



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**ESTUDO DA REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO EM
MEIO AQUOSO SOB CATALISADORES Pd-Ni SUPORTADO EM NbOPO₄**

MARINA DA COSTA FONTES AVILA

Uberlândia – MG

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO DA REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO EM
MEIO AQUOSO SOB CATALISADORES Ni-Pd SUPORTADO EM NbOPO₄**

Marina da Costa Fontes Avila

Orientador: Ricardo Reis Soares

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia com o parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos .

Uberlândia – MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

A958e
2018 Avila, Marina da Costa Fontes, 1983-
Estudo da reação de desoxigenação do ácido esteárico em meio aquoso sob catalisadores Ni-Pd suportado em NbOPO₄ / Marina da Costa Fontes Avila. -2018.
96 f. : il.

Orientador: Ricardo Reis Soares.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.228>
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Catalisadores de níquel - Teses. 3. Catalisadores de paládio - Teses. I. Soares, Ricardo Reis. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 28 DE FEVEREIRO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Orientador (FEQUI/UFU)

Prof. Dr. Sandro Luiz Barbosa dos Santos
(UFVJM)

Dr. Vinicius Rossa
(PNPD-FEQ/UFU)

Dedico este trabalho as pessoas que mais amo neste mundo: Meu filho Luiz Guilherme, razão da minha vida, ao meu esposo por estar sempre ao meu lado e aos meus pais e meus irmãos que sempre apoiaram as minhas decisões.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus o dom da vida!

Agradeço o meu Filho por se adaptar tão bem as novas rotinas. Pelo sorriso fácil e pelo Amor mais puro que posso sentir.

Agradeço o meu esposo pelo apoio, pelo incentivo, por me ouvir e por ser presença. Meu Parceiro!

Aos meus pais e meus irmãos que mesmo longe tentam participar das minhas conquistas e também das minhas fraquezas.

Aos meus amigos de sala de aula e meus amigos de pesquisa pelo carinho, pela troca de experiências, pelas dúvidas trocadas, pelos exercícios resolvidos em grupo (Carol e Larissa) e por me fazerem sentir como parte do grupo apesar do tempo que fiquei longe da sala de aula.

Aos meus amigos de pesquisa preciso dizer que vocês foram ímpar nesta fase da minha vida. Vocês foram companheiros de pesquisa e de altas horas no laboratório! Como aprendi e como sou grata aos amigos de catálise – o GCAT. Mas, preciso agradecer de modo especial a Natacha, o Camilo, o Kallyu, o Franciel, o Ulisses e o Vinicius pela paciência comigo e por já serem grandes professores!

Agradeço o Ricardo pela oportunidade de fazer parte do grupo, pelo tema e pelos aprendizados adquiridos.

Agradeço a CAPES e a FAPEMIG projeto TEC-APQ-03036-14 pelo apoio financeiro para o desenvolvimento da Dissertação.

Obrigada meu Deus por colocar pessoas Especiais em minha vida!

Desistir... eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério; é que tem mais chão nos meus olhos do que cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça.”

Cora Coralina.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE SÍMBOLOS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (AGL).....	9
2.2 DEFINIÇÃO DO CATALISADOR BIMETÁLICO	24
2.3 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES.....	24
2.3.1 Fisissorção – Determinação da área específica (BET)	24
2.3.2 Redução a Temperatura Programada (RTP).....	25
2.3.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD).....	31
CAPÍTULO 3. MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 MATERIAL UTILIZADO	35
3.1.1 Reagentes e Gases	35
3.1.2 Equipamentos e programas utilizados	35
3.2 MÉTODOS UTILIZADOS	36
3.2.1 Preparação dos Catalisadores	36
3.2.2 Caracterização dos Catalisadores	37
3.2.2.1 Fisissorção – Determinação da área específica (BET).....	37
3.2.2.2 Redução a Temperatura Programada (RTP)	38
3.2.2.3 Dessorção a Temperatura Programada de CO (TPD-CO)	42
3.2.3 Reação de Desoxigenação do Ácido Esteárico.....	45
3.2.3.1 Metodologia para Coleta e Obtenção do Produto Gasoso da Reação	47
3.2.3.2 Metodologia para Coleta, Preparação e Obtenção do Produto Líquido da Reação	48
3.2.3.3 Determinação dos Compostos Líquidos da Reação	49
3.2.3.4 Determinação dos Dados Cinéticos da Reação	49

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	54
4.1.1 Fisissorção – Determinação da área superficial (BET)	54
4.1.2 Redução a Temperatura Programada (RTP)	55
4.1.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)	57
4.2 REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO	61
4.2.1 Cálculo da Frequência de Turnover (TOF)	67
CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES	68
5.1 CONCLUSÃO DO TRABALHO	68
5.2 SUGESTÕES	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Visão da participação da utilização de energia renovável no Brasil e no Mundo. (Fonte: Adaptação do Relatório Síntese de Junho de 2017).....	2
Figura 1.2 - Oferta interna de energia – OIE no Brasil em 2016.	2
Figura 1.3 - : Consumo final de Energia por fonte. Sendo que para o Óleo diesel já inclui obiodiesel. A gasolina inclui apenas a gasolina A (automotiva) e Outras fontes inclui gás de refinaria, coque de carvão mineral e carvão vegetal, dentre outros.....	3
Figura 1.4 - Matriz Energética no Setor de Transporte no Brasil. O combustível gasolina inclui também 49 mil tep de gasolina de aviação.....	4
Figura 1.5 – Equação Geral de Transesterificação de triacilglicerídeo.....	5
Figura 1.6 - Exemplos de vias de conversão de biocombustíveis avançados	6
Figura 1.7 - Exemplo de vias de conversão de Diesel Verde.....	7
Figura 1.8 - Reação de descarboxilação e descarbonilação do ácido esteárico.....	8
Figura 2.1 - Seletividade dos principais produtos da reação em função da conversão do ácido esteárico em diferentes atmosferas: () He, () H ₂ , Ar, () H ₂ ; a 17 bar e 300°C	11
Figura 2.2 - Rotas de reação de desoxigenação de ácido esteárico sobre catalisadores metálicos suportados sob atmosfera inerte	13
Figura 2.3 - (a) Cromatograma FID da conversão do ácido esteárico (673 K, 30 min), (b) Rendimento de CO e CO ₂ (673 K, 30 min).	14
Figura 2.4 - Conversão de Ácido Esteárico sem água supercrítica (Ar atmosférico).	15
Figura 2.5 - Seletividade dos Catalisadores PtSn _x /C na descarboxilação de diferentes ácidos graxos a 350 °C por 120 min.....	19
Figura 2.6 - Vias de reação para desoxigenação do ácido oleico em hidrocarboneto.....	20
Figura 2.7 - Perfis de RTP dos catalisadores de Pd suportado em sílica e nióbio: (1) Pd/SiO ₂ e (2) Pd/Nb ₂ O ₅	27
Figura 2.8 - Perfil de RTP dos catalisadores Pd/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	28
Figura 2.9 - Perfil de RTP dos catalisadores 1%Ni/Nb ₂ O ₅ e 5%Ni/Nb ₂ O ₅	29

Figura 2.10 - Perfil de RTP dos catalisadores A (1,18% Ni/Al ₂ O ₃), C (1,26% Ni-0,13%Pd/Al ₂ O ₃ e G(0,25%Pd/Al ₂ O ₃).	30
Figura 2.11 - Perfil de RTP dos catalisadores: 1%Pt/Al ₂ O ₃ (▼), 1% Ni/Al ₂ O ₃ (●), 1%Pd/Al ₂ O ₃ (▲), 1%Pt10%Ni/Al ₂ O ₃ (□) e 1%Pd10%Ni/Al ₂ O ₃ (◇).....	31
Figura 2.12 - Perfil de TPD de adsorção de CO a temperatura ambiente para o catalisador 1,3%Pd/Al ₂ O ₃ na forma pré-oxidado, pré-reduzido e pré-envelhecido. Símbolos “abertos” representam a dessorção de CO enquanto que os símbolos preenchidos a dessorção de CO ₂ .33	
Figura 2.13 - Resultados do TPD-CO para os catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em alumina: 1%Pt/Al ₂ O ₃ (▼), 1% Ni/Al ₂ O ₃ (●), 1% Pd/Al ₂ O ₃ (▲), 1%Pt10%Ni/Al ₂ O ₃ (□) e 1%Pd10%Ni/Al ₂ O ₃ (◇).....	34
Figura 3.1 - Representação esquemática do preparo dos catalisadores monometálicos e do catalisador bimetálico por impregnação úmida	37
Figura 3.2 - Rampa de temperatura para a realização da RTP do suporte dos catalisadores.	39
Figura 3.3 - Gráfico consumo de H ₂ versus temperatura para o padrão (CuO) utilizado na quantificação do consumo de H ₂ nas análises de redução a temperatura programada do suporte dos catalisadores.	40
Figura 3.4 - Rampa de ativação dos catalisadores com H ₂ e limpeza com He para a análise de TPD.....	42
Figura 3.5 - Rampa de Dessorção dos Catalisadores para a análise de TPD.	43
Figura 3.6 - Sinal de massa-elétron das moléculas despreendidas na dessorção.	43
Figura 3.7 - Reator Autoclave 500 ml (STR) – Snap Tite, Series: E2E-SEAL, utilizado na reação de desoxigenação.....	45
Figura 3.8 - Esquema da unidade experimental de desoxigenação do ácido esteárico.	47
Figura 4.1 - RTP do Suporte NbOPO ₄ e catalisadores 1%Pd10%Ni/NbOPO ₄ e 10%Ni/NbOPO ₄	56
Figura 4.2 - TPD-CO para os catalisadores: 10%Ni/NbOPO ₄ , 1%Pd/NbOPO ₄ - PdCl ₂ , 1%Pd/NbOPO ₄ - Pd(NH ₃) ₄ .(NO ₃) ₂ e 1%Pd10%Ni/NbOPO ₄	57

Figura 4.3 - Temperatura de dessorção de CO para os catalisadores: 10%Ni/NbOPO ₄ , 1%Pd/NbOPO ₄ - PdCl ₂ e 1%Pd/NbOPO ₄ - Pd(NH ₃) ₄ .(NO ₃) ₂ e 1%Pd10%Ni/NbOPO ₄	58
Figura 4.4 - Conversão de CO em CO ₂ duranteo TPD-CO.....	60
Figura 4.5 - Variação da pressão (bar) versus tempo (min) a partir de uma pressão inicial de 26 bar durante a reação de desoxigenação para os catalisadoresemestudo.	62
Figura 4.6 - Consumo molar (nAE) e conversão (XAE) do ácido esteárico ao longo da reação de desoxigenação hidrotérmica para os catalisadores (a) 1% Pd/NbOPO ₄ - PdCl ₂ , (b) 1%Pd/NbOPO ₄ - Pd(NH ₃) ₄ .(NO ₃) ₂ , (c) 10%Ni/NbOPO ₄ e (d) 1%Pd10%Ni/NbOPO ₄	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição dos óleos vegetais mais comuns(Dorsa,2000).....	10
Tabela 2.2 -Influência da atmosfera na reação de descarboxilação do ácido esteárico a 300 °C e 17 bar (Kubicková <i>etal.</i> , 2005).....	11
Tabela 2.3 - Comparativo do desempenho dos catalisadores de Pd na reação de desoxigenação do ácido esteárico. Sendo as condições da reação definidas: 4,5 g de ácido esteárico, 86 g de dodecano, 1 g de catalisador a 300 °C, 6 bar, 6 h de reação e He como gás de arraste (Snåre <i>etal.</i> , 2005).....	13
Tabela 2.4 - Descarboxilação do ácido esteárico sob os catalisadores 5% Pd/C e 20% Ni/C a 300 °C, 9,3 bar de pressão em diferentes atmosferas de gases (Santillan-Jimenez <i>et al.</i> ,2013).	17
Tabela 2.5 - Conversão e seletividade do produto na desoxigenação hidrotérmica de triglicerídeos e ácidos graxos e o efeito da adição de glicerol na atividade e seletividade do produto(a) (Hollak <i>etal.</i> ,2014).....	18
Tabela 2.6 - Resumo da reação de desoxigenação dos artigos revisados.	23
Tabela 2.7 - Área superficial e volume de poros do fosfato de nióbio pré-tratado a diferentes temperaturas (Martins <i>etal.</i> ,2005)	25
Tabela 2.8 - Resultados de Dispersão dos Catalisadores monometálicos e bimetálicos(Dumesic <i>etal.</i> ,2008).....	34
Tabela 3.1 - Condições analíticas do método de análise dos compostos líquidos formados...49	
Tabela 4.1 - Área Superficial do Suporte e dos Catalisadores.	54
Tabela 4.2 - Razão H ₂ /Metal obtido a partir do RTP para os catalisadores 1%Pd10%Ni/NbOPO ₄ e10%Ni/NbOPO ₄	56
Tabela 4.3 - Temperatura dos Picos de Dessorção de CO.....	59
Tabela 4.4 - Dispersão de CO para os catalisadores.....	60
Tabela 4.5 - Conversão do Ácido Esteárico na Reação de Desoxigenação a partir do tratamento dos Resultados da Fase Líquida	63
Tabela 4.6 - Comparativo da Conversão do Ácido Esteárico na Reação de Desoxigenação. Tratamento dos Resultados Fase Líquida vs Fase Gasosa.	66

Tabela 4.7 - Resultados da quantidade de CO adsorvida nos sítios metálicos ativos e o valor de TOF para os catalisadores estudados.....	67
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

AE - Ácido Esteárico

BET - Brunauer, Emmett e Teller

OIE - oferta interna de energia

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

CO₂eq - Dióxido de carbono equivalente

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

Tep - Tonelada Equivalente de Petróleo

ANP - Agência Nacional do Petróleo

MME - Ministério de Minas e Energia

FAME (Fatty Acid Methyl Ester) - Éster metílico de ácidos graxos

HVO - Hidrotratamento dos óleos vegetais

TOF - Frequência de Turnover

RTP - Redução a Temperatura Programada

TPD - Dessorção a Temperatura Programada

STR (Stirred Tank Reactor) - Reatores Agitados Mecanicamente

LISTA DE SÍMBOLOS

Ni - Níquel

Pd - Paládio

NbOPO₄ - Fosfato de Nióbio

NiCl₂.6H₂O - Cloreto de Níquel

PdCl₂ - Cloreto de Paládio

Pd(NH₃)₄].(NO₃)₂ - Nitrato de Tetraaminapaládio (II)

N₂ - Nitrogênio

CO - Monóxido de Carbono

CO₂ - Dióxido de Carbono

Ar - Argônio

He - Hélio

H₂ - Hidrogênio

C - Carbono

CuO - Óxido de cobre

C₁₇H₃₆ – Heptadecano

C₁₇H₃₄ - Heptadeceno

PdO - Óxido de Paládio

R - Constante dos gases perfeitos

T - Temperatura

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar catalisadores monometálicos e bimetálico de Níquel (Ni) e Paládio (Pd) sobre o suporte Fosfato de Nióbio (NbOPO₄) na reação de desoxigenação do Ácido Esteárico (AE) em meio aquoso. Os catalisadores foram preparados por impregnação via úmida. O suporte NbOPO₄ foi calcinado (500 °C, 4 h) e posteriormente impregnado com os metais em estudo utilizando um rotoevaporador. Os precursores utilizados foram o Cloreto de Níquel (NiCl₂.6H₂O), Cloreto de Paládio (PdCl₂) e Nitrato de Tetraaminapaládio (II) [Pd(NH₃)₄].(NO₃)₂. Após a impregnação os catalisadores passaram pelos processos de secagem a vácuo (120 °C, 40 min) e calcinação (300 °C, 4 h). Propriedades texturais como área superficial por isotermas de N₂ (S_{BET}) e principalmente as características superficiais por redução a temperatura programada e dessorção a temperatura programada de CO foram analisadas. Os testes catalíticos de desoxigenação do ácido esteárico foram realizados em um reator batelada de 500 ml, a 250 °C e sob pressão de 50 bar durante 3 h e 30 min, após a ativação *in-situ* do catalisador. A conversão do ácido esteárico variou de 17,75 a 35,24% e seguiu a seguinte ordem: 1%Pd10%Ni/NbOPO₄> 1%Pd/NbOPO₄ – PdCl₂>1%Pd/NbOPO₄ - Pd(NH₃)₄.(NO₃)₂> 10% Ni/NbOPO₄ demonstrando que a atividade do catalisador pode ser melhorada utilizando um catalisador bimetálico.

