
15Ni/Al	149	0,38	89
25Ni/Al	124	0,32	94
15Ni/CeAl	139	0,35	91
25Ni/CeAl	124	0,32	92

Como os catalisadores são utilizados após passarem pelo processo redução do óxido de níquel a níquel metálico, é interessante mostrar a análise textural após o processo de ativação do catalisador. Os valores de análise textural dos catalisadores após a ativação são mostrados na Tabela 4.3.

Catalisador	Área BET (m²/g)	Volume de Poros (cm³/g)	Diâmetro de Poros (Å)
15Ni/Al	108	0.37	119
25Ni/Al	81	0.29	131
15Ni/CeAl	117	0.35	145
25Ni/CeAl	103	0.33	117

Tabela 4.3: Análise textural dos catalisadores após da redução do níquel

Os valores do diâmetro de poros encontram-se na faixa de mesoporos (2-500Å) não se observando tendência regular desse parâmetro com aumento do teor de níquel; por outro lado, os valores do volume de poros dos catalisadores ativados diminuíram com o aumento do teor de níquel.

A etapa de ativação provocou grandes modificações nos valores de área e tamanho de poros, principalmente nos catalisadores onde não houve adição dos promotores. Para os catalisadores em que o agente promotor está presente ocorreu uma redução mais sutil. Já o volume de poros não houve alterações significativas.

Esse comportamento pode ser atribuído pelo fato do óxido de cério agir como promotor estrutural, aumentando a estabilidade térmica. Sabe-se que a adição de CeO<sub>2</sub>, em baixos teores, promove a estabilidade térmica dos catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando submetidos a tratamento térmico elevado. OZAWA e KIMURA (1990) reportaram que óxido de cério pode estabilizar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contra a perda de área superficial, por prevenção da transformação física de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo que tal contribuição é dependente da concentração de CeO<sub>2</sub>. Em baixas concentrações (~1,0% em massa de CeO<sub>2</sub>) a estabilidade térmica é mais efetiva, enquanto que o aumento da concentração de CeO<sub>2</sub> no sistema  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CeO<sub>2</sub> deixa de contribuir para a melhora da estabilidade.

#### 4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais obtidos. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os dados do JCPDS. Na Figura 4.1 são apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores, calcinados em forno mufla a 500 °C por 2 horas, com diferentes quantidades de Ni (15 e 25 %).

Sob calcinação a 500 °C, o NiO pode reagir com o  $Al_2O_3$  formando, preferencialmente, o aluminato de níquel. A Figura 4.1 mostra claramente os picos de difração do Ni $Al_2O_4$  em 2 $\theta$  = 37, 45 e 66. De acordo com a literatura, sabe-se que acima de 500 °C tem-se a formação de estruturas do tipo espinélio ( $AB_2X_4$ ) e isso foi confirmado pelos perfis de redução a temperatura programada, que serão mostrados mais adiante.

Para a amostra com 25% de Ni, verificou-se a presença de picos mais intensos em  $2\theta$  = 37, 43, 63 e75 ° indicando a presença de cristalitos de NiO. A presença de óxido de níquel pode ser evidenciada pelo pico  $2\theta = 63^{\circ}$  que corresponde ao plano (220). Como pode ser observado, com o aumento do teor de níquel esse sinal torna-se mais intenso e estreito, indicando uma melhor formação dos cristais e um aumento do tamanho do cristalito do NiO.

Os catalisadores com menor quantidade de níquel tendem a apresentar uma maior dispersão metálica, proporcionando uma maior interação metal-suporte, produzindo a fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Já o catalisador com maior quantidade de metal possui uma quantidade significativa de Ni menos acessível durante a calcinação proporcionando a formação da fase NiO.

Para os catalisadores contendo CeO<sub>2</sub>, são visíveis os picos de difração característicos do óxido de cério que são centrados nos ângulos de Bragg  $2\theta = 28$ , 33, 47, 56, 59, 69, 76, 78 e 89°.



**Figura 4.1**. Difratogramas de raios X dos catalisadores antes da redução: (a) 15Ni/Al (b) 25Ni/Al (c) 15Ni/CeAl (d) 25Ni/CeAl - (•)CeO<sub>2</sub>; (•)NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (**□**)NiO.

A Figura 4.2 ilustra os difratogramas dos catalisadores após a redução, onde os picos em  $2\theta = 44,5^{\circ}$ , 52,3° e 76,3° são correspondentes aos planos cristalinos do Ni metálico (111), (200) e (220), respectivamente. A ausência do pico definido em  $2\theta = 63^{\circ}$  que corresponde ao plano NiO (220) poderia sugerir que a temperatura adotada foi suficiente para promover a redução do NiO para Ni, quando suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Porém a pequena ondulação observada na região  $2\theta = 63^{\circ}$ , pode ser justificada também pelo fato da obtenção dos difratogramas ter sido realizada 72 h após as amostras sofrerem o processo de redução, sendo expostas ao ar, possibilitando a oxidação do Ni na superfície do catalisador.

Para os catalisadores contendo  $CeO_2$  após a redução, o pico intenso em  $2\theta = 63^{\circ}$  correspondente ao NiO desaparece e surgem os picos em  $2\theta = 44.5^{\circ}$  e 52,3°, que são correspondentes aos planos cristalinos (111) e (200) do Ni metálico, respectivamente. Os picos para o catalisador 25Ni/CeAl são mais intensos devido ao maior teor de níquel.

Nos difratogramas dos catalisadores com cério houve a redução parcial do  $CeO_2$  formando o  $CeAlO_3$  ( $2\theta = 23,6, 33,5, 41,4, 48,2, 60, 70,6^\circ$ ), ambos identificados por difração de raios X . Essa redução foi confirmada na análise de TPR, através de um pico intenso em temperaturas próximas a 900 °C.



Figura 4.2. Ditratogramas de raios X dos catalisadores depois da reduçao: (a) 15Ni/CeAl (b) 25Ni/CeAl (c) 15Ni/Al (d)  $25Ni/Al - (•)CeAlO_3$ ; (□)  $Ni^{\circ}$ ; (•) $Al_2O_3$ ;

A Tabela 4.4 mostra o tamanho dos cristalitos de NiO e Ni para os catalisadores antes e após a redução.

**Tabela 4.4:** Tamanho médio de cristalitos de NiO e Ni<sup>o</sup> para os catalisadores antes e após a redução.

Catalisador	Tamanho dos Cristais (nm) Antes da redução	Tamanho dos Cristais (nm) Após da redução
15Ni/Al	10,9	11,2
25Ni/Al	14,0	20,2
15Ni/CeAl	4,8	4,7
25Ni/Ce/Al	13,3	18

O tamanho dos cristalitos de NiO antes da redução ficou na faixa entre 10-14 nm, exceto o catalisador promovido com cério com menor teor metálico que ficou em 4,8 nm. O efeito da adição do cério no catalisador 15%Ni foi maior do que no catalisador 25%Ni, onde o tamanho do cristalito teve uma diminuição quase que insignificante. O tamanho dos cristalitos do componente metálico (Ni°) não pode ser determinado com precisão, devido ao fato de que o plano cristalino (111) do níquel ( $2\theta = 44,5^{\circ}$ ), com maior intensidade, encontra-se sobreposto ao pico do plano cristalino (400) do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $2\theta = 45^{\circ}$ ), não permitindo uma adequada deconvolução do pico (111) do Ni. Por esse motivo foi usado o pico do plano cristalino (200) do Ni ( $2\theta = 52^{\circ}$ ). VALENTINNI et al. (2003) sintetizaram catalisadores de Ni/CeAl com diferentes teores de céria (5,10,15 e 20%) e observaram significativos alargamentos dos picos da fase cristalina do Ni (111) e, principalmente, do Ni (200) ( $2\theta = 52,3^{\circ}$ ). Esses alargamentos sugerem uma diminuição do tamanho de cristalito de Ni quando é adicionado o CeO<sub>2</sub>.

#### 4.1.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A Figura 4.3 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores suportados em alumina. Observa-se que o catalisador com 15% de Ni apresenta somente um pico de redução em torno de 600 °C, com um ombro em cerca de 800 °C, enquanto o catalisador com 25% de Ni apresenta um pequeno pico em 300 °C, além de dois picos em alta temperatura; um em torno de 600 °C e outro em torno de 800 °C. Os picos acima de 600 °C indicam a presença de aluminato de níquel, onde o níquel está em forte interação com a alumina e assim tem a sua redução dificultada. A existência do pico em temperatura em torno de 300°C refere-se ao NiO, com fraca interação com o suporte, apresentando temperatura de redução próxima ao NiO bulk.



Figura 4.3: Perfis de TPR dos catalisadores 15Ni/Al e 25Ni/Al.

Os perfis de TPR das amostras contendo cério são apresentados na Figura 4.4. Como pode ser observado, há um consumo de H<sub>2</sub> na faixa de temperatura entre 270 e 400 °C, o que pode estar relacionado ao NiO presente em regiões mais ricas em CeO<sub>2</sub>. O pico mais intenso, em 700 °C, relaciona-se a redução do aluminato de níquel.

A presença de um pequeno pico de consumo de H<sub>2</sub> próximo de 950 °C deve-se à redução parcial do CeO<sub>2</sub> e à formação de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O pico próximo a 950°C é mais intenso no catalisador 15Ni/CeAl do que no 25Ni/CeAl, indicando que no primeiro ocorreu um maior grau de redução do CeO<sub>2</sub>. Segundo RAO (2003), os íons oxigênio que recobrem a superfície de CeO<sub>2</sub> podem ser facilmente removidos em temperaturas relativamente baixas (500 à 650°C). Já o pico de redução localizado em torno de 900°C, corresponde à redução de cério no "bulk" do material através da eliminação de ânions O<sup>-2</sup> do retículo e a conseqüente formação de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2CeO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O). A redução de oxigênios do "bulk" do material ocorre em maiores temperaturas porque esses oxigênios necessitam serem transportados para a superfície antes de serem reduzidos.



Figura 4.4: Perfis de TPR dos catalisadores 15Ni/CeAl e 25Ni/CeAl.

Como podemos observar através da Tabela 4.4, os catalisadores suportados em alumina apresentaram um grau de redução em torno de 75%. Pode-se observar que o catalisador que apresentou uma maior proporção da espécie  $NiAl_2O_4$  foi o que apresentou uma menor redução total de níquel. Isso indica que cerca de 25% do metal presente nesse catalisador ainda permaneceu fortemente ligado com o suporte e não foi reduzido.

Os catalisadores de níquel suportados em alumina usando cério como promotor apresentaram uma redução de níquel acima de 83 %, esse aumento pode estar relacionado à capacidade do óxido de cério de inibir a sinterização do material. Com a presença de fases mais facilmente redutíveis, durante a etapa de redução uma maior quantidade de níquel é reduzido, aumentando o número de sítios ativos durante o teste catalítico.

Contudo, nenhum catalisador chegou a uma redução completa de 100 %. A não redução total dos catalisadores indica que há uma fração do metal que permanece na fase aluminato mesmo a temperatura de 900 °C sob atmosfera redutora, em concordância com resultados reportados por outros autores.

Tabela 4.5: Teor de NiO reduzido

Catalisador	%NiO
15Ni/Al	72%
25Ni/Al	77%
15Ni/CeAl	83%
25Ni/CeAl	85%

### 4.1.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo morfológico dos catalisadores após a ativação (redução) foi acompanhado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando elétrons secundários. Os resultados de MEV das amostras suportadas em alumina (Figura 4.5) mostraram que não houve uma impregnação homogênea, apresentando regiões ricas em Ni°. Sugere-se que os pontos brancos sejam o níquel metálico impregnado nas esferas do suporte  $\gamma$ -alumina. Os catalisadores de Ni suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram formação de micropartículas de tamanho polidisperso em forma de esferas, associadas às características morfológicas do suporte.



**Figura 4.5:** Microscopia eletrônica de varredura das amostras de (a) 25 Ni°/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (b) 15Ni°/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para os catalisadores promovidos com cério foi possível observar um filme envolvendo as esferas do suporte, como ilustrado na Figura 4.6.



**Figura 4.6:** Microscopia eletrônica de varredura das amostras de (a) 15 Ni°/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (b) 25Ni°/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Análises químicas pontuais efetuadas com EDS, acoplado ao MEV, confirmam que a impregnação do níquel metálico foi mais acentuada onde aparecem os pontos brancos nas imagens. Os teores de níquel são mais altos nessas regiões como mostra a Figura 4.7, contudo ao fazer uma análise global, os teores ficaram próximos dos valores teóricos (15 e 25%) concordante com os resultados da análise de FRX já apresentados.

As Figuras 4.7 e 4.8 ilustram o que foi dito a respeito da não homogeneidade da impregnação do níquel. O teste qualitativo foi realizado com a amostra  $25Ni^{\circ}/Al_2O_3$ . Podemos perceber que os picos relativos ao níquel são mais intensos nas áreas mais claras (Figura 4.7) do que nas regiões mais acinzentadas, onde o pico relativo ao alumínio é mais intenso (Figura 4.8). Confirma-se assim que a superfície do catalisador não foi impregnada de forma homogênea, fato que foi observado na microscopia de todos os catalisadores testados nessa tese.