Palavras-chave:

Reação de Desoxigenação do Ácido Esteárico, Meio Aquoso, Catalisadores Monometálicos Pd e Ni, BimetálicosPd-Ni.

ABSTRACT

The main objective of this work was to evaluate monometallic and bimetallic catalysts Nickel (Ni) and Palladium (Pd) on the support Niobium Phosphate (NbOPO₄) in the deoxygenation reaction of Stearic Acid (AE) in aqueous-phase. The catalysts were prepared by wet impregnation. The NbOPO₄ support was calcined (500 °C, 4 h) and subsequently impregnated with the metals under study using a rotoevaporator. The precursors used were Nickel Chloride (NiCl₂.6H₂O), Palladium Chloride (PdCl₂) and Tetraaminapalladium (II) Nitrate [Pd(NH₃)₄].(NO₃)₂. After impregnation the catalysts underwent vacuum drying (120 °C, 40 min) and calcination (300 °C, 4 h). Textural properties as surface area by N₂ isotherms (BET) and mainly surface characteristics by temperature programmed reduction and temperature programmed desorption at CO were analyzed. The catalytic deoxygenation tests of stearic acid were carried out in a 500 ml batch reactor at 250 °C and under 50 bar pressure for 3 h and 30 min after in situ activation of the catalyst. The conversion of stearic acid varied from 17.75 to 35.24% and followed the following order: 1%Pd10%Ni/NbOPO₄ > 1%Pd/NbOPO₄-PdCl₂ > 1%Pd/NbOPO₄-Pd(NH₃)₄.(NO₃)₂ > 10%Ni/NbOPO₄ demonstrating that the catalyst activity can be improved using a bimetallic catalyst.

Key Words:

Deoxygenation of Stearic Acid Reaction, Aqueous-phase, Mono-catalysts Pd and Ni, Bimetallic Pd-Ni

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

O setor de transporte é responsável por cerca de 28% do consumo total de energia e por 23% das emissões de gases de efeito estufa no mundo. Sendo que, os derivados de petróleo respondem por aproximadamente 93% do consumo final de energia nos transportes (REN21 - RENEWABLES2017).

Devido o grande impacto do setor de transporte no consumo de energia e nas emissões dos gases de efeito estufa a utilização de energia renovável tem sido foco de vários estudos e hoje pode ocorrer da seguinte forma: uso de 100% de biocombustíveis líquidos ou de biocombustíveis misturados com combustíveis convencionais, veículos de gás natural e os que utilizam energia elétrica.

Etanol e biodiesel são os biocombustíveis mais utilizados como fonte de energia renovável no transporte. Eles representam cerca de 4% do combustível dos transportes rodoviários no mundo.

A produção mundial de etanol como combustível permaneceu praticamente inalterada entre 2015 e 2016, cerca de 99 bilhões de litros. Os Estados Unidos e o Brasil mantiveram seus papéis principais na produção de etanol com 59% e 27%, respectivamente, da produção mundial em 2016 seguidos da China, Canadá e Tailândia (REN21 – RENEWABLES, 2017).

A produção de biodiesel é mais geograficamente diversificada do que o etanol sendo que a produção se espalhou entre vários países. Os Estados Unidos e o Brasil são os principais países para a produção do éster metílico de ácidos graxos (FAME) – Biodiesel com 18% e 12% da produção mundial, respectivamente. Indonésia, Alemanha e Argentina produzem cerca de 10% cada um. A produção mundial em 2016 foi de 30,8 bilhões de litros (REN21 - RENEWABLES2017).

O Brasil é reconhecido internacionalmente pelo crescente apoio político ao desenvolvimento e aprimoramento da utilização de energias renováveis, com o intuito de se alcançar a sustentabilidade baseada nos três pilares fundamentais: o ambiental, o econômico e o social, principalmente no setor de transporte com a utilização dos biocombustíveis.

Em 2016, a participação de renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo com 43,5% de utilização de energia renovável, Figura 1.1.

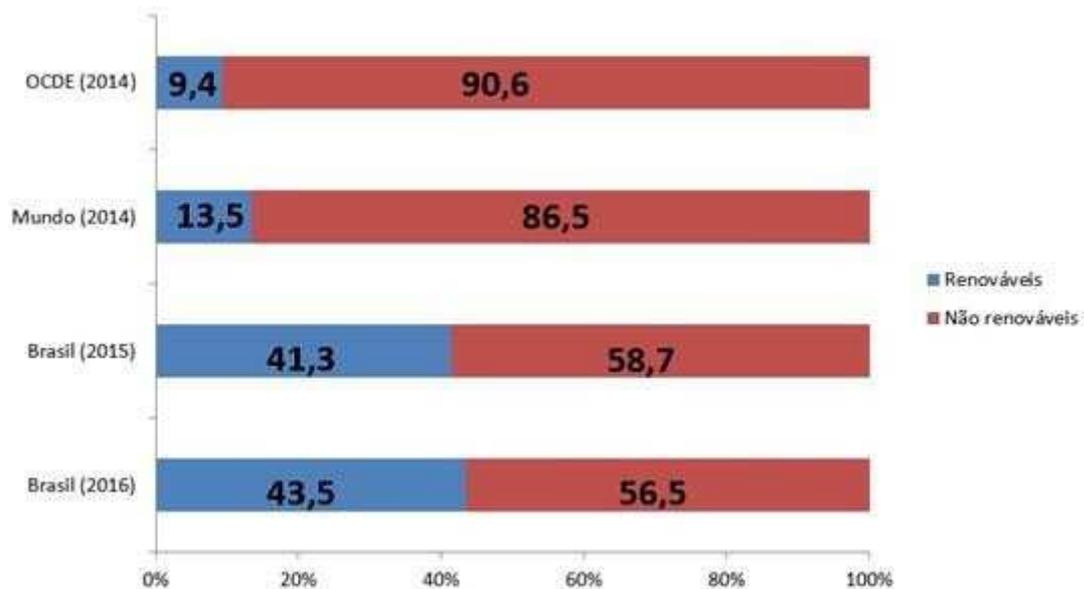


Figura 1.1 – Visão da participação da utilização de energia renovável no Brasil e no Mundo.(Fonte: Adaptação do Relatório Síntese de Junho de 2017).

As principais fontes de energia renováveis e não renováveis no Brasil podem ser observadas na Figura 1.2. Pela repartição da oferta interna de energia (OIE) tem-se que os combustíveis fósseis (carvão, gás natural, petróleo e derivados) representam cerca de 56,5% do total de energia ofertada e as energias renováveis (biomassa de cana, hidráulica, lenha e carvão vegetal e lixívia e outras) representam 43,5% (EPE, 2017). As principais fontes de energia em 2016 foram óleo diesel que inclui também o biodiesel, energia elétrica e outras fontes definidas como gás de refinaria, coque de carvão mineral e carvão vegetal, dentre outros, Figura 1.3.

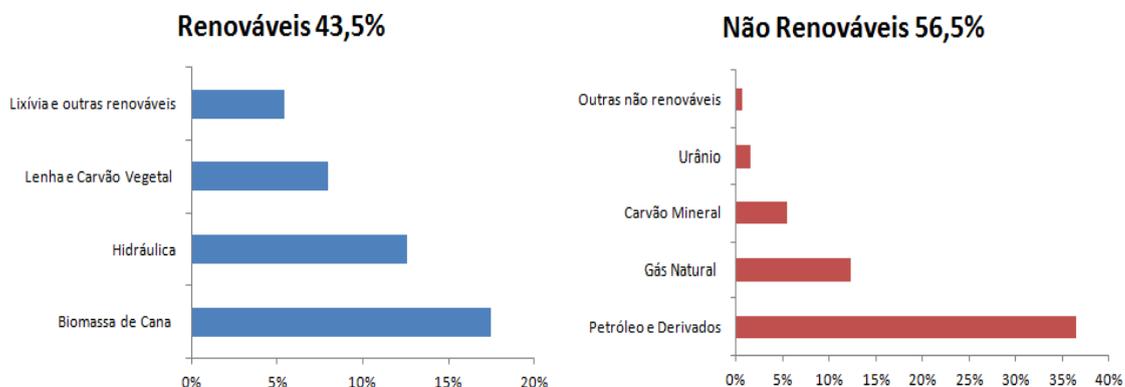


Figura 1.2 - Oferta interna de energia – OIE no Brasil em 2016. (Fonte: Adaptação do Relatório Síntese de Junho de 2017).

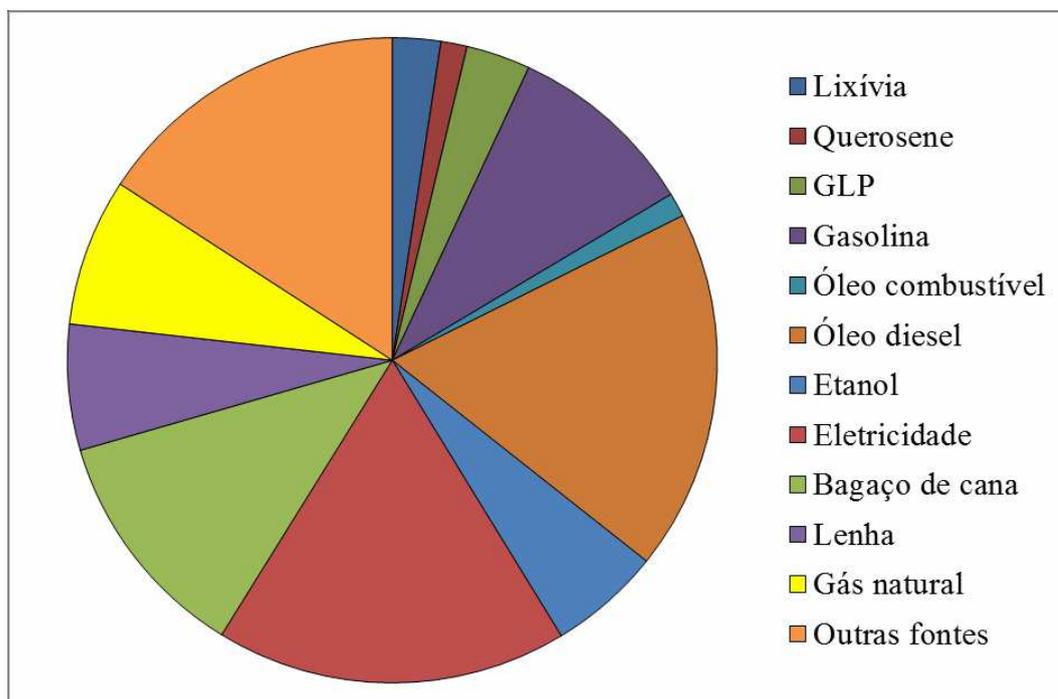


Figura 1.3 - : Consumo final de Energia por fonte. Sendo que para o Óleo diesel já inclui o biodiesel. A gasolina inclui apenas a gasolina A (automotiva) e Outras fontes inclui gás de refinaria, coque de carvão mineral e carvão vegetal, dentre outros.
(Fonte: Adaptação do Relatório Síntese de Junho de 2017).

O setor de transportes representou 32,4% do consumo total de energia no Brasil sendo o maior responsável pelas emissões de dióxido de carbono equivalente (194,3 Mt CO₂eq) em um total de 428,95 milhões de toneladas (Mt CO₂-eq). A matriz energética brasileira de transporte é representada por 43,9% pelo diesel, seguido pela gasolina 29,3% e etanol 16,8%. O biodiesel representa 3,3% do consumo total, (EPE, 2017), Figura 1.4.

A produção de etanol e biodiesel no Brasil fortalece a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional e a imagem do Brasil como país que valoriza a diversidade de fontes energéticas. O governo federal, hoje já possui um arcabouço legal que suporta o desenvolvimento dos biocombustíveis. O Brasil possui uma legislação que, em termos de percentuais impõe os maiores teores de utilização destas fontes renováveis no mundo sendo para o etanol: 27% na gasolina comum e 25% na gasolina *premium* e para o biodiesel, atualmente 8% no diesel mineral (RenovaBio: Biocombustíveis 2030). Com relação ao biodiesel o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) decidiu antecipar para março de 2018 a data a partir de quando as distribuidoras terão que aumentar de 8% para 10% o percentual de biodiesel obrigatoriamente adicionado ao óleo diesel vendido em todo o país.

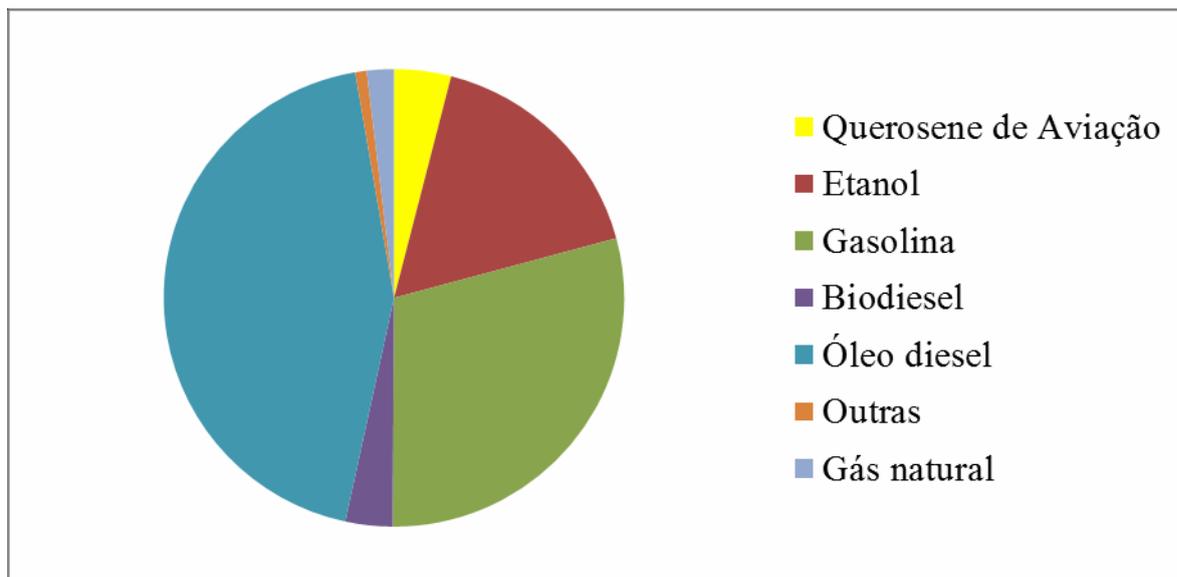


Figura 1.4 - Matriz Energética no Setor de Transporte no Brasil. O combustível gasolina inclui também 49 mil tep de gasolina de aviação.

(Fonte: Adaptação do Relatório Síntese de Junho de 2017).

Atualmente existem 349 plantas produtoras de etanol ratificadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 186.176 m³/dia de produção de etanol hidratado e 99.848 m³/dia de produção de etanol anidro. Adicionalmente, 35 plantas de etanol já receberam a autorização para operação definitiva, totalizando uma capacidade de 30.707 m³/dia de produção de etanol hidratado e 17.188 m³/dia de produção de etanol anidro. A capacidade total das 384 plantas produtoras de etanol autorizadas é de 216.883 m³/dia de produção de etanol hidratado e 117.036 m³/dia de produção de etanol anidro. A cana-de-açúcar é a matéria-prima utilizada em 97,1% das plantas de etanol autorizadas, (ANP - fevereiro de 2017).

A produção de biodiesel no Brasil no acumulado de novembro de 2016 atingiu o valor de 3.494 mil de m³. Sendo a capacidade instalada e autorizada a operar comercialmente neste mesmo período ficou em 7.306 mil m³/ano. Dessa capacidade, 92% são referentes às empresas detentoras do Selo Combustível Social. As três principais matérias-primas na produção de biodiesel no acumulado até o mês de outubro foram: 77,6% soja, 16,5% gordura bovina e 1,0% algodão, (MME, dezembro de 2016).

O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos com monoalcoóis de cadeia curta, como o metanol ou o etanol (Suarez *et al.*, 2007). Essa mistura é obtida pelo processo

de transesterificação ou esterificação sendo comercializada no Brasil com o nome de biodiesel, Figura 1.5.

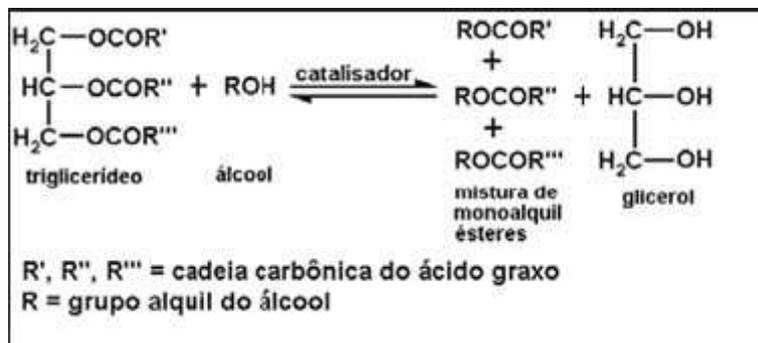


Figura 1.5 – Equação Geral de Transesterificação do triacilglicerídeo.

O glicerol (glicerina) produzida como coproduto do biodiesel possui alto valor comercial após a sua purificação, podendo ser aproveitada por indústrias de cosméticos e de produtos de limpeza (Suarez *et al.*, 2007).

Os ésteres metílicos ou etílicos produzidos possuem características físico-químicas semelhantes à do diesel convencional, embora sejam compostos de classes distintas, com a vantagem de serem menos poluentes, biodegradáveis, renováveis e não corrosivos, (Oliveira, *et al.* 2007). No entanto, existem alguns desafios uma vez que o biodiesel de soja possui menor energia 37,2 MJ/kg contra 42,6 MJ/kg do diesel. A umidade do combustível gera corrosão das partes internas do motor (aço inox). O diesel mineral absorve até 50 ppm de água enquanto, que o biodiesel, 1500 ppm. Outro fator relevante é a temperatura na qual o combustível produz vapor suficiente para mistura inflamável (flash point) sendo de 52-66 °C para diesel, - 40 °C para a gasolina e maior que 150 °C para o biodiesel, (Knothe *et al.* 2010).

Esforços mundiais para a produção e utilização de biocombustíveis avançados e biocombustíveis conduzidos por HVO (Hidrotratamento dos óleos vegetais) tem se expandido no sentido de agregar ainda mais energia renovável na matriz energética.

Biocombustíveis avançados são produzidos com matérias-primas que não geram uma procura suplementar de terras como exemplo, os biocombustíveis produzidos a partir de resíduos e algas, que proporcionam um nível elevado de redução de gases do efeito estufa e com um baixo risco de alterações indiretas do uso do solo e que não estão em concorrência

direta com os mercados de alimentos para consumo humano e animal no que diz respeito à utilização de terrenos agrícolas. Outra característica dos biocombustíveis avançados é que na sua produção são utilizados processos e tecnologias de conversão avançados como a gaseificação, a pirólise, hidrotreatamento ou a conversão enzimática de materiais lenhocelulósicos e materiais celulósicos não alimentares.

O objetivo do desenvolvimento e comercialização de biocombustíveis avançados é, em primeiro lugar, para se produzir combustíveis que possam fornecer mais vida - ciclo de carbono - do que alguns biocombustíveis produzidos a partir de açúcar e amido, por exemplo; em segundo lugar, para produzir combustíveis com menor impacto sobre o uso da terra (por exemplo, a partir de resíduos da agricultura, cidades e florestais), e também reduzir a competição por comida ou por terras agrícolas produtivas; e, finalmente, produzir biocombustíveis com propriedades que permitam a substituição direta dos combustíveis fósseis em sistemas de transporte avançados, tais como os motores de aviação. Um número de vias de produção estão em desenvolvimento para a produção dos biocombustíveis avançados na forma de etanol, butanol, diesel jet fuel, gasolina, metanol, álcoois superiores mistos, diesel e querosene a partir de uma variedade de matérias, Figura 1.6 (REN21 - RENEWABLES 2017).

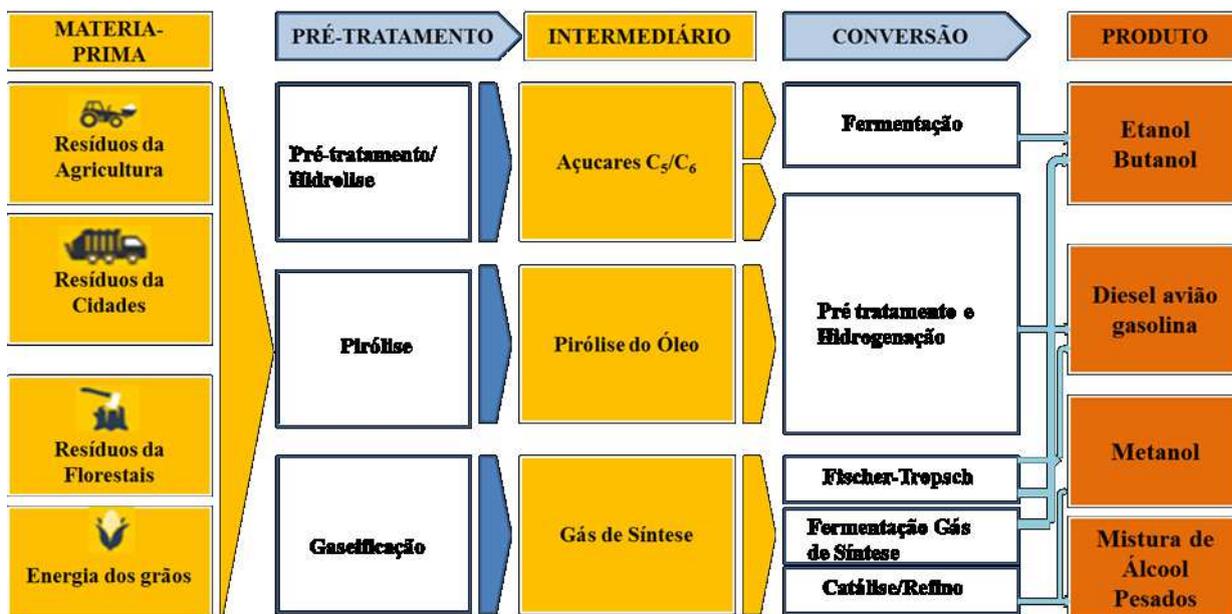


Figura 1.6 - Exemplos de vias de conversão de biocombustíveis avançados.

(Fonte: Adaptação do REN21 - RENEWABLES 2017).

Com relação ao processo de hidrotratamento do óleo vegetal, HVO temos como produto biocombustíveis que possuem composição química análoga à do óleo diesel de origem fóssil. Este diesel produzido é também conhecido como Diesel avançado ou Diesel verde. Como exemplo de produção diesel a partir de HVO renovável em grande escala podemos citar as instalações em Cingapura, Holanda e Finlândia com produção de 2,6 milhões de toneladas (3,3 bilhões de litros) para 2017, (REN21 - RENEWABLES2017).

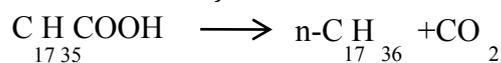
Uma das rotas para obtenção do diesel verde é o processo em que os triglicerídeos (TG) são termicamente hidrolisados com água para formar ácidos graxos livres saturados e insaturados e glicerol. No entanto, a utilização de ácidos graxos e seus derivados como combustível é limitado pela elevada quantidade de oxigênio que pode levar a um valor baixo de aquecimento. Assim, os ácidos graxos e seus derivados passam por um processo de desoxigenação pela reação de descarboxilação e/ou descarbonilação que produz hidrocarbonetos compatíveis com os combustíveis derivados do petróleo, Figura 1.7.



Figura 1.7 - Exemplo de vias de conversão de Diesel Verde.

A reação de descarboxilação produz hidrocarbonetos parafínicos, através da remoção do grupo carboxila com liberação de dióxido de carbono, enquanto a descarbonilação produz hidrocarbonetos olefínicos por remoção do grupo carboxila e a liberação de monóxido de carbono e água (Snare *et al.*, 2006) como mostrado na Figura 1.8. As duas rotas reacionais de descarboxilação e descarbonilação podem ocorrer de forma simultânea ou uma determinada rota pode ser favorecida através da utilização de catalisadores.

Reação de Descarboxilação



Reação de Descarbonilação

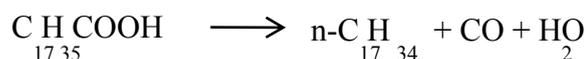


Figura 1.8 - Reação de descarboxilação e descarbonilação do ácido esteárico.

O monóxido de carbono formado em presença de água pode sofrer ainda a reação de deslocamento formando CO_2 e H_2 . O hidrogênio formado propicia a conversão das olefinas a alcanos (Sotelo-Boyas,2011).

Considerando a importância do tema biocombustíveis o nosso grupo de catálise do Professor Ricardo tem contribuído tecnicamente. Brandão, 2017 está finalizando sua tese de doutorado onde estuda a reação de hidrólise de óleos vegetais utilizando catalisadores de níquel suportado em alumina. Souza, 2016 estudou a reação de desoxigenação do ácido esteárico utilizando catalisadores de paládio suportado em alumina, carbono, nióbio e sílica. A conversão do AE variou de 16,2 a 40,75% e seguiu a seguinte ordem: 1% Pd/C > 1% Pd/ Al_2O_3 > 1% Pd/ SiO_2 > 1% Pd/ Nb_2O_5 .

Estes são projetos individuais onde está sendo identificada as melhores condições reacionais e catalisadores (metal ativo e suporte) para que se transforme em um processo único formando DieselVerde.

Assim, este trabalho tem como objetivo estudar a conversão do ácido esteárico considerando o suporte NbOPO_4 que até então não foi avaliado e a atividade do catalisador bimetálico (1%Pd e 10%Ni em peso do metal no suporte) comparado com os monometálicos de Pd e de Ni na reação de desoxigenação em meio aquoso para obtenção de hidrocarboneto líquido.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES(AGL)

Os ácidos graxos podem ser utilizados como matérias-primas de combustíveis renováveis. A remoção de oxigênio dos triglicerídeos e ácidos graxos na forma de H₂O, CO ou CO₂ produz biocombustíveis líquidos renováveis similares a combustível de petróleo.

Os ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos de cadeia normal que apresentam o grupo carboxila (-COOH) ligado a uma longa cadeia alquílica, saturada ou insaturada. Estes compostos são ácidos provenientes de óleos e gorduras vegetais e animais.

As propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos que os contêm são determinadas, principalmente, pelo comprimento e pelo grau de insaturação da cadeia hidrocarbônica dos mesmos. A cadeia hidrocarbônica apolar é a responsável pela insolubilidade dos ácidos graxos na água. Logo, quanto maior a cadeia do ácido graxo e menor o número de duplas ligações, menor a solubilidade em água e álcool. Outra característica é que o ponto de fusão aumenta com o número de átomos de carbono e diminui com o número de insaturações de ácidos graxos que compõem o óleo ou gordura. A presença de duplas ligações (insaturações) na cadeia faz com que haja uma modificação espacial na cadeia carbonada promovendo seu dobramento no plano, o que confere uma interação intermolecular mais fraca entre as moléculas, permitindo uma dissolução mais fácil e conferindo o estado físico mais liquefeito em relação ao ácido graxo saturado de número de carbonos correspondente. (LEÃO,2009)

Podemos observar na Tabela 2.1 a distribuição e composição de alguns ácidos graxos em óleos comerciais existentes no mercado. Normalmente, a estrutura principal dos triglicerídeos num óleo vegetal é um ácido graxo de cadeia insaturada, como oleico, linoleico, linolênico e assim por diante, no entanto, é difícil obter um ácido graxo livre insaturado de alta pureza como um reagente comercial.

Assim, os estudos tem utilizado o ácido esteárico que é um dos ácidos graxos saturados mais comuns e mais fáceis de purificar encontrados nos triglicerídeos, seja de gorduras naturais ou óleos vegetais, e é usado principalmente para a produção de sabões, cosméticos e detergentes. O ácido esteárico possui 18 carbonos, de fórmula química C₁₇HCOOH, massa molécula 284,48 g/gmol, ponto de ebulição a 361 °C e ponto de fusão a 69,6 °C.

Tabela 2.1 - Composição dos óleos vegetais mais comuns (Dorsa, 2000).

ÁCIDOS	Caprílico	Cáprico	Láurico	Mirístico	Palmitico	Estearico	Araquídico	Behênico	Linocérico	Oleico	Erúico	Ricinoleico	Linoleico	Linolênico
GRAXOS	C ₈ H ₁₂ O ₂	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	C ₁₈ H ₃₄ O	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Peso mol.	144,21	172,26	200,31	228,37	256,42	284,47	312,52	340,58	368,63	282,46	338,56	298,46	280,44	278,42
Algodão				0,55	22,90	2,15				24,70			49,70	
Babaçu	4,20	5,20	47,30	17,50	7,10	2,00	0,10			15,20			1,10	
Coco	8,00	7,00	48,20	17,30	8,80	2,00				6,00			2,50	
Cousa				1,00	1,00	1,00		1,00		29,00	50,00		15,00	1,00
Dendê				1,00	42,50	4,00			0,10	43,00			9,50	
Gergelim					7,80	4,70	0,40			49,30			37,70	
Girassol					3,50	2,90	0,60		0,40	34,00			58,60	
Linhaça					6,40	4,50				21,00			17,40	50,60
Mamona						0,30				8,20		87,60	3,60	
Milho					7,40	3,50	0,60		0,20	46,00			42,30	
Oliva					6,00	4,00				82,60			7,20	
Palmiste	3,00	4,00	51,00	15,00	7,50	2,50				16,00			1,00	
Soja					6,50	4,20	0,70			28,00			52,60	8,00

Kubicková *et al.* (2005) conduziram a reação de desoxigenação do ácido esteárico, estearato de etila e triestearina (45, 50 e 47 g, respectivamente) representando os óleos vegetais. As massas dos reagentes foram variadas para manter uma constante catalisador/grupo carboxílico na mistura reacional. Os experimentos foram conduzidos em um reator semi-batelada Autoclave Parr convencional (300 ml) operando em agitação (1100 rpm) com temperatura entre 300 e 360 °C e pressão de 17 a 40 bar. Utilizou-se 1 g do catalisador Pd/C com (5% em peso, Pd) e dodecano como solvente. Para a ativação do catalisador o mesmo foi reduzido *in situ* a 200 °C durante 2 h em fluxo constante de hidrogênio. Após a redução, foi adicionado o solvente (dodecano) no catalisador sob um fluxo de gás inerte onde se utilizou hélio (He), hidrogênio (H₂) ou hidrogênio (5% em volume) - argônio(H₂-Ar).

A influência da concentração de hidrogênio como gás inerte na conversão do ácido esteárico em produtos foi estudada em uma série de experimentos. A frequência de turnover (TOF) e as conversões finais (após 360 min) estão determinadas na Tabela 2.2. Para baixa pressão parcial de hidrogênio e atmosfera H₂-Ar tem-se uma melhor atividade do catalisador com maior conversão e maior TOF quando comparado com uma atmosfera sem hidrogênio e uma atmosfera com 100 % de hidrogênio.

Tabela 2.2 - Influência da atmosfera na reação de descarboxilação do ácido esteárico a 300 °C e 17 bar (Kubicková *et al.*, 2005).