**Figura 4.7**: Análise de MEV-EDS do catalisador 25Ni°/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da região rica em níquel metálico.



**Figura 4.8**: Análise de MEV-EDS do catalisador 25Ni°/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da região pobre em níquel metálico.

#### 4.2. Caracterização do Óleo de Mamona

Foram realizadas três análises do óleo de mamona importantes para o desenvolvimento desse trabalho, no óleo de mamona, foram realizadas. A primeira foi a medida do teor de insaponificáveis (AOCS Ca6a-40) onde obteve-se o valor de 1,2 %. Sabese que esse teor corresponde essencialmente a  $\beta$ -sitosterol presente no óleo de mamona. A segunda foi o índice de iodo, cujo valor obtido foi 89, esse valor estava dentro do esperado e foi calculado apenas para comparação do índice de iodo do produto final. A terceira foi o perfil de ácidos graxos realizada em cromatógrafo gasoso, após a esterificação metílica do óleo. O perfil de ésteres de ácidos graxos presentes nesse óleo encontra-se na Tabela 4.6.

Ácidos graxos	Óleo de mamona	Valores da Literatura*
	%	%
C16:0	-	0,8-1,3
C18:2	5,8	2,9-4,2
C18:1	4,1	2,5-4,0
C18:0	1,3	0,9-1,3
C18:1 (OH)	88,8	87,4-90,4

**Tabela 4.6**-Percentagens de ácidos graxos, identificados como ésteres metílicos dos triacilgliceróis dos óleos vegetais obtidos por transesterificação (MIRANTE, 2007).

O ácido ricinoleico é um ácido graxo mono-insaturado com 18 carbonos com um grupo funcional OH no carbono 12, o que confere características raras, como a elevada viscosidade e grande solubilidade em álcoois. Foi observado ainda pequenas quantidades dos ácidos esteárico (1,3%), linoléico (5,8%) e oléico (4,1%).

### 4.3. Teste Catalítico

Os testes de desempenho dos catalisadores foram realizados em duplicata, nos casos em que os valores das duplicatas não foram concordantes, foi realizada mais uma replicata, sendo os valores médios apresentados nas tabelas.

Os resultados de índice de iodo das reações em que foi utilizado o catalisador  $Ni/Al_2O_3$  são apresentados na Tabela 4.7.

Experimento	Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Teor de Níquel (%)	Índice de Iodo mgI <sub>2</sub> /g Replicata 1	Índice de Iodo mgI <sub>2</sub> /g Replicata 2	Índice de Iodo mgI <sub>2</sub> /g Média
1A	250	10	25	10	8	9
2A	250	10	15	12	12	12
3A	250	5	25	25	21	23
4A	250	5	15	9	9	9
5A	280	10	25	3	5	4
6A	280	10	15	19	16	17
7A	280	5	25	30	26	28
8A	280	5	15	13	13	13

**Tabela 4.7:** Valores de índice de iodo para as reações com Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3.</sub>

Os resultados de índice de iodo das reações em que foi utilizado o catalisador Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são apresentados na Tabela 4.8.

Experimento	Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Teor de Níquel (%)	Índice de Iodo mgI <sub>2</sub> /g Replicata 1	Índice de Iodo mgI <sub>2</sub> /g Replicata 2	Índice de Iodo mgI2/g Média
1B	250	10	25	0	0	0
2B	250	10	15	14	10	12
3B	250	5	25	23	23	23
4B	250	5	15	16	16	16
5B	280	10	25	0	0	0
6B	280	10	15	15	19	17
7B	280	5	25	30	24	27
8B	280	5	15	20	24	22

Tabela 4.8: Valores de índice de iodo para as reações com Ni/ CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A partir dos resultados de índice de iodo mostrados nas Tabelas 4.7 e 4.8 pode-se observar que em algumas condições o valor do índice de iodo foi nulo. O valor do índice de iodo é nulo quando o volume de titulante gasto na análise em branco é o mesmo volume gasto para a titulação da amostra. Foi alcançado o valor nulo de índice de iodo quando utilizado10% do catalisador 25 Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a uma temperatura de 250 °C durante 3 horas. O mesmo resultado foi alcançado a uma temperatura de 280°C, mas obviamente foi escolhida a reação ocorrida em menor temperatura para os testes adicionais do item 4.3.1.

Não se pode discutir o efeito de cada parâmetro baseado no índice de iodo, apesar de ser o método volumétrico convencional usado para determinar o grau de insaturação de óleos vegetais. O índice de iodo não é uma medida quantitativa, é um número empírico que é útil na definição do grau de insaturação, porém sujeito a erros, principalmente em óleos termoestressados (JOSEPH-NATHAN, 1982). O ideal seria fazer uso métodos instrumentais mais precisos como a ressonância magnética nuclear (RMN) para as 16 reações. Usando esse método não se pode afirmar, por exemplo, que a quantidade de catalisador favorece a reação comparando a condição 2A e 4A, porque os valores 9 e 12 mgI/g estão muito próximos para afirmar que são diferentes nesse método. As reações foram realizadas com o objetivo de se obter uma direção da condição que apresenta o mais baixo índice de iodo e a partir dessa informação analisar a cinética, a reutilização, os subprodutos gerados, etc. Enfim, informações importantes para o novo processo de hidrogenação proposto nessa tese.

A Figura 4.9 (a) mostra a foto do produto final da melhor condição (1B) após ter sido retirado do reator. O produto com aspecto sólido e baixo índice de iodo sugere que a hidrogenação ocorreu com sucesso. Com o objetivo de comprovar que o processo pode ser aplicado para produção de outros ésteres (por exemplo, estearato de sódio), essa condição foi

repetida usando como reagentes o hidróxido de sódio e o óleo de soja (Figura 4.9b). O sucesso do processo de hidrogenação proposto foi comprovado pela técnica de <sup>1</sup>H-RMN e será discutido mais adiante (item 4.4).

Na Figura 4.9 é possível observar que ao final da reação o produto fica misturado ao catalisador. De acordo com o método convencional de hidrogenação, após se atingir o índice de iodo desejado o produto é filtrado usando um filtro prensa. No processo proposto também há a necessidade do produto ser submetido ao processo de filtração.



**Figura 4.9:** Produto final após 3 horas de reação realizada a 250°C, 10% p/p de catalisador 25Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando: (a) óleo de mamona e hidróxido de lítio; (b) óleo de soja e hidróxido de sódio.

### 4.3.1- Análise dos produtos líquidos e gasosos gerados na reação

Nesta tese a análise de cromatografia à gás foi realizada a fim de se confirmar a ocorrência da segunda etapa do processo proposto. A segunda etapa trata da formação de hidrogênio a partir da reforma líquida do glicerol previamente gerado na hidrólise. Para isso, amostras da fase gasosa da reação foram analisadas on line por um cromatógrafo com TCD acoplado ao reator Parr.

Foram utilizadas as condições do experimento 1B, o qual gerou melhor resultado, e retirou-se duas alíquotas da fase gasosa nos tempos de 1 hora e 3 horas de reação.

Vale lembrar que o objetivo desta análise foi apenas verificar a presença de gás hidrogênio. Como se trata de um processo em que as etapas ocorrem simultaneamente, não se pode afirmar ao certo quanto de gás hidrogênio foi gerado no intervalo desse tempo, pois parte do gás hidrogênio gerado (2° etapa - Reforma líquida) reage com as ligações duplas da cadeia carbônica do sabão de lítio (3° etapa - Hidrogenação).

Através dos tempos de retenção foi possível identificar a formação dos seguintes gases:  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ . Integrando a área dos picos desses gases foi possível calcular a fração molar dos mesmos, que é mostrada na Tabela 4.9.

A partir dos resultados obtidos pôde-se comprovar que na primeira hora de reação já houve a formação de hidrogênio e que após as 3 horas de reação a fração molar de hidrogênio

diminuiu, indicando que houve um consumo desse gás durante esse intervalo de tempo, como se previa.

Composto	Fração Molar(%)	Fração Molar(%)
	1 hora	3 horas
$H_2$	17,4	6,3
CH <sub>4</sub>	47,1	25,7
CO <sub>2</sub>	35,4	67,9
TOTAL	100	100

Tabela 4.9. Fração molar dos gases formados na reação (1h e 3 h).

Altos teores de gás metano e gás carbônico foram detectados na fase gasosa do processo. Essa observação poderia sugerir o craqueamento do éster, reação indesejada, porém a análise de <sup>1</sup>H-RMN descartou essa possibilidade pela contagem dos hidrogênios na análise do produto final. Sendo assim, esses gases são oriundos apenas da reação da reforma líquida do glicerol. Não foi detectada a formação de monóxido de carbono nesta análise. Isto indica a ocorrência da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, nas condições da reação. Isso também pode ser explicado pelo fato do monóxido de carbono ser um composto intermediário na reação de formação de metano e/ou hidrogênio e dióxido de carbono, como representado na Figura 4.10. Como o monóxido de carbono não aparece no produto formado significa que ele foi totalmente consumido no decorrer da reação; este resultado também foi observado no trabalho de LABHSETWAR et al. (2006).

Pela reação de shift, o aumento da quantidade de gás carbônico é acompanhado do aumento de gás hidrogênio. Logo, faz sentido o aumento da fração molar desse gás no intervalo de 1 hora (35,4%) à 3 horas (67,9%) e sugere que a fração molar de gás hidrogênio também aumentou, porém foi consumida durante a hidrogenação.

WEN et al. (2008) testaram o processo de reforma líquida do glicerol, usando 10 % em peso de solução de glicerol. A reação foi conduzida em um reator catalítico de fluxo contínuo a 230 °C e de 3,2 MPa durante 4 h (LHSV de 8,4 h<sup>-1</sup>). Um volume de catalisador fixo (5 mL) foi utilizado em todos os estudos. Antes do teste de atividade, o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi reduzido in situ com hidrogênio durante 2 h, a 550°C. A evolução dos produtos gasosos da reação foi monitorada por análise on-line pela cromatografia em fase gasosa. Hidrogênio, monóxido de carbono, metano e dióxido de carbono foram identificados. Os produtos líquidos encontrados foram o metanol, o acetaldeído, o etanol, o 1-hidroxi -2 - propanona, ácido acético, 1 - propanol, etilenoglicol, ácido propanóico e 1,2- propileno glicol.



Figura 4.10: Representação de algumas reações envolvidas na reforma líquida do glicerol (WAWRZETZ, 2008).

A fase aquosa após a reação também foi analisada a fim de obtermos os teores de glicerol restante na reação nos tempos de 30, 60, 120 e 180 min e dos subprodutos líquidos gerados pela conversão do glicerol. Para isso usou-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os produtos encontrados na fase aquosa são mostrados na Tabela 4.10.

	Concentração (g/L)				
			1-2		
Tempo de reação	glicerol	acetol	propanodiol	etanol	
30 min	12,598	-	-	-	
60 min	4,66505	0,354	0,03716	0,07875	
120 min	1,40615	0,109	0,04618	0,10113	
180 min	-	-	-	-	

Tabela 4.10. Concentração (g/L) dos subprodutos encontrados na fase aquosa

A formação de 1-2 propanodiol é um indício da ocorrência da reação de hidrogenação do glicerol, com prévia formação de acetol como produto intermediário (Figura 4.11), como sugerido por DASARI et al. (2005).



**Figura 4.11:** Mecanismo de reação proposto por DASARI et al. (2005) para formação de 1,2 propanodiol a partir do glicerol

A Figura 4.12.apresenta os cromatogramas obtidos do detector ultravioleta (UV) e índice de refração (RID) do CLAE. Além do glicerol, foi observada a presença de acetol, propilenoglicol e etanol como subprodutos da reforma em fase líquida. A presença de subprodutos na fase líquida da reação é um indicativo da ocorrência de outras rotas reacionais. Os picos de subprodutos não identificados não apresentaram aumento de área.

No processo proposto neste trabalho, à medida que o glicerol é produzido na hidrólise, ele tende a sofrer o processo de reforma para geração de hidrogênio. O resultado encontrado está de acordo com a proposta, visto que ocorre um decréscimo na concentração do glicerol.



Figura 4.12: Cromatograma dos produtos líquidos contidos na fase aquosa durante os tempos: 30, 60,120 e180 min, nas condições da reação 1B.

### 4.4-Análise por RMN do produto final

#### 4.4.1-Análise Qualitativa

Para a melhor caracterização dos resultados obtidos no teste catalítico, foi usada a técnica de ressonância magnética nuclear.

O solvente utilizado foi o ácido acético deuterado, cujos picos correspondentes aos hidrogênios desse solvente aparecem na região  $\delta$ = 2,04 ppm e  $\delta$ =11,60 ppm. Na análise quantitativa esses picos serão ignorados na integração.

Além dos testes para escolha do solvente, foram realizados testes para a escolha do padrão interno, pois o objetivo dessa análise não é apenas confirmar se ocorreu a hidrogenação, mas calcular a concentração de ácidos graxos insaturados através dos hidrogênios olefínicos presentes na região  $\delta$ = 5-5,5 ppm.