Atmosfera Reação	Tempo Reação (min)	p_{H_2max} (kPa)	Conversão	
			(%)	TOF (x 10 ⁻³ s)
Hélio	300	0	41	67
Hidrogênio	360	1290	49	78
H ₂ (5 % vol.) + Ar	360	70	62	126

A Figura 2.1 mostra a seletividade molar (porcentagem de um produto específico do total da quantidade de produtos) para heptadecano e hidrocarbonetos C17 não saturados. A seletividade para C17 não saturado ocorre em atmosfera de He e para baixas conversões de ácido esteárico. Para altas conversões de ácido esteárico obteve-se como resultado alta seletividade em n-heptadecano. A reação de descarboxilação foi confirmada pela análise cromatográfica da fase gasosa que identifica a formação de dióxido de carbono.

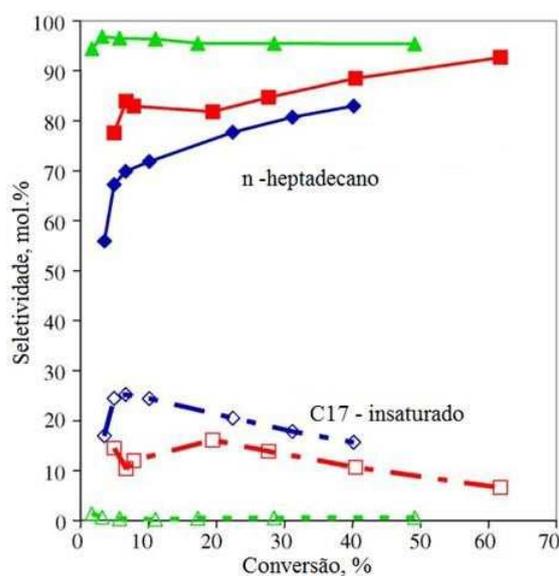


Figura 2.1 - Seletividade dos principais produtos da reação em função da conversão do ácido esteárico em diferentes atmosferas: (Δ) He, (□) H₂-Ar, (▲) H₂; a 17 bar e 300 °C. (Fonte: KUBICKOVÁ *et al.*, 2005)

Snåre *et al.* (2006) estudaram a reação de desoxigenação do ácido esteárico. Os experimentos foram realizados em um reator semi-batelada de 300 ml acoplado a um condensador e a uma camisa de aquecimento. A reação foi conduzida com 4,5 g de ácido esteárico, 1 g de catalisador e 86 g do solvente dodecano ($C_{12}H_{26}$), a 45 °C para torná-lo menos viscoso, e assim evitar as perdas do solvente quando transferido para o reator sob gás inerte (hélio, 25 ml/min) até a pressão de 6 bar. A mistura reacional foi, em seguida, aquecida com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min até 300 °C. Assim, ligou-se o misturador com uma velocidade de 1100 rpm para evitar a transferência de massa. O tempo de reação foi de 6 h.

Na reação de desoxigenação catalítica do ácido esteárico, o produto principal foi o *n*-heptadecano; no entanto, 1-heptadeceno e outros produtos C17 insaturados foram formados em menor quantidade. Os catalisadores analisados na reação foram (Pd, Pt, Ru, Mo, Ni, Ir e Os) todos suportados em carbono e em óxidos metálicos (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO e SiO_2), conforme Figura 2.2.

As reações de desoxigenação, isto é, descarboxilação e/ou decarbonilação a partir de matérias primas renováveis como o ácido esteárico foi convertido em compostos semelhantes ao diesel fóssil, dióxido de carbono e monóxido de carbono. Esta reação obteve performance eficiente para a grande variedade de catalisadores estudados. No entanto, os catalisadores suportados por carbono foram mais seletivos do que os demais suportados em óxidos metálicos. Além disso, a análise da fase gasosa demonstrou que a reação de descarboxilação foi favorável para o catalisador Pd/C, enquanto a decarbonilação para o catalisador Pt/C. A tabela 2.3 mostra o comparativo do metal Pd na conversão e na seletividade onde S_{n-C17} corresponde ao *n*-heptadecano, S_{1-C17} *n*-heptadeceno e $S_{\Sigma C17}$ moléculas cíclicas e aromáticas.

Foi verificado ainda que o efeito positivo do metal na reação de desoxigenação está na seguinte ordem decrescente Pd, Pt, Ni, Rh, Ir, Ru e Os.

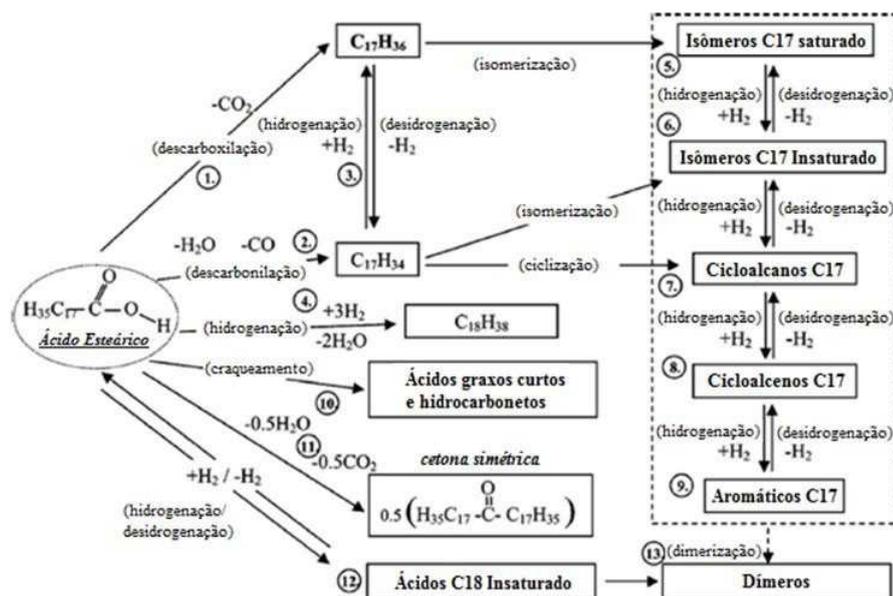


Figura 2.2 - Rotas de reação de desoxigenação de ácido esteárico sobre catalisadores metálicos suportados sob atmosfera inerte.
(Fonte: Snåre *et al.*, 2006)

Tabela 2.3 - Comparativo do desempenho dos catalisadores de Pd na reação de desoxigenação do ácido esteárico. Sendo as condições da reação definidas: 4,5 g de ácido esteárico, 86 g de dodecano, 1 g de catalisador a 300 °C, 6 bar, 6 h de reação e He como gás de arraste (Snåre *et al.*, 2005).

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade			
		S _{n-C17}	S _{1-C17}	S _{ΣC17}	Total S _{n-C17}
1 % Pd/C	33,4	52	6	36	94
10 % Pd/C	48,1	60	5	29	94
5 % Pd/C	100	95	0	3	98

Os resultados de seletividade mostraram que a formação de heptadecano foi maior para o catalisador 5% de paládio do que para os catalisadores com 1% e 10% de paládio. Outra conclusão é que a seletividade em relação ao heptadecano aumentou em função do aumento da conversão. Uma possível explicação para as baixas conversões seria que a formação de outros produtos C17, principalmente insaturados, poderiam ter causado

coqueamento catalítico e explicar a diminuição da atividade do catalisador 10% Pd/C em comparação com 5% de Pd/C.

Watanabe *et al.*(2006) estudaram a conversão do ácido esteárico acompanhando a formação de CO e CO₂ com o intuito de se conhecer a eficiência da desoxigenação em água supercrítica (SCW) a 400 °C, o que significa quanto da quantidade de átomos de oxigênio no ácido C17 é liberado como compostos gasosos.

A fim de elucidar o efeito do SCW na reação do ácido C17, foram realizados experimentos com e sem SCW. A Figura 2.3 (a) mostra os cromatogramas dos produtos líquidos da reação do ácido esteárico. O número exibido ao lado do pico do ácido esteárico é a conversão e (b) mostra o efeito de SCW sobre os rendimentos de CO e CO₂.

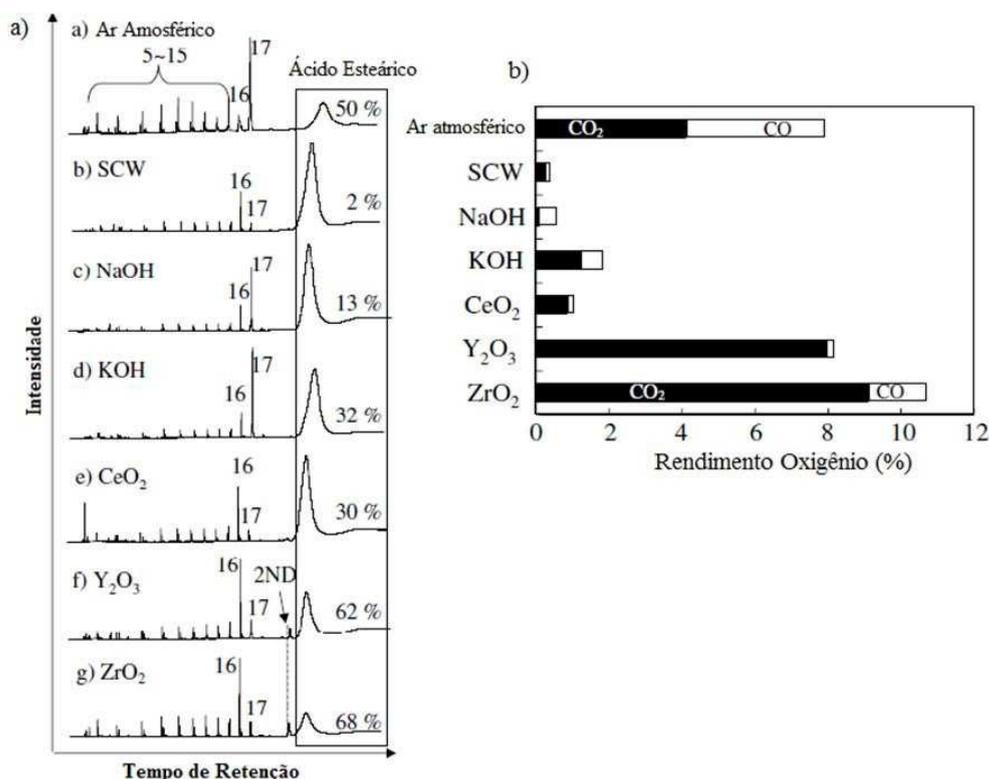


Figura 2.3 - (a) Cromatograma FID da conversão do ácido esteárico (673 K, 30 min), (b) Rendimento de CO e CO₂ (673 K, 30 min).
(Fonte: Watanabe *et al.*, 2006)

Conforme mostrado na Figura 2.3 (a), a conversão do ácido esteárico na atmosfera de Ar (sem SCW) foi de 50%, enquanto que na presença de SCW foi de 2%. Os produtos gasosos foram principalmente CO e CO₂ e os produtos líquidos foram grandes quantidades de

hidrocarbonetos (alcano e alceno) e algumas quantidades de compostos de carbonilo (aldeídos, cetona e ácido carboxílico) para todos os casos. O maior pico no cromatograma no caso da atmosfera Ar foi C17 alcano, enquanto que na presença de SCW foi o alceno C16. Havia dois picos (apenas alcano e alceno) em cada grupo pico no cromatograma em SCW e vários picos (às vezes quatro ou mais picos) foram encontrados no cromatograma na atmosfera de Ar. Na Figura 2.3 (b) as quantidades de CO e CO₂ na atmosfera Ar foram quase iguais, enquanto na presença de SCW, o rendimento de CO₂ era maior do que o CO.

Na reação de desoxigenação sem SCW, foi encontrada a formação de CO e muitos compostos de carbonila. Isso mostra que o ácido graxo C17- foi decomposto principalmente com a dissociação do grupo carboxílico como mostrado na Figura 2.4, ou seja, não há descarboxilação. O radical carbonilo de cadeia longa formado foi decomposto em CO ou composto de carbonila de cadeia curta. No entanto, ao adicionar SCW, o grupo carboxila foi estabilizado e o ácido graxo C17- decompôs-se em CH₃COOH e no alceno C16 a uma velocidade de reação lenta. Uma vez que a descarboxilação de CH₃COOH é muito lenta em SCW a 673 K, o rendimento de CO₂ foi muito baixo (0,4%) em comparação com a conversão (2%).

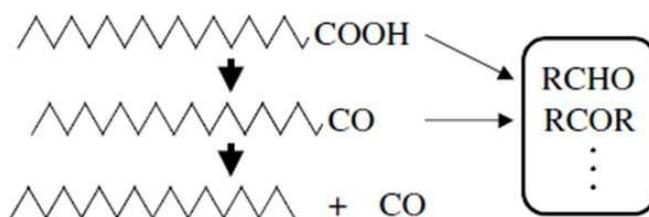


Figura 2.4 - Conversão de Ácido Esteárico sem água supercrítica (Ar atmosférico).
(Fonte: Watanabe *et al.*, 2006)

Fu *et al.* (2010) testaram diferentes catalisadores para a atividade de desoxigenação do ácido palmítico em reação hidrotérmica. Dois catalisadores heterogêneos, 5% de platina em carbono ativado (Pt/C) e 5% de paládio sobre carbono ativado (Pd/C) provaram ser eficazes para o propósito.

As reações desoxigenação foram realizadas em reatores semi-bateladas utilizando água como solvente e sem H₂ como gás de arraste. Foi feita a comparação do rendimento dos catalisadores 5%Pt/C e 5%Pd/C. Ambos os catalisadores foram testados sem reduções dos

catalisadores antes da reação, uma vez que, os catalisadores estariam expostos à oxidação hidrotérmica durante a reação. O tempo de reação foi de 3 h a 370 °C com cerca de 50 mg de ácido palmítico, o solvente água, 20 mg do catalisador 5% Pt/C. O rendimento molar da reação foi de $63 \pm 0,5\%$ de pentadecano. Na reação com as mesmas condições citadas acima, porém com 15 mg do catalisador 5% Pt/C em 1 h de reação a 370 °C, o rendimento molar de pentadecano foi de $76 \pm 5\%$. Assim, os melhores resultados foram obtidos para a reação com o catalisador Pt/C. Os catalisadores puderam ser utilizados novamente sem perdas de atividade.

Fu *et al.* (2011) mostraram o efeito da reação de descarboxilação hidrotérmica utilizando o catalisador Pt/C e solvente orgânico. Para o reagente ácido esteárico o catalisador Pt/C mostrou alta atividade e seletividade para heptadecano. No entanto, quando os ácidos graxos insaturados C18 (ácido oleico e linoleico) foram os reagentes, o rendimento de heptadecano foi baixa. Assim, em vez da descarboxilação formar alcanos, os ácidos graxos insaturados foram totalmente hidrogenados em ácido esteárico sem posterior descarboxilação. Estes estudos mostram que os catalisadores de Pt e Pd são eficazes para a descarboxilação de ácidos graxos saturados e ineficazes para a mesma reação com ácidos graxos insaturados na ausência de H₂ tanto em meio aquoso quanto utilizando solventes orgânicos. A adição de H₂ facilitou a descarboxilação de ácidos graxos insaturados nas reações catalisadas com Pt ou Pd. Entretanto, a adição de H₂ requer a sua geração que comercialmente o mesmo é obtido a partir da reforma a vapor do metano. Com isto, temos impacto ambiental e o intuito sustentável da reação utilizando ácidos graxos como matéria-prima para combustíveis não seria alcançado.

Santillan-Jimenez *et al.* (2013) realizaram a reação de descarboxilação do ácido esteárico em um reator de aço inoxidável operado em semi-batelada e utilizando como solvente 25 g de dodecano. O sistema foi mantido a 300 °C e 9,3 bar por 1,5 h, utilizando diferentes atmosferas de gases. As reações foram realizadas sob fluxo de 70 ml/min do gás (N₂, 10% H₂/N₂ ou H₂) e mecanicamente agitada a 1000 rpm. Foram utilizados catalisadores de Ni e Pd suportados em carbono. Os catalisadores 5%Pd/C e 20%Ni/C proporcionaram bons rendimentos de heptadecano (C17), conforme Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Descarboxilação do ácido esteárico sob os catalisadores 5% Pd/C e 20% Ni/C a 300 °C, 9,3 bar de pressão em diferentes atmosferas de gases (Santillan-Jimenez *et al.*, 2013).

Catalisador	Gás	Conversão (%)	Seletividade p/ C17 (%)
5% Pd/C	N ₂	58	87
5% Pd/C	10% H ₂ /N ₂	>99	97
5% Pd/C	H ₂	74	91
20% Ni/C	N ₂	19	26
20% Ni/C	10% H ₂ /N ₂	64	51
20% Ni/C	H ₂	80	81

Apesar dos inconvenientes como diminuição tanto na conversão como na seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa, o catalisador Ni/C apresentou uma alternativa interessante por ser mais barato que o Pd/C para a conversão de ácidos graxos e triglicerídeos na produção de hidrocarbonetos.

Hollak *et al.* (2014) realizaram a desoxigenação hidrotérmica de triglicerídeos sobre Pd/C a 250 °C. A desoxigenação hidrotérmica do ácido esteárico resultou na formação de heptadecano, indicativo de descarboxilação seletiva, Tabela 2.5 (entrada 3). Observou-se que nas condições reacionais propostas para o ácido esteárico sem a presença de catalisador (Experimento Branco - Tabela 2.5; entradas 1-2) nenhum produto de desoxigenação é formado confirmando a necessidade do catalisador. O experimento sem a utilização de catalisador com a trioleína mostra que a hidrólise térmica ocorre nas condições de reação atuais (entrada2).

Tabela 2.5 - Conversão e seletividade do produto na desoxigenação hidrotérmica de triglicerídeos e ácidos graxos e o efeito da adição de glicerol na atividade e seletividade do produto(a) (Hollak *et al.*, 2014).

Entrada	Reagente	Alimentação (mmol)	Glicerol (mmol)	Conversão (%)		Composição dos produtos da reação (%mol) ^(b)						TOF ^(c)	Balanço Molar (%mol)
				Glicerol	Reagente	AO	AE	oxigenados	C17 _{sat}	C17 _{unsat}	C17 total		
1 ^(d)	ácido esteárico	3,4	0	-	0	-	99	1	0	0	0	0	100
2 ^(d)	trioleína	1,2	1,2 ^(e)	21	100	91	3	6	0	0	0	0	100
3	ácido esteárico	3,5	0	-	13	-	87	0	13	0	13	2,2	100
4	tristearina	1,3	1,3 ^(e)	56	100	-	82	0	18	0	18	3,1	100
5	ácido oléico	3,5	0	-	41	59	26	2	5	3	8	1,8	95
6	ácido oléico+glicerol	3,4	1,2	51	63	37	36	10	7	7	14	2,4	97
7	ácido oléico+glicerol	3,4	12	13	86	14	40	9	16	20	36	6,1	99
8	trioleína	1,2	1,2 ^(e)	54	100	21	46	12	9	7	16	2,9	95
9	trioleína+glicerol	1,2	12	15	100	2	55	8	17	16	33	5,7	98
10	ácido oléico+MeOH ^(f)	1,2	0	-	95	5	42	9	34	6	40	7	96
11	trioleína+MeOH ^(f)	1,2	1,2 ^(e)	60	100	2	37	0	59	0	59	10,3	98

- (a) Condições de reação: 0,25 g Pd/C (0,1 mmol Pd), 25 ml H₂O, 250 °C, pressão autógena, tempo de reação: 20h. (b)AO=ácido oléico,AE=ácido esteárico,C17_{sat}=heptadecano,C17_{unsat}=heptadeceno.[c]TOF= 10⁻⁴ molHCs/(molPd_{sup}.s). (d) Experimento Branco, sem catalisador. [e] Glicerol presente após a hidrólise do reagente. [f] 2.8 mmol metanol resultando em rendimento de H₂após reforma de 1.2 mmol deglicerol.

Yeh *et al.* (2015) compararam catalisadores com diferentes quantidades de Sn como: Pt₃Sn/C, PtSn/C e PtSn₃/C com o catalisador Pt/C que é um catalisador eficaz para descarboxilação hidrotérmica de ácidos graxos saturados sem hidrogênio. Os experimentos foram realizados em água a 350 °C durante 2 h com o ácido esteárico (C18:0), com o ácido oleico (C18:1) e com o ácido linoleico (C18:2). Os reatores foram carregados com água de modo que a água líquida ocupe 95% do volume do reator nas condições reacionais. A razão ácido graxo para água foi de 108 μmol:1 g de água. Já a proporção para o catalisador foi de 5,4 mg:1 g de água. Para o catalisador Pt/C obteve-se uma seletividade para heptadecano de 70% quando o reagente era o ácido esteárico, mas apenas 16% e 8% quando se tratava dos ácidos oleico e linoleico, respectivamente. Os catalisadores Pt₃Sn/C e PtSn/C apresentaram maior seletividade em comparação com o catalisador Pt/C, enquanto o catalisador PtSn₃/C mostrou um rendimento molar ligeiramente inferior de heptadecano, Figura2.5.

Com relação aos reagentes, ácidos graxos insaturados, o catalisador Pt/C favoreceu a hidrogenação dos mesmos a ácido esteárico e, não a reação de descarboxilação. Partindo desta definição, os experimentos mostraram que as moléculas de água são fonte de hidrogênio para saturação dos ácidos graxos.

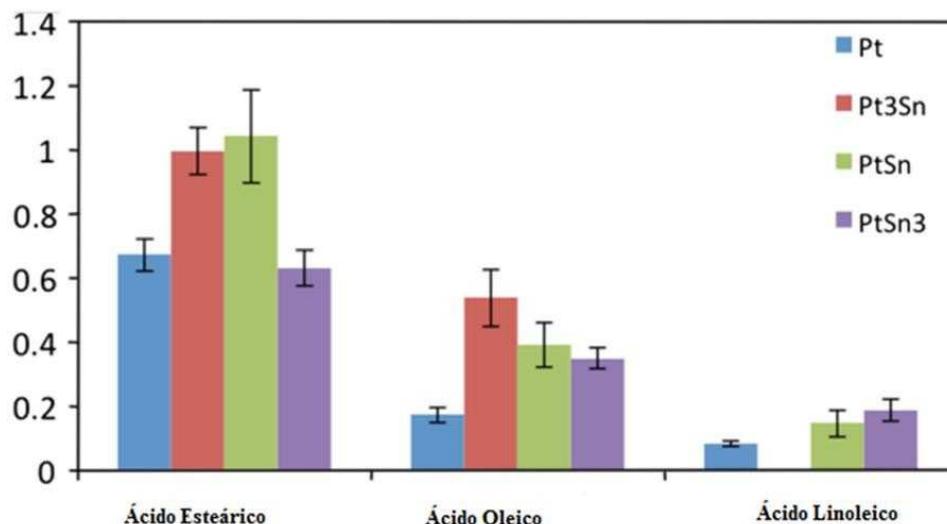


Figura 2.5 - Seletividade dos Catalisadores PtSn_x/C na descarboxilação de diferentes ácidos graxos a 350 °C por 120 min. (Fonte: Yeh *et al.*, 2015)

Shim *et al.* (2015) realizaram as reações de descarboxilação em um reator autoclave (100 ml) operando em batelada. Em um experimento, 27,5 g de ácido oleico e 0,6785 g de catalisador CoMo (reagente/catalisador = 40/1 em peso) foram transferidos para o reator e, posteriormente purgado com nitrogênio para remover o oxigênio remanescente. O reator, em seguida, foi aquecido a partir da temperatura ambiente até 300 °C a uma taxa de aquecimento de 4,5 °C/min e mantido na temperatura de reação por 3 h a 1 atm. A velocidade de agitação durante a reação foi fixada em 300 rpm. O reator foi posteriormente resfriado até a temperatura ambiente. Os produtos líquidos foram coletados após a filtragem do catalisador da fase sólida. Os produtos líquidos foram analisados utilizando cromatografia gasosa (HP 6890N) equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar (HP-5,30m).

A Figura 2.6 exhibe as possíveis vias da reação de desoxigenação do ácido oleico em condições inertes. Na primeira rota de reação, o ácido oleico é desoxigenado para 8-heptadeceno. Em seguida, o 8-heptadeceno é hidrogenado em heptadecano. A segunda rota é a hidrogenação do ácido oleico para formar ácido esteárico seguido de descarboxilação. A geração de hidrogênio em condições inertes é dada pela formação de ácido graxo di-insaturado para hidrogenação. Além, das possíveis reações secundárias como reações de craqueamento, cetonização, polimerização e aromatização.

A conversão de ácido oleico para os catalisadores de CoMo propostos no estudo seguiram a seguinte ordem: 0,5%Co0,5%Mo > 0,2%Co0,8%Mo > 0,1%Co0,9%Mo >

0,8%Co0,2%Mo > branco. O catalisador 0,5%Co0,5%Mo obteve uma conversão do ácido oleico de cerca de 88%, além de maior seletividade C17, cerca de 20,7% e eficiência de remoção de oxigênio. A maior conversão, seletividade C17 e eficiência de remoção de oxigênio deste catalisador na reação de descarboxilação sem hidrogênio pode estar relacionado a sua maior área de superfície BET e, conseqüentemente a maior facilidade de redutibilidade das espécies de CoMoO₄. Além disso, a acidez do catalisador favorece a reação de descarboxilação e a remoção de oxigênio. Como consequência, o catalisador 0,5%Co0,5%Mo pode ser um catalisador de descarboxilação promissor para o processo de atualização debiodiesel.

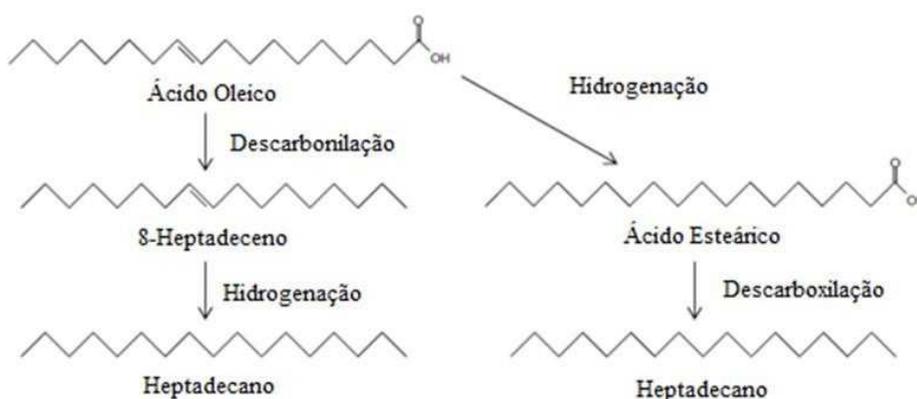


Figura 2.6 - Vias de reação para desoxigenação do ácido oleico em hidrocarboneto. (Fonte: Shim *et al.*, 2015)

Miao, *et al.* (2016) estudaram a reação de desoxigenação hidrotérmica do ácido palmítico conduzida em reator semi-batelada de 10 ml para produção de parafina com o catalisador Ni/ZrO₂. Os testes foram realizados variando a porcentagem em peso do catalisador, a pressão e a temperatura de 250 °C para 300 °C. Os experimentos foram conduzidos com 0,5 g de ácido palmítico, 4,5 ml de água e 0,5 g de catalisador durante 6 h de reação.

Os resultados mostram que a conversão de ácido palmítico e o rendimento de parafina aumentam com o aumento da % em peso de metal Ni de 0% a 20%, explicitando que os sítios metálicos têm papel chave para a formação de alcanos. O mesmo ocorre com o aumento da temperatura de 250 °C para 300 °C sob pressão de H₂ de 55 bar e uma carga de Ni a 10%. Com o aumento da pressão de H₂ a 300 °C utilizando o catalisador 10% Ni/ZrO₂, a conversão

do ácido palmítico e o rendimento de parafina aumentaram gradualmente. Para a pressão de 0 bar de H₂ tem-se uma conversão de ácido palmítico de 66,4%, enquanto que em uma pressão de 55 bar de H₂ a conversão de ácido palmítico chega a 99,8%. O rendimento de parafina também aumentou de 38% para 60% à medida que a pressão de H₂ aumentou de 0 para 7 bar. Acima de 7 bar de pressão, o rendimento de parafina não mudou significativamente.

A presença de água promoveu a descarbonilação do ácido palmítico. Foi verificado também que para a reação sem pressão de H₂, a conversão do ácido palmítico aumenta de 17,2% na ausência de H₂O para 64,2% na presença de H₂O. O rendimento de parafina também aumentou de 1,8 para 35,5%. No entanto, para a reação a 100 psi de H₂ a conversão do ácido palmítico e a produção de parafina na ausência de água foram de 60,7% e 35,5%, respectivamente. Para a reação nas mesmas condições de pressão, porém na presença de água, a conversão de ácido palmítico e o rendimento de parafina aumentaram para 88,2% e 66,8%, respectivamente. Assim, os resultados demonstraram que a presença de água promoveu a conversão do ácido palmítico e o rendimento de parafina.

Sugami *et al.* (2016) estudaram a produção de diesel renovável a partir da hidrogenação do óleo de colza seguida pela reação de descarboxilação hidrotérmica. A hidrogenação foi conduzida simultaneamente para produzir ácidos graxos saturados estáveis para o processo de descarboxilação. Os estudos anteriores mostram que, normalmente um solvente orgânico, como n-dodecano é adicionado para melhorar a fluidez dos reagentes e para evitar a desativação do catalisador. No entanto, a utilização deste solvente requer a separação e purificação após a reação, o que torna o processo complicado. Assim, as reações deste estudo foram conduzidas sem qualquer solvente orgânico de modo a simplificar o processo de produção de hidrocarbonetos como diesel renovável. Para a reação de descarboxilação hidrotérmica 0,9 g de ácidos graxos saturados obtidos pela reação de hidrogenação do óleo de colza e 0,05 a 0,45 g de Pd/C foram transferidos para um reator de 5 ml de volume com esferas de Hastelloy. O reator foi pressurizado com gás N₂ ou H₂ até a pressão de 10 bar. A descarboxilação foi, então, conduzida a 300 °C durante 120min.

Um estudo preliminar da reação de descarboxilação utilizando ácido esteárico e o efeito do gás atmosférico (N₂ ou H₂) foi investigada. Quando foi utilizado gás N₂ para pressurizar o sistema, não foi observada conversão nas condições de operação. No entanto, quando utilizado o gás H₂, obteve-se uma seletividade molar de 16,3% de n-heptadecano.

Após a determinação do gás de pressurização foi analisado o catalisador de melhor desempenho. Concluiu-se que 0,45 g do catalisador Pd/C apresentou 90,3% de conversão molar de ácido esteárico em n-heptadecano para uma descarboxilação eficaz de 0,9 g de ácido graxo nas condições estudadas.

Segue abaixo resumo dos artigos estudados na revisão bibliográfica com as principais variáveis e resultados na reação de desoxigenação, Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Resumo da reação de desoxigenação dos artigos revisados.