O ácido propanóico foi escolhido como padrão interno, pois os hidrogênios metílicos aparecem em uma região diferente dos hidrogênios do produto a ser analisado, como mostra a Figura 4.13. Os picos relativos ao padrão (ácido propanóico) aparecem em  $\delta$ =1,12 ppm, já os hidrogênios metílicos do produto final aparece em  $\delta$ = 0,8-1,00 ppm. Sabendo a concentração do padrão e relacionando essa concentração a área do tripleto dos hidrogênios metílicos, é possível quantificar o H dos ácidos graxos que não sofreram hidrogenação (olefínicos).



**Figura 4.13:** Comparação dos espectros de <sup>1</sup>H de RMN, na região da metila do ácido propanóico (perfil 2) e do produto final (perfil1).

As análises qualitativas por RMN foram feitas primeiramente para a matéria prima, o óleo de mamona. Foram analisados também, o produto obtido no teste catalítico com mais baixo índice de iodo (1B), o produto da reação 7A com o mais alto índice de iodo (resultado insatisfatório), o produto de reação de uma saponificação sem a adição de catalisador do níquel (simulando a pior condição) e o ácido 12 hidróxi esteárico comercial, cuja estrutura é semelhante ao produto desejado. O perfil dessas amostras é mostrado na Figura 4.14.



**Figura 4.14:** Perfis de RMN dos testes qualitativos iniciais: (1) óleo de mamona, (2) produto com maior conversão em saturados, (3) produto com pior conversão em saturados, (4) produto da saponificação, (5) ácido 12-hidroxi esteárico.

No óleo de mamona (perfil 1), os hidrogênios olefínicos são observados em 5,26-5,40 ppm; os hidrogênios metilênicos do glicerol em 4,10-4,32ppm; o outro hidrogênio metilênico do glicerol em 5,25ppm (sobreposto aos olefínicos). Os hidrogênios metílicos são observados em 0,80-1,00ppm. Hidrogênios alílicos internos são observados em 2,8-2,7 ppm. Os hidrogênios alílicos externos são observados em 2,10-1,90 ppm. Hidrogênios  $\alpha$ -carboxílicos são observados em 2,34-2,22 ppm, os hidrogênios  $\beta$ -carboxílicos em 1,70-1,50ppm. Uma sobreposição de picos em 1,40-1,15 ppm corresponde aos metilênicos centrados na cadeia de ácidos graxos.

Como podemos observar no perfil 2 da Figura 4.14, referente ao produto final, os picos correspondentes aos hidrogênios do glicerol (4,2 ppm, 4,4 ppm e 5,5 ppm) não estão presentes no espectro, comprovando que ocorreu a etapa de hidrólise (etapa 1) do processo proposto nesta tese.

Nos perfis mostrados na Figura 4.14, o ácido propanóico ainda não havia sido adicionado, pois o objetivo primeiramente foi uma análise qualitativa. Como podemos observar no produto final do teste catalítico (perfil 2), o sinais na região dos hidrogênios de carbonos olefínicos (5- 5,5 ppm) desapareceram. Estes picos foram observados tanto no óleo de mamona (perfil 1) quanto na amostra do ensaio em branco (perfil 4), comprovando que ocorreu a hidrogenação da dupla ligação (etapa 3) alcançando o objetivo do processo proposto nesta tese.

Comparando o espectro do ensaio em branco (perfil 4) com o espectro do produto de índice de iodo nulo ( perfil 2), percebe-se que além do desaparecimento dos hidrogênios dos carbonos olefínicos, tem-se um aumento do pico característico do  $-CH_2$ - (1,21-1,41ppm).

No espectro do produto final (perfil 2), percebeu-se que além do desaparecimento das insaturações, ocorreu o desaparecimento do pico do hidrogênio ligado ao carbono 12 (-HCOH-) 3,5ppm. Isso sugere que ocorreu a oxidação do 12-hidroxiestearato à 12cetoestearato como foi mostrado no estudo de SCHNEIDER (2002). Nesse estudo, SCHENEIDER (2002) usou o limoneno como doador de H para realizar a hidrogenação do óleo de mamona. O autor então percebeu que ocorria preferencialmente no caminho da reação A que gera o ácido 12-hidroxi esteárico (12-OH C:18) seguida da reação C que gera o ácido 12 ceto esteárico (12-CO C:18). O esquema dessa reação foi mostrado anteriormente na Figura 2.14.

A formação do grupo cetona foi confirmada posteriormente na análise de infravermelho que será mostrada adiante no item 4.5, com o aparecimento da carbonila na faixa d 1710 cm<sup>-1</sup> característico de cetona e desaparecimento da banda da hidroxila. Como mostra a Figura 2.14, grupo cetona é formado pela desidrogenação do hidrogênio da hidroxila ligada ao carbono 12 e do hidrogênio ligado diretamente ao mesmo. Um outro indício que houve a formação do cetoestearato é que a molécula do 12-hidroxiestearato de lítio apresentaria 34 hidrogênios no espectro de RMN e na contagem, foram verificados apenas 32. No entanto, esse pico em 3,5 ppm só desaparece após a segunda hora de reação, confirmando a seqüência de reação de SCHNEIDER (2002). Primeiro ocorre a hidrogenação da cadeia graxa insaturada e só depois a desidrogenação no carbono 12.

#### 4.4.2-Análise Quantitativa

Como não houve a existência de picos no produto final da reação de mais baixo índice de iodo, não foi possível calcular a concentração do produto final de cadeia saturada. A seguir é apresentado o cálculo da concentração do produto de reação com mais alto índice de iodo, portanto, produto obtido na pior condição reacional testada (7A).

Para o teste quantitativo, foram adicionados ao tubo de análise 10  $\mu$ L de ácido propanóico, 19,7 mg de amostra e 600  $\mu$ L de ácido acético deuterado.

Considerando a densidade do ácido propanóico (d=0,99g/ml) temos 9,9 mg para um volume aproximado de 610  $\mu$ L de solução, o que equivale a uma concentração de 16,5g/L de padrão.

Com base nos valores da integração dos sinais é possível determinar a área de um hidrogênio (Ap) utilizando a equação 4.1

A área relativa a um próton será (ſ Área dos hidrogênios da metila)/3, logo é possível identificar a área referente aos hidrogênios olefínicos do éster.

O valor da integral dos hidrogênios metílicos foi 1 divididos por 3 temos Ap= 0,33, esse valor equivale a área de um hidrogênio (Figura 4.15). Essa área corresponde a uma concentração conhecida de 16,5g/L. O valor da integral dos hidrogênios dos carbonos olefínicos foi de 0,18 que dividido por 2, teremos o valor de área igual a 0,09 para cada hidrogênio olefínico (Figura 4.16) e essa área corresponde a uma concentração desconhecida (Ca) calculada por:

$$C_a = \frac{16.5 \times 0.09}{0.33} = 4.5g/L$$

Como haviam 610  $\mu$ L de solução, há 2,745 mg de ésteres insaturados em 19,7 mg de amostra analisada. Logo, a pior reação usando o catalisador sintetizado forneceu um produto com 14% de compostos insaturados.



Figura 4.15: Integração dos picos referentes aos hidrogênios olefínicos do produto da reação



Figura 4.16: Integração dos picos referentes aos hidrogênios das metilas do ácido propiônico usado como padrão interno.

## 4.4.3- Testes adicionais analisados por H-RMN

a) Teste com catalisador comercial

O espectro do produto da reação usando catalisador comercial apresentou picos característicos do 12-hidroxiestearato de lítio (Figura 4.17). Esses picos são idênticos aos picos obtidos no catalisador sintetizado e obtido na reação 1B.



Figura 4.17: Espectro do produto da reação usando catalisador comercial

Os picos na região dos hidrogênios de carbonos olefínicos (5- 5,5 ppm) que apareciam no óleo de mamona desapareceram, o que aponta que ocorreu a hidrogenação da cadeia.

b) Ensaio em branco

O ensaio em branco foi realizado para que fosse possível calcular o pior resultado, ou seja, a conversão nula. Foi realizada na ausência do catalisador de níquel para que só houvesse a reação de hidrogenação, com todas as duplas da cadeia carbônica "intacta".

Baseado nessa concentração (21,25g/L), descrita abaixo, foi possível calcular a conversão para que fosse realizado o estudo cinético.

O cálculo foi o mesmo descrito no item 4.3.2. Foram adicionados ao tubo de análise 10  $\mu$ L de ácido propanóico, 20,5mg de amostra e 600 $\mu$ L de ácido acético deuterado.

Considerando a densidade do ácido propanóico (d=0,99g/ml) temos 9,9 mg para um volume aproximado de 610  $\mu$ L de solução, o que equivale a uma concentração de 16,5g/L de padrão.

O valor da integral dos hidrogênios metílicos foi 1 divididos por 3 temos Ap= 0,33,esse valor equivale a área de um hidrogênio. Essa área corresponde a uma concentração conhecida de 16,5g/L. O valor da integral dos hidrogênios dos carbonos olefínicos (=CH-), foi de 0,85 que dividido por 2, teremos o valor de área igual a 0,425 para cada hidrogênio olefínico e essa área corresponde a uma concentração desconhecida (Ca) calculada por:

$$C_a = \frac{16.5 \times 0.425}{0.33} = 21.25g/L$$

Como haviam 610  $\mu$ L de solução, há 12,96 mg de ésteres insaturados em 20,50 mg de amostra analisada. Logo, o ensaio realizado na ausência do catalisador apresentou 63,23% de compostos insaturados. Essa concentração será considerada a partir de agora o 0% de conversão para o estudo cinético.

#### c) Cinética da reação

O estudo cinético foi realizado a partir de 6 reações, realizadas rigorosamente nas mesmas condições, porém interrompidas em tempos diferentes: 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min. Esse processo não permite que as alíquotas sejam retiradas pelas válvulas, pois uma vez aberta a válvula, o hidrogênio gerado na reação pode escapar e interferir na conversão das amostras nos tempos seguintes.

A Tabela 4.11 mostra a concentração dos hidrogênios olefínicos decrescendo na medida em que aumenta o tempo de reação. Ao alcançar a 3° hora, não foi possível visualizar picos, apenas ruídos o que impossibilita o cálculo de conversão.

Tempo	Integração do pico em	Concentração	Conversão
(min)	δ=5,0-5,5 ppm	(g/L)	(%)
	(-HC=CH-)		
30	0,80	40	5,88
60	0,64	32	24,58
90	0,42	21	50,58
120	0,38	19	55,29
150	0,11	5,5	87,05
180	Não apresentou pico	0	~100

Tabela 4.11: Conversão dos produtos insaturados a saturados.

Apenas com a curva da melhor da reação (condição 1B) não é possível concluir qual o mecanismo da reação (Eley-Rideal ou Langmuir–Hinshelwood). Para isso foi necessário escolher mais duas condições com o mesmo catalisador e através da comparação das constantes cinéticas das 3 reações chegar a uma conclusão. As condições escolhidas foram as 2 reações com mais baixo índice de iodo: a condição 2B e a condição 5B, que alcançaram os índices de iodo 12 e 0, respectivamente, como mostrado na Tabela 4.8. As conversões foram calculadas sempre da mesma forma, isto é, a partir dos picos da metila padrão interno (ácido propanóico) e dos picos dos carbonos vinílicos (-HC=CH-). O resultado é mostrado da Tabela 4.12.

Tempo	Conversão 2B	Conversão 5B
(min)	(%)	(%)
30	4,66	6,36
60	13,22	20,33
90	25,45	32,25
120	36,03	50,13
150	40,63	79,36
180	42,55	90,50

Tabela 4.12: Conversão dos produtos insaturados à saturados das condições 2B e 5B.

JUNG & HA (1999) estudaram a hidrogenação seletiva do óleo de soja, definindo que primeiro a hidrogenação de linoléico produz um dieno conjugado, seguido pela formação de isômeros posicionais e geométricos do ácido oléico e, finalmente o esteárico.

A formação de dienos conjugados também foi identificada neste processo. No espectro do produto após 60 min (Figura 4.18), é possível observar picos característicos na região entre 5,5-6,05 ppm (multipletos), inexistentes no espectro do óleo de mamona e do produto final. Os picos referentes aos dienos apareceram em todas as condições estudadas.

A Figura 4.18 fornece o espectro de <sup>1</sup>H-RMN de uma mesma amostra em todas as etapas que o óleo de mamona passou, mostrando que a observação de JUNG & HA (1999) também foi constatada nesse estudo:

- a) 30 min de reação Espectro característico do óleo de mamona (sinais característicos dos hidrogênios do glicerol no triglicerídeo  $\delta$ =4,0-4,5ppm
- b) 60-120 min de reação- Desaparecimento dos sinais dos hidrogênios do glicerol e aparecimento de sinais característicos de dienos conjugados ( $\delta$ =5,8-6,0ppm) e insaturações terminais ( $\delta$ =4,9-5,1ppm).
- c) 150 min de reação- Diminuição dos sinais dos dienos conjugados e hidrogenios olefinicos ( $\delta$ =5,0-5,5ppm)
- d) Desaparecimento dos hidrogênios olefínicos, indicando completa hidrogenação.



Figura 4.18: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H da região dos dienos conjugados em diferentes tempos de reação.

• Determinação das constantes cinéticas.

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

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \Longrightarrow \mathbf{R} + \mathbf{S}$$

Onde A, B, R e S correspondem, respectivamente, ao óleo de mamona, à água, ao ácido graxo e ao glicerol.