Autores	Reagente Catalisador	Solvente	Gás utilizado	T(°C)/ P(bar)	Duração (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)
Kubichova <i>et al.</i> (2005)	45 g de Ác. Esteárico e 1 g de 5% Pd/C	Dodecano	5% vol. H ₂ /Ar	300/17	6	62	≈ 93% de n-heptadecano e 7% de C17 insaturado
Snare <i>et al.</i> (2006)	4,5 g de Ác. Esteárico e 1 g de 1% Pd/C	Dodecano	He	300/ 6	6	33,4	≈ 52% de n-heptadecano, 6% de C17 insaturado, 36% moléculas cíclicas e aromáticas
Watanabe <i>et al.</i> (2006)	0.3 g de Ác. Esteárico e 0,3 g de (CeO ₂ , Y ₂ O ₃ e ZrO ₂)	1.0 g água super crítica	Ar	400/?	0,5	2% a 68%	Alceno C16
Fu <i>et al.</i> (2010)	50 mg de Ác. Palmítico e 20 mg de 5% de Pd/C	Água	-	370	3	-	≈ 63% de n-heptadecano e não cita os demais produtos
Santillan-Jimenez <i>et al.</i> (2013)	1,75 g de Ác. Esteárico e 0,5 g de 5% de Pd/C	Dodecano	10% H ₂ /N ₂	300/9,3	1,5	> 99%	97% Heptadecano
Santillan-Jimenez <i>et al.</i> (2013)	1,75 g de Ác. Esteárico e 0,5 g 20% Ni/C	Dodecano	10% H ₂ /N ₂	300/9,3	1,5	64%	51% Heptadecano - não cita os demais produtos
Hollak <i>et al.</i> (2014)	1,0 g Ác. Esteárico e 0,25 g de 5% Pd/C	Água	-	250/ Pressão Autógena	20	13	13% n-heptadecano e não cita os demais produtos
Yeh <i>et al.</i> (2015)	108 μmol de Ácido Esteárico 5,4 g de Pt/C	Água	-	350/-	2	-	70% de n-heptadecano não cita os demais produtos
Shim <i>et al.</i> (2015)	27,5 g Ác. Oleico e 0,6785 g de 0,5% Co, 0,5% Mo	-	-	300/1	3	88	20,7% de n-heptadecano não cita os demais produtos
Miao <i>et al.</i> (2016)	0,5 g de Ác. Palmítico e 0,5 g de Ni/ZrO ₂	Água	-	300/-	6	64,2	35,5% de parafina. Não especifica e não cita os demais produtos
Sugami <i>et al.</i> (2016)	0,9 g de ácidos graxos obtidos colza e 0,45 g de Pd/C	Água	H ₂	300/10	2	90,3	16,3% de n-heptadecano não cita os demais produtos

2.2 DEFINIÇÃO DO CATALISADOR BIMETÁLICO

Snåre, *et al.* (2006) compararam diferentes metais sobre os suportes Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , SiO_2 e carvão ativado na reação de desoxigenação do ácido esteárico obtendo como resultado que o efeito do metal com relação à atividade e seletividade é decrescente na seguinte ordem: Pd, Pt, Ni, Rh, Ir, Ru e Os.

Dumesic, *et al.* (2008) observaram que a atividade do catalisador pode ser grandemente aumentada quando utilizado um catalisador bimetalico. A adição de metais nobres a um catalisador de Ni pode reduzir a deposição de coque e, portanto, fornecer estabilidade. Em seus estudos os catalisadores foram preparados pela técnica de impregnação úmida. Nitrato de Paládio, Nitrato de Níquel e Hexacloroplatina (IV) foram respectivamente os precursores de Pd, Ni e Pt. A impregnação de Pd, Ni e Pt foram realizadas adicionando quantidades apropriadas da solução dos precursores no suporte alumina (Al_2O_3) com constante agitação a 60 °C por um período de 6 h. Os catalisadores foram então secos durante toda a noite a uma temperatura de 90 °C e calcinados, posteriormente a 500°C.

Mião, *et al.* (2016) afirmaram que os catalisadores de Ni suportados tem atraído interesse crescente para reações de desoxigenação de ácidos graxos devido a sua alta atividade de hidrogenação e por ser um metal de baixo custo e disponível. O aumento da fração mássica de Ni em catalisadores suportados em reações de desoxigenação de ácidos graxos (ácido palmítico) favoreceu o aumento da conversão e o rendimento de parafinas. O Pd, porém é um metal mais ativo e pode ser empregado em uma diversidade maior de reações com o inconveniente de ser mais caro.

Sendo assim, a combinação de metais nobres com um metal de menor custo é um atrativo para o presente trabalho, que tem como objetivo o estudo do catalisador bimetalico Pd-Ni associado a um suporte sólido a base de Níóbio.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

2.3.1 Fisissorção – Determinação da área específica (BET)

Para a caracterização textural de sólidos porosos, como volume, tamanho e a medição de área específica (*specific surface area*) em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ utiliza-se o método experimental de adsorção física de nitrogênio a 77 K, onde as isotermas de adsorção e dessorção são geradas a

partir de dados experimentais e estão relacionadas à quantidade de gás adsorvido a uma dada pressão, ou pressão relativa (P/P_0).

A técnica matemática BET (Brunauer, Emmett e Teller) para a medição de área específica consiste na passagem do gás nitrogênio (adsorvato) pela superfície do sólido seco (adsorvente) a pressões relativas (P/P_0). Sendo P a pressão parcial de equilíbrio à temperatura constante relacionada à pressão de vapor de saturação do adsorvato (P_0). O nitrogênio adsorvido fisicamente a cada pressão parcial causa alteração na composição do gás de saída, detectada por condutividade térmica, cujo sinal é registrado e integrado para determinar a quantidade adsorvida.

A determinação da área específica é de grande importância na avaliação do comportamento de suportes e catalisadores. A definição do BET para o suporte permite definir a melhor temperatura de calcinação para combinar área específica e dispersão do metal. Para o catalisador a importância do BET é para identificar se uma diminuição na atividade do catalisador pode ter origem numa diminuição da área específica e, portanto, no número de centros ativos disponíveis e não a uma alteração da sua atividade específica.

Martins, *et al.* (1989) verificaram mudanças na área superficial, volume de poro a diferentes temperaturas de pré-tratamento do fosfato de nióbio, conforme demonstrado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Área de superficial e volume de poros do fosfato de nióbio pré-tratado a diferentes temperaturas (Martins *et al.*, 2005).

Temperatura	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)
150 °C	277	0,352
300 °C	230	0,310
500 °C	182	0,287

2.3.2 Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Redução a Temperatura Programada (RTP) é uma técnica utilizada na caracterização química dos materiais sólidos. Ela tem sido aplicada, com muito sucesso, na caracterização dos catalisadores metálicos. A técnica consiste basicamente na redução de um óxido metálico, através da passagem de uma mistura gasosa contendo um gás redutor e um

diluyente, sobre a amostra, enquanto que a temperatura do sistema aumenta com uma taxa de aquecimento constante. A análise de RTP permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução dos precursores metálicos e dos sítios metálicos, determinar o consumo total de H_2 , verificar a temperatura máxima de redução e as possíveis interações existentes entre o metal-suporte e o metal-promotor. Esta interação é geralmente observada em catalisadores nos quais o metal está presente em baixas concentrações e com alta dispersão (SILVA, 2008).

O perfil de RTP consiste de um ou mais picos, onde cada pico representa um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido. Ele é obtido registrandose a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema.

Noronha *et al.* (1991) estudaram a RTP de uma série de catalisadores de Pd suportado em SiO_2 e Nb_2O_5 , Figura 2.7, preparados através de um precursor de $PdCl_2$ com concentração de aproximadamente 2% em peso de Pd. O perfil de RTP de Pd/ Nb_2O_5 , há uma grande adsorção de H_2 , à temperatura ambiente, seguido por um importante pico de dessorção na temperatura de 345 K (72 °C). Um pequeno consumo de H_2 também ocorre na temperatura acima 573 K (400 °C) e para a temperatura de 773 K (500 °C) foi observado um consumo insignificante de H_2 .

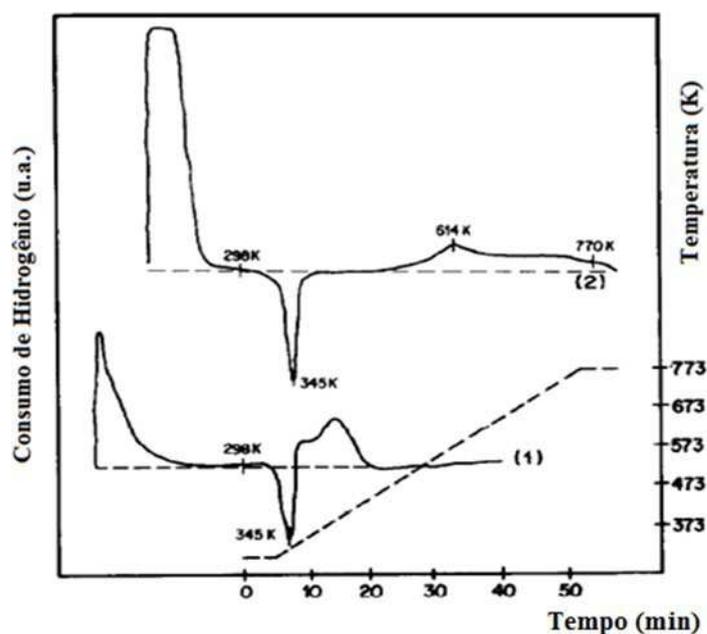


Figura 2.7 - Perfis de RTP dos catalisadores de Pd suportado em sílica e nióbio: (1) Pd/SiO₂ e (2) Pd/Nb₂O₅. (Fonte: Noronha *et al.*, 1991)

Noronha *et al.* (2000) verificaram que o perfil RTP do catalisador 0,97%Pd/Nb₂O₅ tendo como precursor de Pd, o PdCl₂ que apresentou um consumo de H₂ à temperatura ambiente seguido de um pico em torno de 380 K (107 °C) e outros dois picos na temperatura de 516 K (243 °C) e 1195 K (922 °C). Os resultados mostraram que as espécies de oxiclreto de paládio (PdO_xCl_y) são mais fortemente ligadas que as espécies PdO. Assim, o pico a altas temperaturas é atribuído à redução de PdO_xCl_y enquanto que a absorção de H₂ à temperatura ambiente corresponde à redução de PdO. Na temperatura ambiente temos além da redução do PdO temos a adsorção na superfície metálica, Figura 2.8.

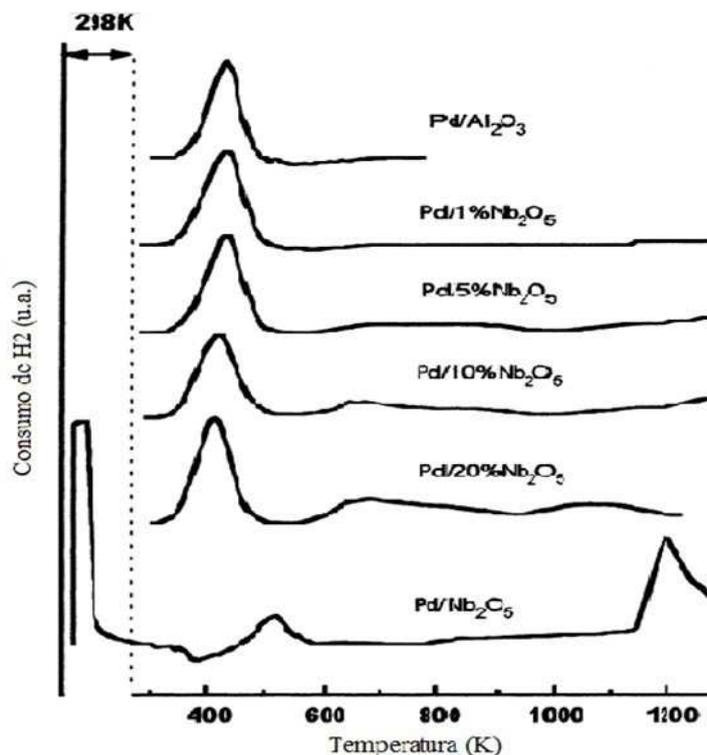


Figura 2.8 - Perfil de RTP dos catalisadores Pd/Nb₂O₅/Al₂O₃.
(Fonte: Noronha *et al.*, 2000)

Wojcieszak, *et al* (2006) verificaram que as interações Ni-Nb₂O₅ são muito fortes. Isto tem uma influência mútua na redução dos dois componentes. Foi observado um pico de redução para o catalisador 1% Ni no intervalo de temperatura (783 - 838 K) mais intenso quando comparado com o catalisador 5% Ni (695 K). Esses resultados refletem as várias forças de interação nos catalisadores. A redução a temperatura elevada do catalisador com baixa carga de níquel é justificada considerando que os átomos do metal estão muito próximo com o suporte. Por outro lado, para catalisadores com maior % em peso do níquel parte do precursor de Ni não está diretamente ligado ao suporte e, provavelmente formaram as espécies NiO que são mais facilmente reduzidas a temperaturas mais baixas. Estudos dos perfis RTP-H₂ de 1 - 5 % de Ni nos catalisadores Ni/Nb₂O₅ mostraram que o pico de redução ocorre em temperaturas que dependem da quantidade de Ni disponível no catalisador. Isto foi atribuído à existência de uma forte interação metal-suporte, Figura 2.9.

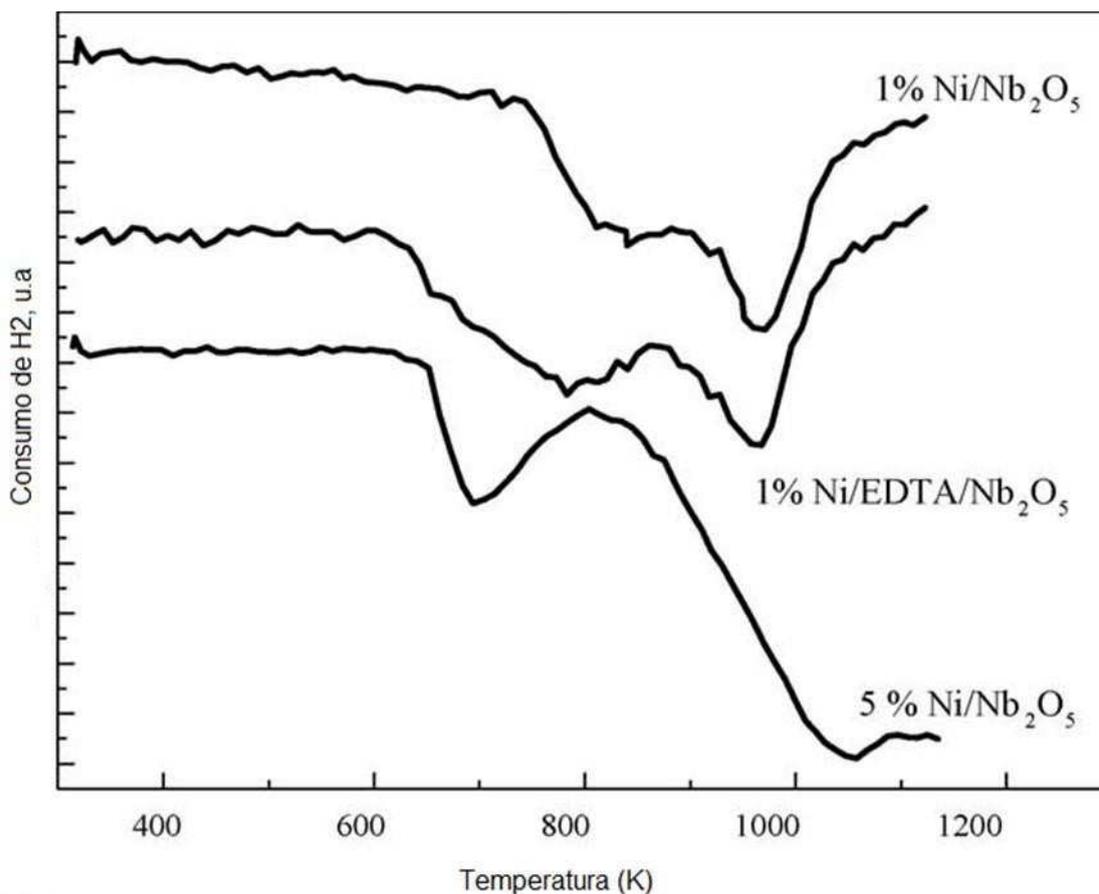


Figura 2.9 - Perfil de RTP dos catalisadores 1%Ni/Nb₂O₅ e 5%Ni/Nb₂O₅.
(Fonte: Wojcieszak, *et al.*, 2006)

Massard, *et al.* (2007) estudaram os perfis de RTP dos catalisadores bimetálicos de Ni-Pd suportados em alumina e calcinados na temperatura de 200 °C com as seguintes concentrações do metal em peso: A (1,18% Ni e 0% Pd), C (1,26% Ni e 0,13% Pd) e G (0% Ni e 0,25% Pd), sendo todos os catalisadores calcinados a 200 °C. Os precursores utilizados foram: o Nitrato de Níquel Hexahidratado, Ni(NO₃)₂•(H₂O)₆ e o Acetil-acetanoato de Paládio (II), Pd(acac)₂. Pode ser observado um pico de redução em torno de 420 °C no perfil RTP do catalisador de Ni (A). Para o catalisador de Pd, G o perfil RTP mostrou uma redução larga e fraca com pico a uma temperatura de 420 °C, o que pode ser explicado devido a decomposição e liberação do acetilacetona ainda presente no catalisador, utilizado para o seu preparo. O perfil RTP do catalisador C, o bimetálico de paládio e níquel mostrou um pico de redução a uma temperatura mais baixa 390 °C quando comparado com os catalisadores A e G. Assim, de acordo com a literatura, a adição de átomos de Pd na superfície das partículas de Ni deve diminuir a temperatura de redução de Ni conforme indicado na Figura 2.10.