Seis modelos cinéticos foram obtidos a partir da Equação a seguir, estes modelos foram:

• Modelo 1: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: Eley Rideal, etapa controladora: reação química.

• Modelo 2: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: Eley Rideal, etapa controladora: adsorção dos reagentes.

• Modelo 3: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: Eley Rideal, etapa controladora: dessorção dos produtos.

• Modelo 4: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: LHHW, etapa controladora: reação química.

 Modelo 5: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: LHHW, etapa controladora: adsorção dos reagentes.  Modelo 6: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: LHHW, etapa controladora: dessorção dos produtos.

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

Substituição na Equação anterior dos termos cinético, potencial e de adsorção obtida das tabelas do capitulo de Metodologia, segundo as condições assumidas em cada modelo.

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

$$(dX_{A}/dt) = \frac{K_{1} + k_{2}X_{A} + k_{3}X_{A}^{2}}{K_{4} + k_{5}X_{A} + k_{6}X_{A}^{2}}$$
Equação 4.1

Nesta Equação,  $\mathbf{k_1}$ ,  $\mathbf{k_2}$ ,  $\mathbf{k_3}$ ,  $\mathbf{k_4}$ ,  $\mathbf{k_5}$  e  $\mathbf{k_6}$  são funções da constante de equilíbrio, das constantes de reação de cada componente e das concentrações iniciais de A e B ( $C_{Ao}$  e  $C_{Bo}$ ). A Equação 4.1 foi obtida matematicamente para todos os modelos assumidos, variando apenas as constantes  $\mathbf{k_1}$  até  $\mathbf{k_6}$ , como se mostra na Tabela 4.13

**Tabela 4.13**. -Equações das constantes  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  e  $k_6$  para cada modelo assumido.

Etapa controladora	Mecanismo de Eley Rideal	Mecanismo LHHW		
Reação Química	Modelo 1:	Modelo 4:		
	$k_1 = k K_B C_{Bo}$	$k_1 = k_B K_A K_B C_{Bo}$		
	$k_2 = - k K_B (C_{Ao} + C_{Bo})$	$k_2 = - k K_A K_B (C_{Ao} + C_{Bo})$		
	$k_3 = k K_B C_{Ao} (1-1/K)$	$k_3 = k K_A K_B C_{Ao} (1-1/K)$		
	$k_4 = (1 + K_B C_{Bo})^2$	$k_4 = (1 + K_A C_{Ao} + K_B C_{Bo})^2$		
	$ k_5 = 2C_{Ao} (1+K_BC_{Bo}) (K_R+K_S-K_B) $	$\begin{aligned} \mathbf{k}_5 &= 2\mathbf{C}_{\mathrm{Ao}} \left(1 + \mathbf{K}_{\mathrm{A}}\mathbf{C}_{\mathrm{Ao}} + \mathbf{K}_{\mathrm{B}}\mathbf{C}_{\mathrm{Bo}}\right) \left(\mathbf{K}_{\mathrm{R}} + \mathbf{K}_{\mathrm{S}} - \mathbf{K}_{\mathrm{A}} - \mathbf{K}_{\mathrm{B}}\right) \end{aligned}$		
	$k_6 = C_{Ao}^2 (K_R + K_S - K_B)^2$	$k_6 = C_{Ao}^2 (K_R + K_S + K_A + K_B)^2$		

Adsorção de B	Modelo 2:	Modelo 5:
	$k_1 = k_B K C_{Bo}$	$k_1 = k_B K C_{Bo}$
	$k_2 = -k_B (C_{Ao} + C_{Bo})$	$k_2 = -k_B K (C_{Ao} + C_{Bo})$
	$k_3 = k_B C_{Ao} (K-1)$	$k_3 = k_B C_{Ao} (K-1)$
	$k_4 = K$	$k_4 = K C_{Ao} (1 + K_A C_{Ao})$
	$k_5 = K(K_RC_{Ao} + K_SC_{Ao} - 1)$	$k_5 = KC_{Ao} (K_R C_{Ao} + K_S C_{Ao} - K - 2K_A C_{Ao})$
	$k_6 = C_{Ao}(K_B - KK_R - KK_S)$	$k_6 = C_{Ao}^2 \left( K_B + KK_A - KK_R - KK_S \right)$

Dessorção de S	Modelo 3:	Modelo 6:
	$k_1 = k_S K C_{Bo}$	$k_1 = k_S K C_{Bo}$
	$\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_{\mathrm{S}} \left( \mathbf{C}_{\mathrm{Ao}} + \mathbf{C}_{\mathrm{Bo}} \right)$	$k_2 = -k_S K (C_{Ao} + C_{Bo})$
	$k_3 = k_S C_{Ao} (K-1)$	$k_3 = k_S C_{Ao} (K-1)$
	$k_4 = K K_S C_{Bo}$	$k_4 = K K_S C_{Ao} C_{Bo}$
	$  k_5 = 1 + K_B C_{Bo} - K K_S (C_{Ao} + C_{Bo}) $	$K_{5} = C_{Ao} (1 + K_{A}C_{Ao} + K_{B}C_{Bo} - KK_{S} (C_{Ao} + C_{Bo}))$
	$k_6 = C_{Ao} (KK_S - K_B)$	$k_6 = C_{Ao}^2 (K_R KK_S - K_A - K_B)$

\*Para reação com óleo de mamona  $C_{Ao} = 0,51$  e  $C_{Bo} = 24,4$ 

Para determinar as constantes cinéticas, a Equação 4.1 foi rearranjada da seguinte forma:

$$(dX_{A}/dt) = \frac{K_{4} + k_{5}X_{A} + k_{6}X_{A}^{2}}{K_{1} + k_{2}X_{A} + k_{3}X_{A}^{2}}$$
Equação 4.2

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

$$t = \frac{2 k_{6} k_{1}}{k_{3}} X_{A} + \frac{k_{5} - k_{6} k_{2} / k_{3}}{2 k_{3}} * \log (k_{1} + k_{2}X_{A} + k_{3}X_{A}^{2}) + \sqrt{4k_{1}k_{3} - k_{2}k_{5}/k_{3} + k_{2}^{2}k_{6}/k_{3}^{2}} * \arctan \left(\frac{k_{2} + 2k_{3}X_{A}}{\sqrt{4k_{1}k_{3} - k_{2}^{2}}}\right)$$

Substituindo as expressões das constates  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  e  $k_6$  (Tabela 4.12) na Equação 4.3 foram obtidas as seis equações cinéticas. Mediante estas equações cinéticas e os resultados experimentais de t vs  $X_A$ , utilizando o módulo de regressão não-linear (Advanced Model - *Nonlinear Estimation*) do software *STATISTICA Advanced* + *Quality Control 13.0*, foram determinadas as constantes cinéticas de cada modelo. As constantes de velocidade k são apresentadas nas Tabelas 4.14, 4.15 e 4.16 para as reações 1B, 2B e 5B respectivamente.

È necessário ressaltar que para a análise de adequabilidade dos modelos avaliados foi considerado, primeiramente, o realismo físico dos parâmetros estimados pela regressão nãolinear. Isto implica dizer que modelos nos quais foram obtidos valores negativos para os parâmetros k, k<sub>B</sub>, k<sub>R</sub>, K<sub>A</sub>, K<sub>B</sub>, K<sub>C</sub> e K<sub>D</sub> são descartados, a menos que o próprio modelo considerasse insignificante o parâmetro negativo. A partir desta designação, algorítmos de convergência disponíveis no software *Statistica 12* foram testados para um mesmo modelo, dos quais o Simplex and Quasi-Newton (SQN), Hooke-Jeeves and Pattern moves (HJPM) e Hooke-Jeeves and Quasi-Newton (HJQN) foram os que melhor conseguiram minimizar os valores de Loss Function (LF), que é a diferença ao quadrado entre os valores do tempo de reação experimental e os calculados. Esta propriedade estatística possibilita o programa buscar valores para os parâmetros a serem estimados até encontrar os melhores valores para os mesmos, ou seja, os que apresentam menor mínimo quadrado (LF).

		LHHW		Eley Rideal	
Metodo	Etapa controladora	k	$R^{2}(\%)$	k	$\mathbf{R}^2$ (%)
SQN	Reação Química (k =k)	1,924	98,75	9,329	98,75
	Adsorção do reagente (k=kb)	0,345	98,75	0,228	98,75
	Dessorção do produto (k=kr)	0,487	98,75	0,345	98,75
HJPM	Reação Química (k =k)	0,304	98,75	43,802	98,75
	Adsorção do reagente (k=kb)	0,193	98,75	0,689	98,75
	Dessorção do produto (k=kr)	0,260	98,75	0,193	98,75

**Tabela 4.14**: Resultados do estudo cinético da Reação 1B. Constante de velocidade k, mol/gcat min
HJQN	Reação Quím	0,364	98,75	9,075	98,75	
	Adsorção (k=kb)	do reagente	0,594	98,75	0,126	98,75
	Dessorção (k=kr)	do produto	0,966	98,75	0,594	98,75
RPS	Reação Quím	iica (k =k)	16,738	97,81	0,329	97,81
	Adsorção (k=kb)	do reagente	0,189	97,81	0,241	97,81
	Dessorção (k=kr)	do produto	0,307	97,81	0,189	97,81

Simplex and Quase-Newton - SQN Hooke-Jeeves and Pattern moves - HJPM

Hooke-Jeeves and Quase-Newton - HJQN Rosenbrock patter search - RPS

Mediante os Gráficos 4.1 e 4.2 que mostram os resultados obtidos na Tabela 4.14, pode-se relacionar os resultados cinéticos obtidos para cada modelo estatístico.



Gráfico 4.1. Constantes cineticas da reação 1B modelada pelo mecanismo de Eley Rideal aplicando os diferentes metodos de ajuste



**Gráfico 4.2**.Constantes cineticas da reação 1B modelada pelo mecanismo de LHHW aplicando os diferentes modelos de ajuste.

**Tabela 4.15-** Resultados do estudo cinético da Reação 2B. Constante de velocidade k, mol/ gcat min.

Método	Etana controladora	LHH	W	Eley Rideal	
meiouo		k	$R^{2}(\%)$	k	$R^{2}(\%)$
SQN	Reação Química (k =k)	0,150309	98,58	0,154267	98,58
	Adsorção do reagente (k=kb)	0,5408	98,58	0,0054	98,58
	Dessorção do produto (k=kr)	0,598043	98,58	0,5408223	98,58
HJPM	Reação Química (k =k)	50,94	97,24	1,432004	97,24
	Adsorção do reagente (k=kb)	96,9885	97,24	0,0145	97,24
	Dessorção do produto (k=kr)	2371,499	97,24	0,09794	97,24

HJQN	Reação Química (k =k)	50,94	97,24	1,432004	97,24
	Adsorção do reagente (k=kb)	96,9885	97,24	0,0145	97,24
	Dessorção do produto (k=kr)	2371,499	97,24	0,09794	97,24
RPS	Reação Química (k =k)	1,035698	98,1	1,882405	98,1
	Adsorção do reagente (k=kb)	0,05985855	98,1	0,0276	98,1
	Dessorção do produto (k=kr)	1,832442	98,1	0,1273434	98,1

Simplex and Quase-Newton - SQN Hooke-Jeeves and Pattern moves - HJPM

Hooke-Jeeves and Quase-Newton - HJQN Rosenbrock patter search - RPS

Mediante os Gráficos 4.3 e 4.4, que mostram os resultados obtidos na Tabela 4.16, pode-se relacionar os resultados cinéticos obtidos para cada modelo estatístico.



Gráfico 4.3.Constantes cineticas da reação 2B modelada pelo mecanismo de Eley Rideal aplicando os diferentes modelos de ajuste.





Método	Etapa controladora	LHHW		Eley Rideal	
meiouo		k	$R^{2}(\%)$	k	$R^{2}(\%)$
SQN	Reação Química (k =k)	1,605769	98,58	0,656664	98,58
	Adsorção do reagente (k=kb)	0,0837	98,58	0,019374	98,58
	Dessorção do produto (k=kr)	1,311271	98,58	0,0837317	98,58
HJPM	Reação Química (k =k)	1,41741	97,24	0,694358	97,24
	Adsorção do reagente (k=kb)	0,1475	97,24	0,0323	97,24
	Dessorção do produto (k=kr)	1,338296	97,24	0,147491	97,24
HJQN	Reação Química (k =k)	1,566475	97,24	0,6322	97,24
	Adsorção do reagente (k=kb)	0,0842	97,24	0,0205	97,24
	Dessorção do produto (k=kr)	1,19671	97,24	0,0841924	97,24
RPS	Reação Química (k =k)	2,257175	98,1	0,935122	98,1
	Adsorção do reagente (k=kb)	0,1533	98,1	0,0700	98,1
	Dessorção do produto (k=kr)	1,050601	98,1	0,1532609	98,1

**Tabela 4.16-** Resultados do estudo cinético da Reação 5B. Constante de velocidade k, mol/ gcat min

Simplex and Quase-Newton – SQN; Hooke-Jeeves and Pattern moves – HJPM; Hooke-Jeeves and Quase-Newton – HJQN; Rosenbrock patter search - RPS

Mediante os Gráficos 4.5 e 4.6, que mostram os resultados obtidos na Tabela 4.17, pode-se relacionar os resultados cinéticos obtidos para cada modelo estatístico.