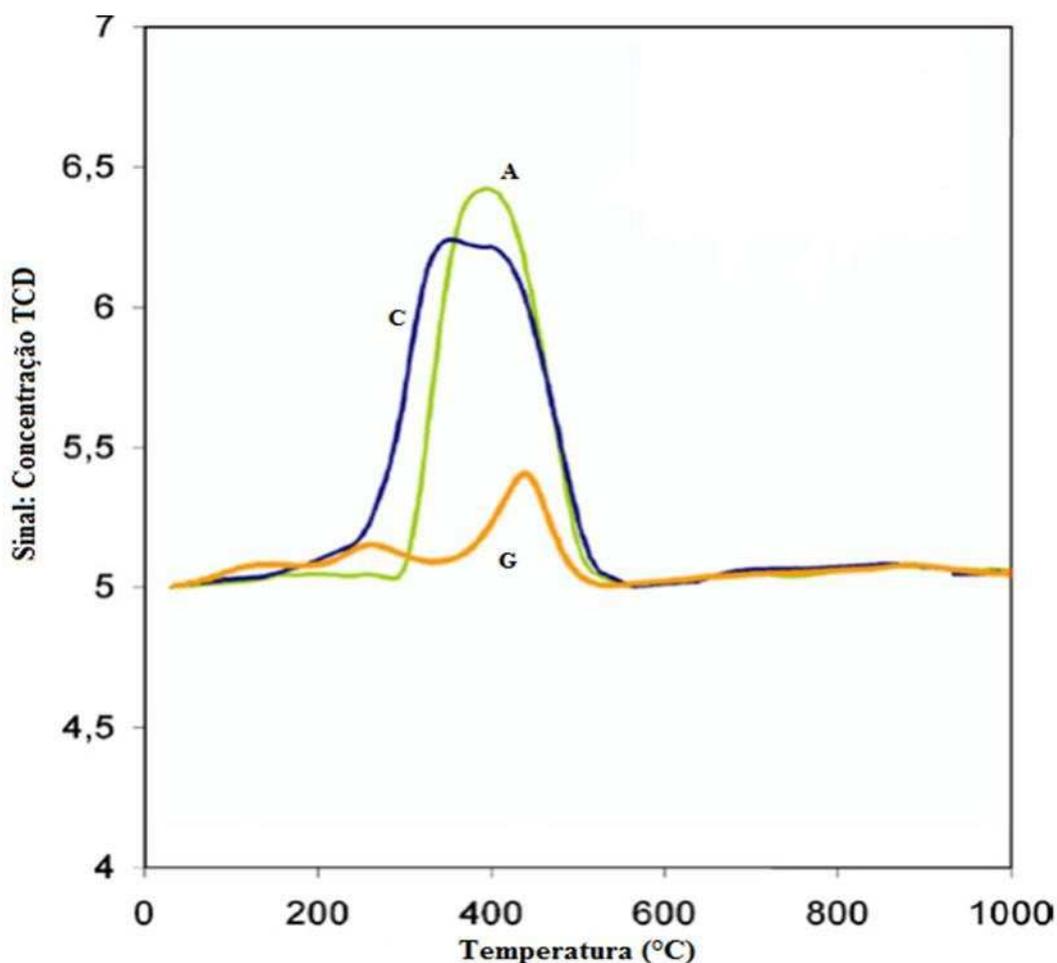


Figura 2.10 - Perfil de RTP dos catalisadores A (1,18% Ni/Al₂O₃), C (1,26% Ni-0,13% Pd/Al₂O₃) e G (0,25% Pd/Al₂O₃).
(Fonte: Massard, *et al.*,2007)

Dumesic, *et al.* (2008) mostraram que o RTP para o catalisador 10%Ni/Al₂O₃, que utiliza como precursor Ni(NO₃)₂•6H₂O, apresentou dois picos de redução um a 700 °C e outro a 800 °C. Esses picos podem estar associados à redução do NiO que tem forte interação com o suporte alumina e também devido a influência da calcinação a 500 °C. Com a adição 1%Pd, precursor Pd(NO₃)₂, formando o bimetálico 1%Pd10%Ni/Al₂O₃ houve uma diminuição na observados sendo que o pico do ombro a uma temperatura mais alta corresponde ao pico de redução do Ni observado para o monometálico 10%Ni/Al₂O₃. O pico de redução a 345 °C corresponde a redução da liga Ni-Pd, isto porque a mesma é maior do que a temperatura de redução do monometálico 1% Pd/Al₂O₃ (110 °C), Figura2.11.

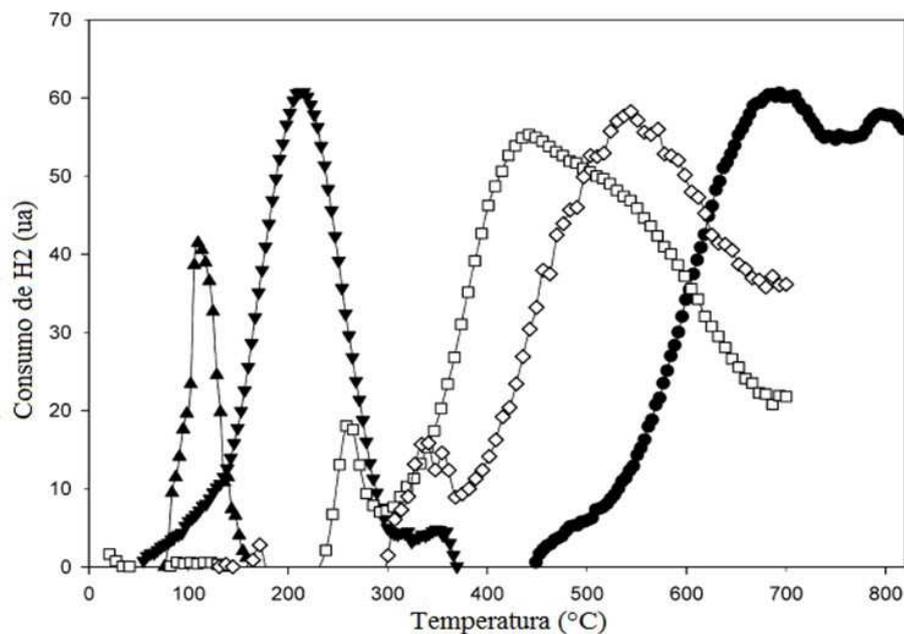


Figura 2.11 - Perfil de RTP dos catalisadores: 1%Pt/Al₂O₃ (▼), 1% Ni/Al₂O₃ (●), 1% Pd/Al₂O₃ (▲), 1%Pt10%Ni/Al₂O₃ (□) e 1%Pd10%Ni/Al₂O₃ (◇).
(Fonte: Dumesic, *et al.*, 2008)

Hilli, *et al.* (2015) no estudo de caracterização por RTP dos catalisadores de Pd e Ni suportados por γ -Al₂O₃ ou γ -Al₂O₃-La₂O₃ sugerem que os monometálicos de Pd e Ni competem por sítios do suporte. A competição observada afeta as interações entre Pd-suporte e Ni-suporte e conseqüentemente sua atividade. Os catalisadores bimetálicos, no entanto, tiveram uma maior atividade calítica quando comparada a atividade dos monometálicos, devido à maior carga de metal ativo permitida e à presença da faseNiO.

2.3.3 Dessorção a Temperatura Programada(TPD)

A análise de dessorção à temperatura programada é um método bastante utilizado para a caracterização da fase metálica, ácida ou básica e tem como objetivo pesquisar a interação entre o adsorvente/adsorbato. No caso de sítios metálicos é comum a utilização de H₂ e CO como moléculas de adsorbatos pela especificidade.

Ciuparu, *et al.* (2000) conduziram os experimentos de dessorção a temperatura programada (TPD) utilizando o controlador de vazão de gases (Brooks 5850) e analisando os reagentes e produtos através de espectrômetro de massas (Hewlett-Packard, MS 5971A) para

350 mg do catalisador 1,3%Pd/Al₂O₃. O CO (10% CO-He) foi utilizado como gás adsorbato a temperatura ambiente por 30 min. O catalisador foi então na sequência submetido a um fluxo de He por 30 min também em temperatura ambiente para a remoção de todas as espécies adsorvidas fisicamente antes de iniciar o aumento de temperatura. Todos os experimentos foram realizados a temperatura constante e pressão atmosférica.

Antes de iniciar o TPD os catalisadores foram calcinados in situ em um fluxo de O₂ a 550 °C por 2 h, para garantir que todas as espécies carbonáceas depositadas na superfície do catalisador estavam na forma de óxido. Posteriormente, foi realizada uma “limpeza” com fluxo de He a 550 °C por 30 min e, então o catalisador foi resfriado até a temperatura ambiente. Depois deste pré-tratamento, o catalisador foi denominado "oxidado". Denominou-se também o catalisador "pré-reduzido" o obtido por calcinação em fluxo O₂ por 2 h, “limpeza” com fluxo de He a 550 °C por 30 min e redução em fluxo de CO por 2 h a 550 °C seguido de resfriamento até a temperatura ambiente. As amostras definidas como pré-envelhecidas foram obtidas pelo seguinte pré-tratamento: calcinação em fluxo O₂ por 2 h, “limpeza” com fluxo de He a 550 °C por 30 min e “envelhecimento” em condições estequiométricas para a mistura de CO/NO/C₃H₆/O₂ a 850 °C por 2 h e “limpeza” com fluxo de He por 30 min a 850 °C seguido de resfriamento até a temperatura ambiente em fluxo de He.

Há diferentes perfis TPD-CO em função do pré-tratamento de cada catalisador. Estas diferenças estão relacionadas a composição mássica das partículas suportadas. Para todos os catalisadores, uma fração significativa de CO adsorvido é dessorvido em CO₂. Para o catalisador pré-oxidado, uma potencial fonte de CO₂ consiste na oxidação do CO adsorvido com oxigênio devido a presença de partículas não reduzidas completamente como PdO. No entanto, estudos afirmam que partículas metálicas de Pd favorecem a formação de CO₂ por meio também da reação de desproporção do CO: $2\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$.

Para todos os catalisadores, o CO dessorveu em um único pico. O pico máximo de CO ocorreu a aproximadamente 205 °C para a amostra oxidada 100 °C inferior a temperatura de dessorção de CO e as amostras pré-envelhecidas e pré-reduzidas apresentaram pico na temperatura de 308 °C. No entanto, a amostra pré-oxidada, também apresentou um pico ombro centrado perto de 308 °C. Sabe-se que o CO adsorve fortemente o Pd metálico, mas, por incompleto para o PdO. Isto indica claramente que, após o pré-envelhecimento sob fluxo de CO/NO/C₃H₆/O₂ a temperatura de 850 °C ou pré-redução em CO a 550 °C, o Pd está no

estado metálico, enquanto que para o catalisador pré-oxidado, as partículas de Pd estão em um estado diferente. O mais provável é que o Pd esteja na forma de PdO, Figura 2.12.

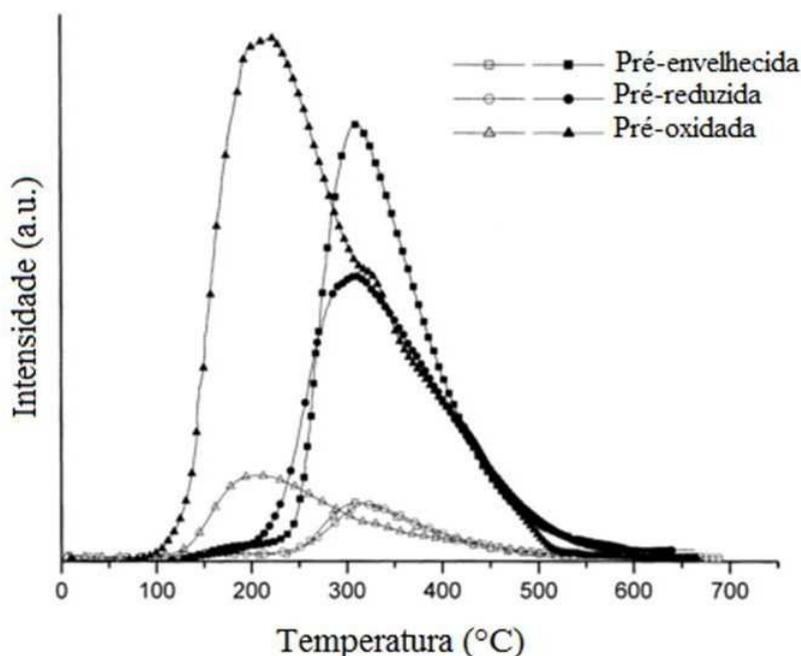


Figura 2.12 - Perfil de TPD de adsorção de CO a temperatura ambiente para o catalisador 1,3%Pd/Al₂O₃ na forma pré-oxidado, pré-reduzido e pré-envelhecido. Símbolos “abertos” representam a dessorção de CO enquanto que os símbolos preenchidos a dessorção de CO₂. (Fonte: Ciuparu, *et al.*, 2000)

Dumesic *et al.* (2008) realizaram as análises de dessorção à temperatura programada para os catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni-Pt/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ e Ni-Pd/Al₂O₃. Para a dessorção de CO sobre a nano-fibra de alumina, parte do CO é convertida em CO₂ que pode ser o resultado da combinação de duas reações, denominada water gas shift (WGS) e reação de Boudouard. Jackson *et al.* sugerem que a reação de WGS durante a dessorção de CO ocorre provavelmente por causa da dehidroxilação da alumina (Equação 2.1), enquanto que Noronha *et al.* sugeriu que, na ausência de grupos OH suficiente, grupos de CO passam para a reação de Boudouard (Equação 2.2). Essas reações ocorrem devido às altas temperaturas necessárias para a dessorção. Assim, a distribuição do adsorvente em equilíbrio pode interagir um com o outro (Equação 2.1) e com grupos de OH presentes na superfície do suporte do óxido metálico (Equação 2.2). As reações de water gas shift (WGS) e reação de Boudouard são descritas a seguir:



Os catalisadores bimetálicos Ni-Pt/Al₂O₃ e Ni-Pd/Al₂O₃ mostram uma maior taxa de dessorção de CO na região α , isto é, baixa E' (energia de ativação da dessorção), sugerindo um aumento da adsorção dos sítios a baixa temperatura. A adição de Pt e Pd ao Ni pode formar uma superfície heterogênea ou diferentes redes de espaçamento levando a diminuir a quimissorção para dois sítios. A Tabela 2.8 mostra os resultados de dispersão dos catalisadores em estudo e a Figura 2.13.

Tabela 2.8 - Resultados de Dispersão dos Catalisadores monometálicos e bimetálicos (Dumesic *et al.*, 2008).