Gráfico 4.5.Constantes cineticas da reação 5B modelada pelo mecanismo de Eley Rideal aplicando os diferentes modelos de ajuste.





Os resultados anteriores mostraram como as condições operacionais utilizadas nas reações 1B, 2B e 5B (Tabela 4.17 e 4.18) definem a etapa controladora e influenciam na velocidade de reação.

Um aumento da constante cinética k indica maior velocidade de reação e conseqüentemente maior conversão no tempo de reação. Os gráficos 4.1, 4.2, 4.5 e 4.6 referentes às reações 1B e 5B, os quais foram realizados utilizando a mesma quantidade de catalisador e teor de níquel, possuem resultados similares. A aplicação da maioria dos modelos de ajuste demostraram que a etapa de <u>Reação Química</u> ocorre rapidamente, e que é a <u>Adsorção</u> a etapa controladora. Este efeito ocorre tanto para a reação ocorrendo na superfície (LHHW) como na fase líquida (ER).

Este resultado é lógico e se deve principalmente à composição química do óleo de mamona, a qual possui triacilgliceróis com cerca de 90% de ácido graxo ricinoleico. A hidroxila (OH) presente na cadeia carbônica do ácido ricinoleico (C18:1,12-OH) do óleo de mamona lhe confere propriedades diferentes ao restantes dos óleos que comumente se utilizam na produção de biodiesel.

A hidroxila presente na molécula influência na formação de pontes de hidrogênio intra e intermolecular (Figura 1) imprimindo elevada viscosidade ao óleo de mamona, significativamente maior que qualquer outro óleo vegetal na natureza.

A presença da hidroxila e a formação de ligação de hidrogênio, além da carbonila (COOH) e da insaturação do carbono 9 (C=C), levam a estruturas moleculares de maior tamanho e de difícil movimentação durante as etapas de adsorção e dessorção.Principalmente na etapa de adsorção onde se adsorve o triglicerídeo que é composto por 3 radicais de ácidos graxos.

Resultados similares foram obtidos na reação 2B, sendo proposto que a reação ocorra na fase liquida (mecanismo de Eley Rideal)

Os resultados obtidos com a análise cinética da reação 2B, diferente dos demais, assume que ocorre o mecanismo de LHHW (Gráfico 4.6). A reação 2B utiliza a mesma concentração de catalisador que as reações 1B e 5B, porem o teor de níquel no catalisador diminui de 25% para 15%. Observa-se no Gráfico 4.6, que a etapa de Reação Química passa a ter uma função importante na velocidade de reação. Neste caso, os quatro modelos mostraram que a Reação Química é a etapa controladora.

Neste sentido, podemos dizer, segundo os resultados analisados, que possivelmente o conteúdo de níquel é um parâmetro significativo no estudo cinético e a temperatura, já que os resultados das amostras 1B a 250°C e 5B a 280°C foram similares.

Desta forma, podemos considerar que para as reações 1B e 5 B a etapa controladora é a Absorção. Para a reação 2B existem duas possibilidades: i) se ocorre mediante o mecanismo de Eley Rideal a etapa controladora também é a Absorção, ii) se ocorre mediante o mecanismo de LHHW a Reação Química é a controladora.

Para definir o mecanismo de reação, foram realizadas correlações entre os resultados cinético e as conversões finais de cada reação (t= 180min). Na Tabela 4.17 e no gráfico 4.7

são apresentados as correlações supondo que as reações acontecem mediante o mecanismo de Eley Rideal e na Tabela 4.18 e no gráfico 8, as correlações supondo LHHW.

Reação	SQN	HJPM	HJQN	RPS	Conversão (t=180min)	Etapa Controladora
1 <b>B</b>	0,23	0,69	0,13	0,24	100	Adsorção
2B	0,01	0,01	0,01	0,03	42,5	Adsorção
5B	0,02	0,03	0,02	0,07	90,5	Adsorção

**Tabela 4.17.** Correlação entre as constantes cinéticas k e a conversão das reações 1B, 2B e 5B supondo que ocorre o mecanismo Eley Rideal.



**Gráfico 4.7.**Correlação entre as constantes cinéticas k e a conversão das reações 1B, 2B e 5B supondo que ocorre o mecanismo Eley Rideal.

<b>Tabela 4.18</b> .	Correlação entre	e as constante	s cinéticas	k e a con	versão das	reações 1	B, 2B e	5B
supondo que	ocorre o mecani	smo LHHW.						

	Constantes Cinéticas (k)				Conversão	Etapa	
Reação	SQN	HJPM	HJQN	RPS	(t=180min)	Controladora	
1B	0,34	0,19	0,59	0,19	100	Adsorção (k=kb)	
<b>2</b> B	0,15	97,0	97,0	0,06	42,55	Reação (k=k)	
5B	0,08	0,15	0,08	0,15	90,5	Adsorção (k=kb)	



**Gráfico 4.8.** Correlação entre as constantes cinéticas k e a conversão das reações 1B, 2B e 5B supondo que ocorre o mecanismo LHHW.

Mediante os gráficos 4.7 e 4.8 que mostram os resultados obtidos nas tabelas 4.16 e 4.17, pode-se relacionar os resultados cinéticos com os experimentais. Um aumento da constante cinética *k* indica maior velocidade de reação e consequentemente maior conversão no tempo de reação de 180 minutos. Ao analisar estes resultados do gráfico 4.7, pode-se observar que existe uma tendência similar entre o comportamento cinético e experimental das reações 1B, 2B e 5B. A máxima conversão ocorre na reação 1 B (100%), e também possui as maiores constantes cinética para todos os modelos estatísticos ( $k_{SQN} = 0,23$ ;  $k_{HJPM} = 0,69$ ;  $k_{HJQN} = 0,13$ ;  $k_{RPS} = 0,24$ ). De forma similar, a menor conversão ocorre na reação 2B (42,5%) e as menores constantes cinéticas estatísticos ( $k_{SQN} = 0,01$ ;  $k_{HJQN} =$ 

Esta similaridade não se observa no Gráfico 4.8, o que pode significar a possibilidade de que a reação não ocorre na superfície. Analisando estes resultados podemos dizer que a reação de hidrólise do óleo de mamona utilizando catalisadores de níquel suportado em Cério e Alumina ocorre mediante o mecanismo de Eley Rideal sendo a Absorção a etapa controladora. No entanto, os resultados avaliados neste item sugerem que para estabelecer um modelo numérico, seria necessário analisar estes resultados com uma maior quantidade de condições experimentais.

#### e) Reutilização do catalisador/Deposição de Carbono

Observamos nas Figuras 4.19 e 4.20 que a partir da segunda reutilização não é mais possível reutilizar o catalisador,pois o espectro apresentou não só picos na região dos carbonos olefínicos (5-5,5ppm) como também na região dos hidrogênios do glicerol (3,7-4 ppm). Se existe a presença de glicerol, significa que a conversão a hidrogênio não foi satisfatória, logo não houve a hidrogenação.



Figura 4.19: Espectro do produto formado usando o catalisador reutilizado pela 1° vez



Figura 4.20: Espectro do produto formado usando o catalisador reutilizado pela 2° vez.

f) Produção de estearato de sódio

O estearato e oleato de sódio têm a maior importância industrial, principalmente na indústria farmacêutica, cosmética e como agente emulsificante. Por isso, o óleo de soja e o hidróxido de sódio, foram escolhidos como reagentes, para reproduzir a melhor condição dos testes analíticos obtidos com o óleo de mamona. Com isso, pode-se demonstrar que também é possível utilizar o processo de hidrogenação proposto para óleos vegetais poli-insaturados. A Figura 4.21 mostra o espectro de RMN de <sup>1</sup>H do estearato de sódio.



Figura 4.21: Espectro do estearato de sódio produzido sob as condições 1B.

Foram observados os seguintes picos:

- 2,46 ppm: CH<sub>2</sub> adjacentes a carbonila do éster
- 2,38 ppm: CH<sub>2</sub> adjacente a carbonila do padrão interno (ácido propanóico)
- 2,04ppm: CH<sub>2</sub> adjacente a carbonila do solvente (ácido acético)
- 1,65 ppm: CH<sub>2</sub> do C3.
- 1,3-1,4 ppm: CH<sub>2</sub> do C4-C17;
- 1,12ppm: CH<sub>3</sub> (metila terminal do padrão interno,ácido propanoico)
- 0,88 ppm: CH<sub>3</sub> (C18 metila terminal).

# 4.4.5- Análise de <sup>13</sup>C RMN no produto final

Na análise específica do produto final por RMN <sup>13</sup>C (Figura 4.22), quatro regiões bem distintas no espectro podem ser descritas:

177-181ppm região dos carbonos dos grupos carboxilas; 150-100 ppm, região dos carbonos olefínicos; 61-70 ppm, região dos carbonos ligados ao oxigênio [C1 e C2]; e 15-50 ppm, corresponde aos carbonos alifáticos saturados. A ausência de picos na região entre 150-100 ppm, característicos dos carbonos olefínicos confirmar a ausência de carbonos insaturados.

A hidrólise pode ser comprovada pelo desaparecimento de picos na faixa dos carbonos oxigenados, correspondentes ao glicerol (61-70 ppm).

O pico mais intenso apresentado na região  $\delta$ =177 ppm é referente a carbonila do solvente (ácido acético deuterado), há mais 2 picos referentes a carbonilas : o primeiro é

referente a do ácido propanóico (180 ppm) adicionado em todas as amostras para quantificação na análise de H-RMN e o segundo refere-se a carbonila do éster do produto final (179) ppm. A carbonila da cetona costuma aparecer entre 205 e 220 ppm, como não foi possível repetir a análise por falta de solvente deuterado, a confirmação da formação da cetona ficou apenas por conta dos resultados de <sup>1</sup>H RMN e Infravermelho. As metilas terminais encontram-se na faixa entre 8-35 ppm. A metila do ácido propiônico e do ácido acético deuterado aparece nas regiões 8 e 21 ppm, respectivamente.

Através dessa análise, pela contagem do número dos picos e comparando com o número de carbono da cadeia carbônica do óleo de mamona, foi possível observar que não houve polimerização ou craqueamento da cadeia pela ação da alta temperatura de reação.



Figura 4.22- Espectro <sup>13</sup>C RMN do produto final

## 4.5-Análise Térmica

### 4.5.1-Análise termogravimétrica (TGA) da matéria prima e produto final

A Figura 4.23 mostra a curva de TGA do óleo de mamona, usado como matéria-prima nos testes catalíticos. Na análise dos eventos térmicos ocorridos, observa-se um comportamento estável do óleo até em torno de 250 °C. O processo de decomposição térmica, segundo a curva TGA, ocorreu em um único estágio, iniciando-se em 250 °C, passando por um máximo de degradação (390 °C) e, finalizando em torno de 480 °C, a qual se refere à decomposição e carbonização do material.

A Figura 4.23 mostra a curva da análise termogravimétrica do óleo de mamona, comparada a curva do produto final (12-hidroxi estearato de lítio). A curva do12-hidroxi

estearato de lítio mostrou uma perda de 1,5% em massa em torno de 100°C, que provavelmente está relacionada a água do processo que ficou retida no produto. Após essa perda ocorre um novo evento de degradação iniciando a 265°C.



Figura 4.23: Curva TGA do produto final (a) e da matéria prima (b).

Essa análise de avaliação da degradação da matéria-prima e do produto final é essencial e foi um dos parâmetros de escolha da melhor condição reacional. No teste catalítico foi mostrado que em duas condições alcançou-se o valor nulo do índice de iodo, isto é, saturação completa da cadeia carbônica: nas condições 1B e 5B, cujas temperaturas foram 250°C e 280 °C, respectivamente. Através da análise termogravimétrica, notamos que a melhor condição é a 1B não só pela economia energética, mas também pelo fato do produto iniciar uma degradação acentuada a 265 °C.

#### 4.5.2- Análise Térmica Diferencial (DTA)

A fim de observar se as transições endotérmicas e exotérmicas reportadas na literatura para o 12-hidroxiestearato de lítio coincidem com as transições observadas no produto sintetizado, foi realizada Análise Térmica Diferencial(DTA).

BARBOOTI e AL-SAMMERRAI (1984) estudaram o comportamento térmico do 12hidroxiestearato de lítio e concluiram que esse composto desidrata lentamente entre 110 e 170°C em ambos os ambientes (inerte e oxidante) e perde cerca de 1,5% do seu peso. O processo é ligeiramente endotérmico. A desidratação é sucedida por derretimento lento na faixa de 170-218°C. A decomposição térmica ocorre em três etapas exotérmicas que se sobrepõem parcialmente sob atmosfera ambiente, em torno de 244-397°C, 397-450°C e 450-550°C. As etapas envolvem perdas de peso de 15,6, 21,3 e 49,9 %, respectivamente. Sob atmosfera de nitrogênio, a degradação segue um percurso idêntico, mas os três passos são segmentados e aparecem como vários passos mais lentos do que os registrados no ar. O último passo em especial sofre uma descontinuidade em 552°C demonstrando a formação de oxalato de lítio antes da decomposição do carbonato final (556-612°C). O produto final apresentou dois eventos endotérmicos, um em 75°C e outro em 100°C, ambos atribuídos a evaporação da água. As três etapas de degradação também podem ser observadas na Figura 4.24. Um evento exotérmico foi observado em torno de 217°C, outro em 340°C e uma descontinuidade próxima a 500°C. A diferença de faixa de temperatura encontrado neste trabalho e no de BARBOOTI e AL-SAMMERRAI (1984) pode ser devido a presença de 12- cetoestarato de lítio identificado na análise de infravermelho.

Não é descartada a hipótese desses picos endotérmicos serem devido a volatilização de subprodutos provenientes da reforma do glicerol, que ainda estejam misturados ao produto final, ou ainda polimorfismo na estrutura cristalina do éster graxo formado. VOLD et al. (1976) estudaram as transições cristalinas do palmitato de lítio, encontrando eventos endotérmicos em torno de 100°C devido a mudanças,completamente reversíveis, de arranjos cristalinos.



Figura 4.24: Curva DTA do produto final.

## 4.5.3-Análise termogravimétrica (TGA) do catalisador

Com o objetivo de avaliar a possível formação de coque no catalisador que apresentou o melhor resultado de índice de iodo (25Ni/CeAl) e o catalisador que apresentou o pior resultado (25Ni/Al) durante o teste catalítico, foram obtidos os perfis de TGA em atmosferas de O<sub>2</sub>. Os testes foram realizados para as amostra virgens, denominada "fresca" e a amostra após 180 minutos de reação, denominada "envelhecida". As amostras de catalisadores após a reação sofreram um tratamento para remoção do produto final da superfície do catalisador. Para isso, foram deixadas em agitação por 12 h em ácido acético (solvente que solubiliza a amostra) e posteriormente essa mistura foi filtrada e os catalisadores foram secos em estufa a 100°C por 12 h.

Os perfis de TGA para as amostras "fresca" e "envelhecida" dos catalisadores 15Ni/CeAl e 25Ni/CeAl, em atmosfera de  $O_2/N_2$ , são apresentados na Figura 4.25. Podemos observar que a diferença de perda de massa do catalisador "fresco" para o catalisador

"envelhecido" foi pequena (cerca de 1%). Esta perda de massa pode estar associada a compostos adsorvidos na superfície desses catalisadores.



**Figura 4.25:** Perfis de TGA dos catalisadores (a) 15Ni/CeAl e (b) 25Ni/CeAl em atmosfera de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> antes da reação (fresco) e após 180 minutos de reação (envelhecido).

Diante dos resultados apresentados na Figura 4.26 (a) e (b), podemos sugerir que a ausência do elemento cério como promotor favoreceu o depósito de coque na superfície do catalisador. Esse depósito foi sugerido pela diferença de perda de massa da amostra fresca e envelhecida de 7% para o catalisador 15 Ni/Al e de 3% para o catalisador 25Ni/Al.



**Figura 4.26:** Perfis de TGA dos catalisadores (a) 15 Ni/Al e (b) 25Ni/Al em atmosfera de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> antes da reação (fresco) e após 180 minutos de reação (envelhecido).

A literatura atribui a menor formação de coque em amostras contendo cério à capacidade que o  $CeO_2$  tem em estocar e transferir oxigênio e como resultado promover a gaseificação do coque depositado. NAVARRO (2010) comparou catalisadores Ni/AlCe, com diferentes teores de cério (5,10 e 20%), e observou que o incremento da quantidade de cério diminui a deposição de espécies carbonáceas no catalisador durante a reforma a vapor do glicerol.

## 4.6- Análise de Infravermelho

As Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 mostram os espectros de absorção no Infravermelho do óleo de mamona, do ácido 12-hidroxiesteárico (comercial) para facilitar a comparação e do produto final, respectivamente. O ácido foi doado pelo laboratório de Graxas e Lubrificantes do Centro de Pesquisa da Petrobrás.

Algumas bandas ou ausências de bandas são importantes para a conclusão dos resultados desse trabalho. São elas:

- A principal banda de absorção do óleo de mamona está em torno de 3200 a 3400 cm<sup>-1</sup>, onde se encontra a banda forte de estiramento da ligação O-H do álcool.
- Os espectros IV dos ácidos carboxílicos alifáticos mostram uma intensa absorção do grupo carbonila a 1700 cm<sup>-1</sup> e uma ampla região de vibração de tensão da ligação O-H, que se estende entre 3600 e 2500 cm<sup>-1</sup> devido às ligações por pontes de hidrogênio. Esta banda larga de absorção é característica dos ácidos carboxílicos.
- No espectro do produto final, foi confirmada a saponificação, através da banda de absorção do íon carboxilato (éster metálico de lítio) em torno de 1550 cm<sup>-1</sup>. A presença da banda de absorção em torno de 1710 cm<sup>-1</sup> somada a ausência da banda de absorção em torno de 3200 a 3400cm<sup>-1</sup> da ligação O-H do álcool, confirma a formação do composto cetoesteárico estudado na hidrogenação por transferência de prótons de SCHNEIDER (2002) discutido no item 2.5. Contudo, não se pode afirmar que não há ligação C-OH no produto final, pois no espectro deste, surge a banda em torno de 1290 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento axial de C-O-H.



Figura 4.27: Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo de mamona



Figura 4.28: Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 12-hidroxiesteárico (comercial).



Figura 4.29: Espectro de absorção na região do infravermelho produto final 12-cetoestearato de lítio.

SALES (2008) estudou os espectros de absorção na região do infravermelho dos sais de lítio, sódio e potássio do ácido palmítico (Lipal, Napal e Kpal). Os espectros apresentaram as bandas características de estiramento axial de C-H em 2915, 2928 e 2922 cm<sup>-1</sup>, estiramento axial de C=O em torno de 1573, 1550 e 1414 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. O Lipal apresenta bandas de deformação angular simétrica de CH<sub>2</sub> em 1556, 1450 e 1397 cm<sup>-1</sup> e, por fim, deformação angular assimétrica em 730 cm<sup>-1</sup>. O Napal apresenta deformação angular de CH<sub>2</sub> simétrico, em 1438 cm<sup>-1</sup>, e outro assimétrico em 722 cm<sup>-1</sup>, enquanto o Kpal, em 1414 cm<sup>-1</sup> a deformação angular simétrica de CH<sub>2</sub> e, em 716 cm<sup>-1</sup> a deformação angular assimétrica de CH<sub>2</sub>. Como conseqüência da formação dos sais, observou-se um deslocamento da banda da carbonila para menor número de onda em todos os casos.

### 4.7- Aplicação do Produto Final

#### 4.7.1- Análise termogravimétria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A graxa produzida usando o produto comercial (graxa comercial) foi analisada através de análise termogravimétrica (Figura 4.30) e de calorimetria diferencial de varredura (Figura 4.31) e comparada à graxa produzida a partir do 12-hidroxiestearato de lítio sintetizado nesta tese (graxa produzida). Observa-se que ambas as graxas apresentam eventos similares. Contudo, para afirmar que a qualidade da graxa produzida na tese é a mesma da graxa comercial faz-se necessário outros ensaios.



Figura 4.30: Comparação da curva TGA de uma graxa produzida com o produto final e uma comercial.



Figura 4.31: Comparação da curva DTA de uma graxa produzida com o produto final e uma comercial.

Gomes (2014), analisou a graxa comercial a base de lítio e observou uma perda de massa na temperatura de 230 °C; de maneira tal que a lubrificação não é afetada visto que a mesma é superior ao ponto de gota da graxa de lítio (PG 200°C). Já a graxa comercial a base de cálcio, apresentou uma pequena perda de massa na temperatura de 90 °C, a qual pode ser atribuída à perda de água. O autor também destacou que ambas as graxas comerciais avaliadas apresentam perdas de massa relevante somente a partir de 230 °C com término em 400 °C, não comprometendo a lubrificação, pois as graxas devem trabalhar em uma faixa máxima de 20% abaixo do ponto de gota, para que assim a lubrificação não seja afetada.

### 4.7.2- Teste de penetração trabalhada (60 ciclos)

Consistência é uma medida de qualidade de graxas lubrificantes. O aparelho de ensaio para medir a consistência de uma graxa é o penômetro. Para medir a consistência usa-se um cone, um copo com o material a ser analisado e uma escala em 1/10 mm. O ensaio é feito com 25°C e mede-se quantos mm o cone penetra na massa.

Em geral a penetração é feita em repouso, porém para verificar se a graxa é estável ao trabalho (amassamento), existe o ensaio com 60 ou 100.000 ciclos. Caso o material abaixe muito sua consistência nestes ciclos de amassamento é um indicador que o sabão ou espessante não resistem ao trabalho.

A consistência é indicada conforme tabela NLGI (National Lubricating Grease Institute). A classificação mais simples de consistência de graxa lubrificante é dividida em 9 classes e medida como penetração trabalhada (60 ciclos) como no exemplo da Tabela 4.19.

Consistência das graxas						
Classe de Consistência	Penetração Trabalhada (1/10 mm)					
00	400-430					
0	355-385					
1	310-340					
2	265-295					
3	235-255					

Tabela 4.19: Classificação de consistência de graxas segundo a NLGI.

A penetração trabalhada a 60 vezes da graxa obtida através do produto final ficou em 430 mm/10, portanto de consistência 00. As graxas menos consistentes que 0 (zero) são chamadas semi-fluidas, e as mais consistentes que 6 (seis) são as graxas de bloco. A aplicação desse tipo de graxa (00) é facilitada pela elevada bombeabilidade, possuindo excelente resistência a ferrugem e oxidação, própria para o uso em ambientes úmidos. Apresenta a característica de boa aderência em superfícies metálicas. A desvantagem é que não se pode aplicá-la em sistemas onde se trabalha a altas temperaturas.

# **CAPÍTULO 5**

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

## 5.1-Conclusões

No presente trabalho foram obtidos catalisadores de níquel suportados em alumina (Ni/Al) e em alumina contendo 10% de cério como promotor (Ni/CeAl). Ambos os catalisadores foram impregnados por via úmida com teor de níquel nas quantidades calculadas para sua preparação (15% e 25%), como foi confirmado pelas análises de FRX.

A análise de DRX demonstrou que, após calcinação, os catalisadores apresentaram fases de aluminato de níquel e óxido de níquel. Os catalisadores com maior teor de níquel (25%) apresentaram maior tamanho dos cristalitos. Nos catalisadores com menor teor de níquel (15%) foi mais fácil a visualização do aluminato de níquel devido a maior interação suporte-metal. Já para os catalisadores que possuem 25% de níquel fica mais fácil a visualização da fase do NiO, devido a quantidade de níquel menos acessível. A redução do níquel e formação de níquel metálico foi confirmada pelo desaparecimento dos picos correspondentes ao NiO e o aparecimento dos picos referente as fases do Ni°. Os resultados de fisissorção de N<sub>2</sub> mostraram ainda que as amostras de catalisadores são mesoporosas (diâmetro médio do poro de 20 a 500 Å).

Em relação ao percentual de níquel reduzido, através da análise de TPR verificou-se que os catalisadores que possuíam cério apresentou um teor um pouco acima (cerca de 8%) do que os catalisadores sem promotor. Isso pode ter ocorrido pelo fato do cério conferir uma estabilidade térmica que dificulta a sinterização, deixando as fases redutíveis mais acessíveis.

Na análise morfológicas dos catalisadores concluímos que os catalisadores de Ni suportados em  $Al_2O_3$ , mostram formação de micropartículas de tamanho polidisperso em forma de esferas. Pontos brancos da imagem são atribuídos a maior concentração de níquel metálico que está impregnado de forma não homogênea.

Através da análise de índice de iodo, conclui-se que a hidrogenação alcançou uma maior conversão nas condições 1B (250 °C) e 5B (280 °C), em ambas utilizam-se 10% m/m de catalisador com teor de níquel 25% m/m, porém a condição 1B trabalha-se com uma temperatura abaixo da condição 5B e por esse motivo foi escolhida como a melhor condição e foi adotada como condição padrão para os testes de cinética e reutilização.

A adição de cério como promotor contribuiu para alcançar melhores resultados na hidrogenação. Essa melhor performance pode estar ligada ao fato dos catalisadores promovidos apresentarem uma maior atividade na produção de hidrogênio na reforma do glicerol. O  $CeO_2$  ajuda na estabilização das partículas de Ni metálico devido a forte interação entre o Ni e  $CeO_2$ . A maior disponibilidade de hidrogênio no meio acarreta em um maior grau de hidrogenação.

Através da técnica de cromatografia á gás, foram detectados a formação de dióxido de carbono, metano e hidrogênio no processo. A ausência de monóxido de carbono sugere que o

mesmo foi rapidamente consumido pela reação de shift ou metanação. O objetivo desse teste não foi quantificar o gás hidrogênio, uma vez que a proposta da tese é que ele seja gerado e consumido pelas duplas ligações da cadeia carbônica de forma simultânea. Sendo assim, foi possível concluir que houve um consumo de gás hidrogênio da primeira para terceira hora.

Em relação ao processo proposto nessa tese, conclui-se que foi possível alcançar o objetivo principal que foi a hidrogenação do éster metálico por um método que gera hidrogênio in situ através da reação de reforma do glicerol, sendo este glicerol gerado previamente na hidrólise do óleo vegetal. Como molécula modelo foi objetivada a molécula do 12-hidroxi esterarato de lítio, mas também foi comprovado que outros ésteres podem ser hidrogenados por esse processo (o estearato de sódio, por exemplo). No caso do óleo de mamona, devido a peculiaridade da hidroxila do carbono 12 no ácido ricinoleico, formou-se um grupo cetona durante a hidrogenação. A formação desse radical cetona, foi confirmada através da banda de absorção de cetonas no FTIR e pelo desaparecimento do pico em 3,5 ppm referente ao hidrogênio ligado ao carbono 12 (-HCOH-).

A confirmação das etapas propostas no processo foi obtida através de 4 técnicas "chaves", são elas : FTIR que confirma a saponificação pela presença da banda de absorção do íon carboxilato, as cromatografias (a gás e líquida) que confirmam a reforma em fase líquida pela formação de gás hidrogênio e a redução da concentração de glicerol na fase aquosa e por fim a técnica de RMN que confirma a hidrogenação pelo desaparecimento dos picos dos carbonos olefínicos.

A análise térmica foi realizada com os catalisadores frescos e envelhecidos e pode-se concluir que os catalisadores que não contêm o promotor apresentou maior deposição de carbono visualizada pela maior perda de massa (cerca de 8%) na curva TGA.

Para finalizar a tese foi feita a aplicação do produto formado, porém graxa produzida não apresentou bons resultados de consistência, talvez devido a formação do grupo cetona.

### 5.2- Sugestões para trabalhos futuros

- Usar técnica de CG-MS para detectar os compostos que estão sendo formados na reação de reforma do glicerol que não foi possível identificar no CLAE.
- Determinar a formação de subprodutos em todas as reações desenvolvidas neste trabalho para avaliar se foram formados subprodutos que não foram identificados nas reações.
- Calcular o rendimento do processo em termos de produção de hidrogênio, visando uma comparação mais efetiva da performance de cada catalisador.
- Realizar um estudo de modelagem molecular para entender a formação do ceto estearato na hidrogenação do óleo de mamona.
- Realizar um estudo de viabilidade técnica-econômica do processo hidrólise e hidrogenação simultânea segundo as condições avaliadas neste trabalho.
- Testar outras condições que otimizem a formação de 12- hidroxiestearato ao invés do 12-cetoestearato.

# **CAPÍTULO 6**

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ACKELSBERG, O. J. Fat Splitting . J. Am. Oil Chem. Soc., v. 35, n. 11, p. 635–640, 1958.

ADHIKARI, S., FERNANDO, S., HARYANTO, A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina supported metal catalysts. **Catal. Today,** v. 129, n. (3–4), p. 355–364, 2007.

ADHIKARI S., FERNANDO, S. D. HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerol: An update. **Energ. Conver. Manage.**, v. 50, n. 10, p. 2600–2604, 2009.

ADHIKARI S., FERNANDO, A. D., HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renew. Energ.**, v. 33, n. 5, p. 1097–1100, 2008.

ADHVARYU, A., SUNG, C., ERHAN, S. Z. Fatty acids and antioxidant effects on grease microstructures. **Ind. Crops Prod.**, v. 21, n. 3 p.285-289, 2005.

ALLEN, R. R. Basic program for the determination of Sl and Sln. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 60, n. 11, p. 1896 - 1897, 1983.

ALLEN, R.R, SWERN, D., **Bailey's industrial oil and fat products**. 4. ed. New York: Wiley-Interscience, 1982, v. 2, 616 p.

ALVARADO, P. V. T. Catalisadores de Níquel Derivados de Compostos do Tipo Hidrotalcita para Reforma do Glicerol em Fase Líquida, 2011. 135f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

MAIA, T. A., BELLIDO, J. D. A., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quím. Nova, v. 30 n. 2, p. 339 - 345, 2007.

BALAKOS M. W., HERNANDEZ, E. E. Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation. **Catal. Today**, v. 35, n. 4, p. 415–425, 1997

BANCO DE DESENVOLVIMENTO DE MINAS GERAIS, Aspectos de mercado para o óleo de mamona "castor oil". Belo Horizonte. 2000. 15p.

BARBOOTI, M. M., AL-SAMMERRAI, D. A. Thermoanalytical investigations on lithium stearate, lithium 12-hydroxystearate and related greases. J. Therm. Anal., v. 30, n. 3, p. 587 – 595, 1985.

BARTHOLOMEW, C. H., FARRAUTO, R. J. Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts. J. Catal., v. 45, n. 1, p. 41 – 53, 1976.

BAUMANN, H. BÜHLER, M. FOCHEM, H. HIRSINGER, F. ZOEBELEIN, H. FALBE, J. Natural Fats and Oils – Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,** v. 27, p. 41 - 62, 1988.

BECKMANN, H. J. Hydrogenation practice. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 60, n. 2, p. 282-290, 1983.

BELITZ, H. D., GROSCH, W. Química de los alimentos. 2 ed. Zaragoza: Acribia, 1997, 1087 p.

BELTRÃO, N. E. Informações sobre o Biodiesel, em especial feito com o óleo de mamona. Campina Grande: EMBRAPA-CNPA, 2003, 3 p.

BONER, C. J. **Manufacture and Application of Lubricating Greases.** California: Reithold Publishing Corporation, 1954, 977 p.

BRASIL. Resolução n. 22/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. In: \_\_\_\_ COMPÊNDIO da legislação de alimentos. São Paulo: ABIA, v.1, p. 10 - 7, 1989.

BYRD, A. J., PANT, K. K., GUPTA, R.B. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **Fuel**, v. 87, n. (13 – 14), p. 2956 – 2960, 2008.

CARDOSO, D. Introdução a Catalise Heterogênea. São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987.

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. Lubrificantes & Lubrificação Industrial. Rio de Janeiro: Interciência, 2006

CARVALHO, L.O. de. Cultura da mamoneira (Ricinus communis L.). São Paulo: CATI, FOL3650,1991,17p.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos.**2° Ed.São Paulo: Editora da UNICAMP, 2003,207p.

CHIERICE, G.O.; CLARO NETO, S. Aplicação industrial do óleo. In: AZEVEDO, D.M.P de; LIMA, E.F. (Org.) O Agronegócio da mamona no Brasil. Brasília: Embrapa Comunicação para transferência de tecnologias, (org.),p. 89- 120,2001.

COELHO, I. **Avaliação das exportações tradicionais baianas: caso de sisal e mamona**.1979. 174p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Economia) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1979.

COENEN, J.W.E. - Hydrogenation of edible oils. Journal American Oil Chemistry Soc., v.53, n.6, p.382-389,1976.

COENEN, J.W.E. - Modification of oils and fats. In: MORTON, I., RHODES, D.N., eds. - The contribution of chemistry to food supplies. London: Butterworths, p.15-54, 1974.

COLE, C.F. - On-line measurements of hydrogenation. *INFORM*, Champaign, 1993 v.4, n.4, p.432-442.

CORTRIGHT RD, DAVDA RR, DUMESIC JA. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. **Nature** v.418 p.964–966, 2002.

COURONNÉ, I. et al. Influence of Grease Composition on its Structures and its Rheological Behavior. **Tribology Series**. v.38,p.425-432, 2000

COURONNE, VERGNE, P. Rheological behavior of greases: Part II - Effect of thermal aging, correlation with physico-chemical changes, **Tribology Transactions**, v. 43, n.4, p.788-794, 2002.

CZERNIK S, FRENCH R, FEIK C, CHORNET E. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion process. **Industrial Engineering Chemistry Research.** v.41, n.17, p. 4209–4215, 2002.

D'SOUZA, V., DEMAN, J.M., DEMAN, L. Chemical and physical properties of the solid fats in commercial soft margarines. **Journal American Oil Chemistry Society**., v.69, n.12, p.1198-1205,1992.

D'SOUZA, V., DEMAN, L., DEMAN, J.M. Chemical and physical properties of the high melting glyceride fractions of commercial margarines. Journal American. Oil Chemistry Society. v.68, n.3, p.153-162,1991.

DAMYANOVA S. a, J.M.C. BUENO.Effect of  $CeO_2$  loading on the surface and catalytic behaviors of CeO2-Al2O3-supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General** . v.253 p. 135–150,2003.

DARCE, M.A.B.R. - Tecnologia da transformação. In: CÂMARA, G.M.S., GODOY, O.P., MARCOS FILHO, J., DARCE, M.A.B.R. - **Soja: produção, pré-processamento e transformação agroindustrial**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, p.53-99,1983. [Série Extensão Agroindustrial].

DASARI, M.; KIATSIMKUL, P–P.; SUTTERLIN, W. R.; et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General** v. 281, p. 225-231, Jan.2005.

DAUENHAUER PJ, SALGE JR, SCHMIDT LD. Renewable hydrogen by autothermalsteam reforming of volatile carbohydrates. **Journal of Catalysis**, v.244, p.238–47, 2006.

DAVDA RR, SHABAKER JW, HUBER GW, CORTRIGHT RD, DUMESIC JA. Aqueousphasereforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. **Applied Catalysis B:Environ**, v.43,p.13–26,2003.

DELGADO, M. A. et al. Relationship among Microstructure, Rheology and Processing of a Lithium Lubricating Grease. **Chemical Engineering Research and Design**, v83, A9, p.1085-1092, sep.2005.

DOUETTE AMD, TURN SQ, WANG W, KEFFER VI. Experimental investigation of hydrogen production from glycerin reforming. **Energy Fuel**, v.21,p.3499–3504, sept.2007.

DRAGUEZ DE HAULT, E., DEMOULIN, A. - Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty materials. Journal American. Oil Chemistry Society., v.61, n.2, p.195-200,1984.

DRESEL, W. H. Biologically Degradable Lubricating Greases Based on Industrial Crops. Industrial Crops and Products, v2, p.281-288,1994.

DROGUETT, S. **Elementos de Catalisis Heterogenea, Serie de Química**. Secretaria General de la Organizaçión de los Estados Americanos, Monografía ,n26, 1983.

DUMESIC JA, SIMONETTI DA, KUNKES EL, Gas-phase conversion of glycerol tosynthesis gas over carbon-supported platinum and platinum–rhenium catalysts. **Journal of Catalysis**, v.247, p.298–306,2007.

EDWARDS, J. H., and A. M. Maitra. The Chemistry of Methane Reforming with Carbon Dioxide and its Current and Potential Applications. **Fuel Processing Technology**. v42,p269-289, april 1995.

El-SHOBAKY GA ,Th. El-NABARAWY ,IM MORSI ,NM GHONEIM.Propriedades físicoquímicas de NiO-Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> óxidos mistos e de sua relação com o tratamento térmico e composição química. Surface Technology, v.19, n.2, P. 109-118, jun. 1983.

FERNANDES, B.S., **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio em leito fixo**, 2008. Tese de doutorado (doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos- Departamento de Hidráulica e Saaneamento.Universidade de São Paulo,2008.

FIERRO, JLG, NAVARRO, R.M., SANCHEZ SANCHEZ, M.C., GUEMEZ, M.B., ARIAS, P.L.COMBRA, J.F., BARIIO, V.L., IRIONDO.A. Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina. **International Journal of Hydrogen energy**, v. 35, p. 11622-11633, 2010.

FLOREA, O. et al. The Influence of Lubricating Fluid Type on the Properties of Biodegradable Greases. **Journal of Synthetic Lubrication**, v. 19, p. 303-313, Jan. 2003.

FORNAZELI JÚNIOR, **A mamoneira: uma rica fonte de óleo e divisas**. São Paulo:Ícone, 1986.71p.

FREIRE, R. M. M. Ricinoquímica. In: AZEVEDO, D.M.P. de; LIMA, E.F. O agronegócio da mamona no Brasil. Comunicação para transferência de tecnologia, 2001,p.295-335.

FREZZA, M.E.; GIOIELLI, L.A.; POLAKIEWICZ, B. - Avaliação da seletividade de catalisadores comerciais na hidrogenação de óleo de soja. In: CONGRESO Y EXPOSICIÓN LATINOAMERICANO SOBRE PROCESAMIENTO DE GRASAS Y ACEITES, 6., Campinas, 1995. *Memorias*, Campinas, Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, 1995, p 241-243.

GASPAR, D.A.N.; SILVA, C. B. Mamona no Ceará. Fortaleza: Banco do Nordeste doBrasil, 1956. 86p.

GIOIELLI, L. A., PITOMBO, R. N. M., VITOLO, M., BARUFALDI, R., OLIVEIRA, M. N., MORENO, P. C. Enzymatic hydrolysis of oil and fats. **Riv. Ital. Sostanze Grasse**, v. 72, n. 3, p. 115-117, 1995.

GOMES, Produção e Caracterização de Biograxas a partir do Óleo de Soja Modificado, **2014**, **Dissertação de Mestrado. Universidade de Goiás.** 

GREELEY, J., MAVRIKAKIS, M. A first-principles study of methanol decomposition on Pt(111). **J Am Chem Soc.**, v. 124, n. 24, p. 7193–7201, 2002.

GUILLÉN, M.D., RUIZ, A. High resolution <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats. **Trends Food Sci. Tech**, v. 12, n. 9, p. 328 – 338, 2001.

GUNSTONE, F. D., Harwood, J. L., Padley, P. **The Lipid Handbook**, 2 ed. London: Chapman and Hall, 1994, 742 p.

GUNSTONE F. D. An Introduction to the Chemistry and Biochemistry of Fatty Acids and their Glycerides. London: Chapman & Hall, 1967, 209 p.

GUNSTONE, F. D., NORRIS, F. A. Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology. Oxford: Pergamon Press, 1983, 170 p.

GUNSTONE, F. D., NORRIS, F. A. Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology. Oxford: Pergamon Press, 1983, 170 p.

HAUMANN, B. F. Tools: hydrogenation, interesterification. **INFORM**, v. 5, n. 6, p. 668-678, 1994.

HEIZIR, F. C., MENDES, A. A., SANTOS, J. C., AGUIAR, L. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27 n.1, p. 146 – 156, 2004.

HIRAI, T., IKENAGA, NA-OKI, MIYAKE, T., SUZUKI, T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. **Energ. Fuels**, v.19, n. 4, p. 1761–1762, 2005.

HOFFMANN, G. The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products. London: Academic Press, 1989, 384 p.

AOCS Lipid Lybrary. Lipid Chemistry, Biology, Technology & Analysis. Disponível em: <a href="http://lipidlibrary.aocs.org">http://lipidlibrary.aocs.org</a>. Acesso em: fev.2013

PUNJA PETROKEM ENGINEERING LIMITED. Disponível em: < http://www.punjapetrokemengg.com/DC.ASP>. Acesso em: mar.2013

HUANG, W. Z., LI, Y., ZHANG, X. B., TAO, X. Y., XU, J. M., LUO, J. H., LUO, Z. Q., LI, T., LIU, F., BAO, Y., GEISE, H. J. Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst. **Carbon**, v. 43, n. 2, p. 295 – 301, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas, métodos químicos e físicos para análises de alimentos. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, 1020 p.

JOSEPH-NATHAN, P. **Resonancia Magnetica Nuclear de Hidrogenio-1 y de Carbono-13**. México: Instituto Politécnico Nacional, 1982.

LEHNERT, K., Claus, P. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. **Catal. Commun.**, v. 9, n. 15, p. 2543 – 2546, 2008.

KANOKWAN, N., EDGAR, L., KAEWTA, S., JAMES, G. G. J., PIYASAN, P. Hydrolysis of Triglycerides Using Solid Acid Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 48, n. 10, p. 4757 – 4767, 2009.

KING, J. W., HOLLIDAY, R. L., LIST, G. R. Hydrolysis of Soybean Oil in a Subcritical Water Flow Reactor. **Green Chem.**, v.1, n. 9, p. 261 – 264, 1991.

KORFF, J., CRISTIANO, A. Requirements for Environmentally Acceptable Greases According to "Blue Angel Regulation". **NLGI Spokesman**, v. 64, n.8, p. 22 – 29, 2000.

LAGO, R. C. A. **Técnicas Cromatográficas aplicadas à análise e identificação de óleos e gorduras**. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 1997, 113 p.

LEAL, R. V. P. Avaliação metrológica de métodos para determinação do índice de iodo em biodiesel B100. 2008. 135f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

LEHNERT, K., CLAUS, P. Influence of Pt particle size and support type on the aqueousphase reforming of glycerol. **Catal. Commun.,** v.9, n. 15, p. 2543 – 2546, 2008.

LIPS, L. **Opportunities in edible oil hydrogenation**. In: INTERNATIONAL MEETING ON FATS & OILS TECHNOLOGY. Campinas: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 1991.

LUO, N., FU, X., CAO, F., XIAO, T., EDWARDS, P.P. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst–effect of catalyst composition and reaction conditions. **Fuel**, v.87, n. (17-18), p. 3483 – 3489, 2008.

MACEDO, M. H. G. **Mamona 2004**. Brasília. Disponível em: < http://www.conab.gov.br/conabweb/download/cas/especiais/mamona\_perspectiva\_do\_mercad o\_safra\_2004\_2005.pdf>. Acesso em: out. 2014

MANFRO, R. L., COSTA, A. F., RIBEIRO, N. F. P, SOUZA, M. M. V. M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO<sub>2</sub>, **Fuel Process. Technol.**, v. 92, n. 3, p. 330 - 335, 2010.

MATTIL, K. F., NORRIS, F. A., STIRTON, A. J., SWERN, D. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 3 ed. London: John Willey & Sons , 1964, 1103 p.

MINAMI, E., SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterifications for biodiesel productions in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v. 85, n. (17 - 18), p. 2479 - 2483, 2006.

MIRANTE, F. I. C. **Caracterização por cromatografia gasosa de óleos vegetais e ceras parafínicas.** 2007. 106 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Métodos Instrumentais e Controle de Qualidade Analítica). Universidade de Aveiro - Departamento de química, 2007.

MITSUHASHI, T., KAGNE, S., RAYALU, S., HANEDA, H. Study of the formation of perovskite type lanthanum ruthenates by heating their hydrous precursor. J. Colloid Interf. Sci., v. 300, n. 1, p. 232 - 236, 2006.

MOHSENIN, N. N. **Physical properties of plants and animal materials**. 2 ed. NovaYork: Gordon and Breach Publishers, 1986, 891 p.

MORETTO, E., FETT, R. Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Varella, 1998, 144 p.

MOSHKIN, V. A. Castor. New Delhi: Amerind, 1986, 315p.

MULLER, H. G. Introducción a la reologia de los alimentos. Zaragoza: Editora Acribia, 1978, 174 p.

NAVARRO, R. M., IRIONDO, A., BARRIO, V. L, CAMBRA, J. F., ARIAS, P.L., GUEMEZ, M.B. Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on  $Al_2O_3$  modified by Mg, Zr, Ce or La. **Top Catal.**, v. 49, n. (1 - 2), p. 46 – 58, 2008.

NORA, A., SZCZEPANEK, A., KOENEN, G. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Michigan: Wiley-VCH, 2001, 4652 p.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. **Bioresource Technol.**, v. 97, n. 9, p.1086 – 1091, 2006.

OLIVEIRA, N. A. Síntese e Caracterização de Catalisadores de Níquel Suportados em Sílica Mesoporosa Altamente Ordenada para Hidrogenação de Óleos Vegetais. 2008. 108. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Analítica). Universidade de São Paulo – Instituto de Química, 2008.

OZAWA, M., KIMURA, M. Effect of Ce addition on the thermal stability of $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 9, p. 291 - 293, 1990.

PINTO, J. S. S., LANCAS, F. M. Hydrolysis of Corn Oil Using Subcritical Water. J. Braz. Chem. Soc. v. 17, n. 1, p. 85 – 89, 2006.

POUZET, A. Presentation of some results of the Concerted Action on the management of oilseed crops in the European Union. **OCL-Ol Corps Gras Li.**, v. 6, n. 1, p. 6 - 21, 1996.

QUINTELLA, C. M., TEIXEIRA, L. S. G., KORN, M. G. A., NETO, R.P. R. C., TORRES, E. A., CASTRO, M. P., JESUS, A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Quím. Nova**, v. 32, n. 3,2009.

RAMOS, L. P., KUCEK, K. T., DOMINGOS, A. K., WILHELM, H. M. Biodiesel. Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, v. 31, n. 1, p. 28 - 37, 2003.

RANGA, R., MISHRA, B. G. Structural, redox and Catalytic Chemistry of ceria Based Materials. **Bulletin of the Catalysis Society of India**, v. 2, p. 122 – 134, 2003.

RIOCHE, C., KULKARNI, S., MEUNIER, F. C., BREEN, J. P., BURCH, R. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 61, n. (1–2), p. 130 – 139, 2005.

RITTNER, H. Óleo de palma: Processamento e utilização. 1 ed. São Paulo. 1996, 311 – 320 p.

ROONEY, D., WEATHERLEY, L. R. The effect of reaction conditions upon lipase catalysed hydrolysis of high oleate sunflower oil in a stirred liquid-liquid reactor. **Process Biochem.**, v. 36, n. 10, p. 947 - 953, 2001.

SALES, A. L. C., RAMOS, L. A., NUNES, R. S., NETO, S. C., CAVALHEIRO, E. T. Síntese, caracterização e análise térmica dos sais de lítio, sódio e potássio do ácido palmítico e do seu éster etílico. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1722 - 1726, 2008.

SANTOS, R. D., GAGLIARDI, A. C. M., XAVIER, H. T., MAGNONI, C. D., CASSANI, R., LOTTENBERG, A. M. et al. Sociedade Brasileira de Cardiologia. I Diretriz sobre o consumo de Gorduras e Saúde Cardiovascular. Arq Bras Cardiol. 2013; 100 (1 Supl.3) : 1 - 40

SAVY, F. A., BANZATTO, N. V., BARBOZA, M. Z. Mamoneira. In: CATI (Campinas, SP). Oleaginosas no Estado de São Paulo: análise e diagnóstico. Campinas, 1999, 29 p.

SCHINEIDER, R. C. S, MARTINRLLI, M., CARAMÃO, E. B., THOMÉ, E., BALDISSARELLI, V. Z. Hidrogenação catalítica por transferência do óleo de rícimo visando à produção de ceto-esteárico. In: VIII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTPÍFICA E VII JORNADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 2002, Santa Cruz do Sul, RS, 2002.

SOUSA, M. T. B. Análise da utilização do biodiesel como alternativa para o desenvolvimento para o desenvolvimento sustentável. I Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica Natal - RN – 2006. Disponível em: <a href="http://www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20090202\_094842\_IND023.pdf">http://www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20090202\_094842\_IND023.pdf</a>>. Acesso em: 13.03.2011.

STREITWIESER A., C.H. HEATHCOCK, E.M. KOSOWER. Introduction to Organic Chemistry, 4a ed. New York: Macmillan,1992.

SWAMI SM, ABRAHAM MA. Integrated catalytic process for conversion of biomass to hydrogen. **Energy Fuel**, v.20, p.2616–2622, 2006.

TAPANES N. OM., **Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (jatropha curcas lin): Estudo teórico e experimental**. Tese de Doutorado (Doutorado em ciências). Escola de Química –Centro de Tecnologia. UFRJ, 2008.

TOCCI, L. http://www.lubereport.com/. Lube Report, 29 June 2011. Disponivel em: <a href="http://www.lubereport.com/">http://www.lubereport.com/</a>. Acesso em: 3 Julho 2011

TORRALES, R. P. **Modelo experimental para a reação de lipólise com lípase pancreática.** 1998. p121. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande,1998.

TURCO. M., B. GIOVANNI, CAMMARANO C., S. PASQUALE, C. UMBERTO AND S. MICHELE, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> catalysts for oxidative steam reforming of methanol: the role of Cu and the dispersing oxide matrix. **Applyed Catalysis B: Environmental**, v. **77**, p. 46–57, 2007.

VALENTINI A. et al. Estudo microestrutural do catalisador Ni/g-Al2O3– efeito da adição de CeO2 na reforma do metano com dióxido de carbono. **Química Nova**, v.26 ,n.5 , Sept./Oct. 2003.

VALLIYAPPAN T, FERDOUS D, BAKHSI NN, DALAI AK. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. **Topics in Catalysis** .v.49, p.59–67, 2008.

VIEIRA, R. de M.; LIMA, E.F.; AZEVEDO, D.M.P. de ; BATISTA, F.A.S.; SANTOS,J.W. dos; DOURADOS, R. M.F. Competição de cultivares e linhagens de mamoneirano Nordeste do Brasil- 1993/96. Campina Grande: EMBRAPA-CNPA, b. 4p, 1998.(Comunicado técnico, 71).

VOLD, M. J.; Funakoshi, H.; Vold, R. D.; The polymorphism of lithium palmitate **The Journal of Physical Chemistry** v. 80, p1753, 1976.

WAGNER, K.-H, Wotruba F., Elmadfa I. Potencial antioxidante dos tocotrienóis e tocoferóis na gordura de coco em diferentes temperaturas de oxidação . **European Journal of Lipid Ciência e Tecnologia** .v 103, p746 - 751,2001.

WAWRZETZ, A. **Aqueous Phase Reforming of Glycerol over Supported Catalysts**, 2008. Tese de doutorado (Doutorado em Ciências Naturais). Departamento de Química.Universidade Técnica de Munique, 2008.

WEISS, E. A. Oil seed crops. Experimental Agriculture, v.20, n.3, p 267, 1983.

WEN Guodong, Yunpeng Xua, Huaijun Maa, Zhusheng Xua, Zhijian Tiana, Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. **International journal of hydrogen energy**.v33,p 6657–6666,2008.

WUST, E. Estudo da viabilidade técnico-científica da Produção de biodiesel a prtir de resíduos gordurosos, 2004. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenahria Ambiental), Centro de Ciências Tecnológicas. Universidade Regional de Blumenau. FURB,2004.

YOUNG, F.K. **Improved process for the production of edible oils**. Europen Patent EP0314044,1988.

ZHANG B, TANG X, LI Y, XU Y, SHEN W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. Int J Hydrogen Energy v.32,n.13,p.2367–2373,2007.