Catalisador	Dispersão (%)
10%Ni/Al ₂ O ₃	3,56
1%Pd/Al ₂ O ₃	18,6
1% Pt/Al ₂ O ₃	53,60
1%Pd10%Ni/Al ₂ O ₃	2,95
1%Pt10%Ni/Al ₂ O ₃	4,62

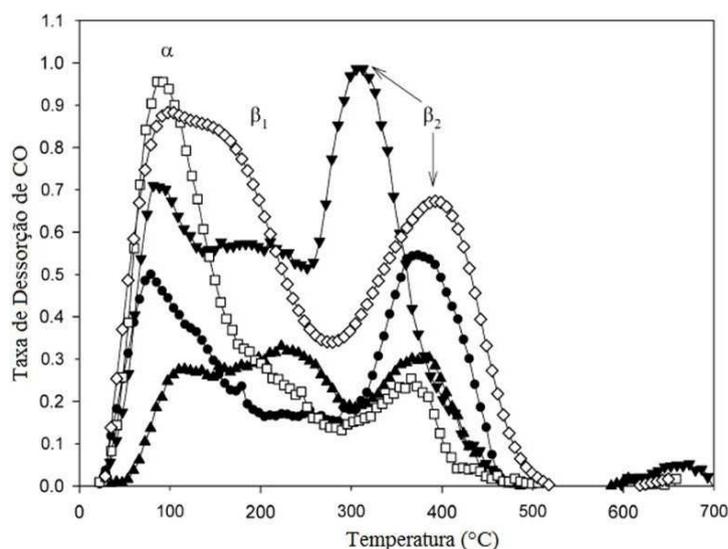


Figura 2.13 - Resultados do TPD-CO para os catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em alumina: 1%Pt/Al₂O₃ (▼), 1% Ni/Al₂O₃ (●), 1% Pd/Al₂O₃ (▲), 1%Pt10%Ni/Al₂O₃ (□) e 1%Pd10%Ni/Al₂O₃ (◇). (Fonte: Dumesic, *et al.*, 2008)

CAPÍTULO 3. MATERIAL E MÉTODOS

Descreve os procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Detalha o método de preparo dos catalisadores, as técnicas utilizadas na caracterização e a reação de desoxigenação do ácido esteárico e metodologia de preparo e obtenção do produto.

3.1 MATERIAL UTILIZADO

3.1.1 Reagentes e Gases

Os reagentes e gases utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores, bem como na reação de desoxigenação hidrotérmica do ácido esteárico são apresentados abaixo:

- Ácido esteárico 95%, fornecido pela empresa SigmaAldrich;
- Fosfato de nióbio ($\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), fornecido pela empresa CBMM;
- Solução de Nitrato de Tetraaminapaládio (II) - $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \cdot (\text{NO}_3)_2$ com 10% em peso de Pd, fornecido pela Sigma-Aldrich;
- Cloreto de Paládio - (PdCl_2) com 60% em peso de paládio, fornecido pela Sigma-Aldrich;
- Cloreto de Níquel Hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), fornecido pela Univar;
- Clorofórmio (P.A), fornecido pela Vetec Química Fina;
- H_2 com 99,9% de pureza, fornecido pela White Martins;
- He com 99,9% de pureza, fornecido pela White Martins;
- Ar com 99,9% de pureza, fornecido pela White Martins;
- CO com 99,9% de pureza, fornecido pela White Martins;
- CO_2 com 99,9% de pureza, fornecido pela Air Products;
- Ar sintético com $(20 \pm 0,5)\% \text{O}_2$ e $(80 \pm 0,5)\% \text{N}_2$, fornecido pela White Martins;
- N_2 líquido com 99,9% de pureza, fornecido pela White Martins.

3.1.2 Equipamentos e programas utilizados

Os equipamentos para a realização deste trabalho utilizados foram os seguintes:

- Balança analítica, marca BE Engineering;

- Forno mufla, marca Fonitec-Ind. e Com.Ltda.;
- Estufa para esterilização e secagem, marca Odontobrás – modelo EL1.3;
- Cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-17A;
- Cromatógrafo Agilent, modelo GC7890A;
- Rotoevaporador, marca Tecnal;
- Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo;
- Equipamento ASAP 2020 da Micromeritics;
- Reator STR Snipe Tite de 500 ml acoplado ao controlador de Temperatura e agitação, da empresa Autoclave Engineers;
- Utensílios diversos como béqueres, erlenmeyers, buretas, espátulas, funis de separação, lâ de vidro;
- Programa Origin 8.0.

3.2 MÉTODOS UTILIZADOS

3.2.1 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores utilizados neste estudo foram preparados através da técnica de co-impregnação úmida. Nitrato de Tetraaminapaládio (II) (Solução 10 % em água, Aldrich) e Cloreto de Paládio (60% de paládio, Aldrich) foram utilizados como precursores de Paládio, e Cloreto de Níquel Hexahidratado como precursor de Níquel. Como suporte utilizou-se o Fosfato de Nióbio calcinado em mufla a 500 °C.

Solução de cloreto de níquel, 10% em peso foi preparada diluindo o reagente com água destilada, enquanto a solução de cloreto de paládio, 10% em peso, foi preparada diluindo o mesmo com ácido clorídrico concentrado. Quantidades adequadas de solução dos precursores foram adicionadas ao suporte NbOPO₄ calcinado. Precursor e suporte foram transferidos para um balão de 500 ml onde permaneceram sob agitação por 6 h a 60 °C e 60 rpm em um rotoevaporador. Em seguida, a secagem foi conduzida a vácuo, a uma temperatura de 120 °C por 40 min. Para esfriar, a amostra foi mantida em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Em seguida foi efetuada a etapa de calcinação dos catalisadores, com taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 300 °C, mantendo-se esta temperatura durante 4 h e posteriormente a mufla desligada para que a amostra atingisse a

temperatura ambiente. A Figura 3.1 representa o esquema do processo de preparação dos catalisadores pelo método de impregnação úmida.

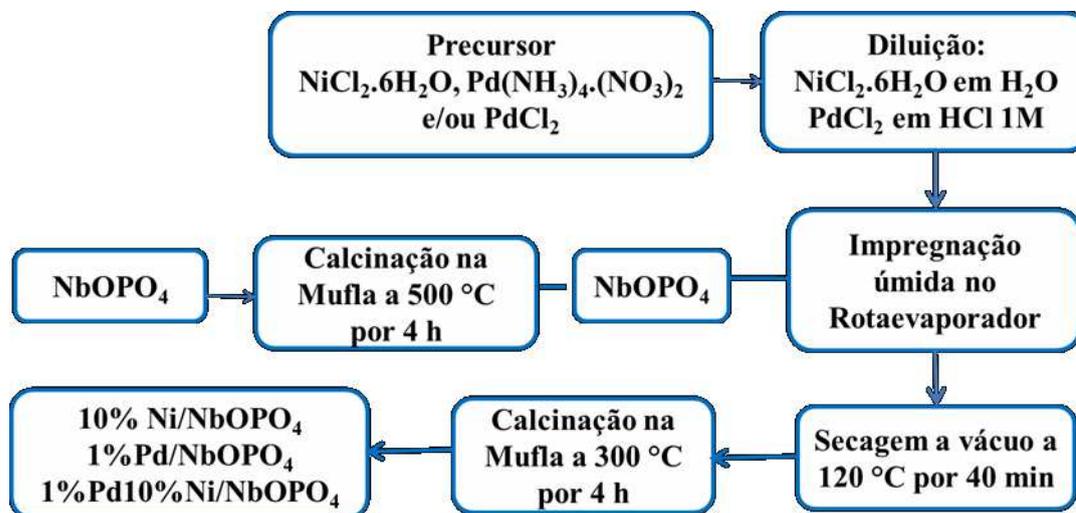


Figura 3.1 - Representação esquemática do preparo dos catalisadores monometálicos e do catalisador bimetálico por impregnação úmida.

3.2.2 Caracterização dos Catalisadores

3.2.2.1 Fisissorção – Determinação da área específica(BET)

A textura do catalisador é extremamente importante para determinar a atividade e a seletividade catalítica. A área superficial determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos.

A análise da área superficial foi realizada para o suporte e os catalisadores pela técnica de adsorção física de nitrogênio. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas a 77 K usando o aparelho Micrometrics ASAP 2020.

Os experimentos foram conduzidos primeiramente para o suporte com o intuito de definir a melhor temperatura de calcinação. O suporte NbOPO₄ foi calcinado na temperatura de 300 °C e 500 °C. Ambas as calcinações do suporte ocorreram a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em forno mufla que ao atingir a temperatura desejada permaneceram a 300 °C e 500 °C por 4 h. Após a definição da temperatura de calcinação através da análise de fisissorção do suporte foi feito o preparo dos catalisadores. Após o preparo os mesmos foram submetidos à análise de fisissorção com o objetivo de identificar a influência dos metais na área superficial do catalisador.

Para a análise de fisissorção as amostras foram previamente tratadas em vácuo com taxa de aquecimento de 1 °C/min até 90 °C e permaneceram a 90 °C por 4 h para a remoção de impurezas voláteis e umidade e, posteriormente, resfriadas até a temperatura ambiente, iniciando-se a análise a uma temperatura de -196 °C com N₂ líquido, obtendo assim as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ em diferentes pressões parciais.

A área específica foi obtida utilizando o método de BET que são obtidos diretamente do software do equipamento ASAP 2020.

3.2.2.2 Redução a Temperatura Programada(RTP)

A técnica de redução à temperatura programada é bastante sensível às condições de preparação do catalisador, ou seja, cada precursor tem seu o perfil de redução característico.

As análises de RTP foram realizadas para o suporte NbOPO₄ e para os catalisadores 10%Ni/NbOPO₄ e 1%Pd10%Ni/NbOPO₄ em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo. Os resultados das análises de RTP fornecem informações sobre o estado de oxidação, interação entre o metal óxido e o suporte, além de indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos.

O suporte e os catalisadores foram inicialmente pesados, em aproximadamente 100 mg e transferidos para um reator de quartzo que pode ser acoplado à unidade multipropósito. Todas as amostras em análise foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min sob fluxo gasoso de 30 ml/min H₂/Ar (5 % v/v). O fluxo foi mantido constante através de um controlador de fluxo mássico e a temperatura controlada por um programador/controlador com início na temperatura ambiente e término a 900 °C. Ao atingir a temperatura de 900 °C, o experimento permaneceu nessa temperatura durante 30 min para garantir que o sistema mantivesse estável, conforme Figura 3.2.

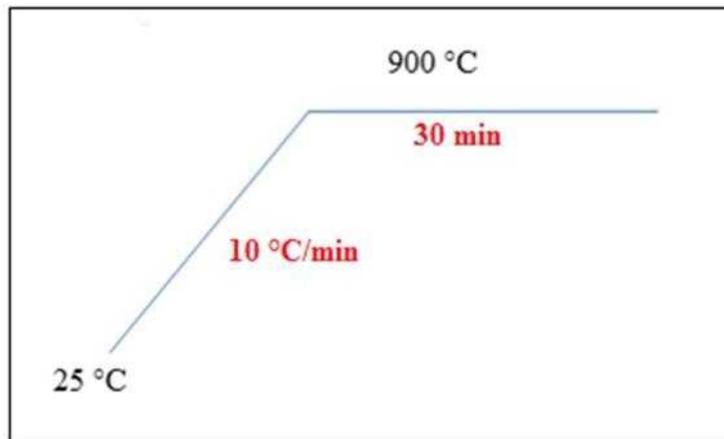


Figura 3.2 - Rampa de temperatura para a realização da RTP do suporte e dos catalisadores.

Para o cálculo da massa necessária para a análise de RTP utilizou-se as equações 3.1, 3.2 e 3.3. Para o catalisador bimetálico foi considerado apenas a massa de níquel, uma vez que, a concentração deste metal é muito superior à concentração de paládio.

$$\text{---} \quad (3.1)$$

- Onde:
- β é a taxa de aquecimento em(°C/min);
- S^0 é a quantidade inicial das espécies redutíveis na amostra(mol);
- V^* é a vazão total do gás de redução(cm^3/s);
- C^0 é a concentração inicial do gás de redução (mol/cm^3). P é um parâmetro de solução que deve estar entre 20 e 50 s. O P utilizado foi de 20s.
- O valor de C^0 é obtido pela Equação 3.2, onde a P é a pressão atmosférica e o valor obtido deve ser multiplicado pela percentagem de H_2 utilizado.

$$3.2$$

$$\text{---} \quad \text{---}$$

$$3.3$$

Para a determinação do consumo de H₂ nas curvas de RTP, utilizou-se padrão de Óxido de Cobre (CuO). Verifica-se estequiometricamente que 1 mol de H₂ é necessário para promover a redução de 1 mol de CuO a Cu⁰, conforme Reação 3.1.



Por exemplo, a área sob a curva de redução de CuO, para uma massa de 15 mg de CuO foi de 11213, indicando a presença de $1,63 \times 10^{-4}$ mol de CuO e, conseqüentemente, o consumo de $1,63 \times 10^{-4}$ mol de H₂, Figura 3.3. Com esses dados e através da área total calculada para cada catalisador de níquel, calculou-se a quantidade de H₂ consumido na redução dos catalisadores, através das Equações 3.4 e 3.5.

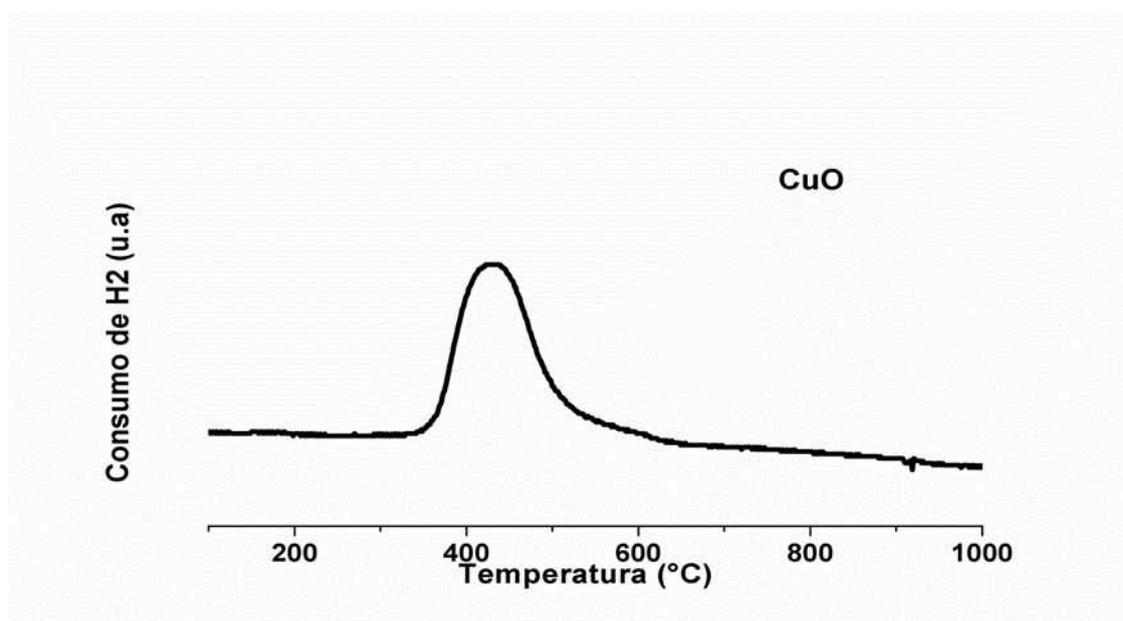


Figura 3.3 - Gráfico consumo de H₂ versus temperatura para o padrão (CuO) utilizado na quantificação do consumo de H₂ nas análises de redução a temperatura programada do suporte e dos catalisadores.

(3.4)

(3.5)

Na qual:

n_{H_2cat} = quantidade de H_2 em mols consumida para redução;

A_{cat} = área total obtida

n_{H_2CuO} = quantidade de matéria de H_2 consumido na redução de CuO ;

A_{CuO} = área total obtida na redução do padrão CuO .

Após a determinação do número de real de H_2 consumido na análise de RTP, quantificou-se o número teórico de mols de H_2 necessário para a redução dos óxidos, pois através dessa análise é possível constatar se o óxido analisado sofreu redução e se esta foi total ou parcial.

O cálculo do consumo teórico de H_2 foi fundamentado na estequiometria da reação de redução do NiO , Reação 3.2.



Portanto para redução de 1 mol de NiO a Ni^0 são necessários 1 mol de H_2 . Desta maneira, o consumo teórico de H_2 para ambos os óxidos pode ser descrito pela Equação 3.6.

(3.6)

Onde:

n_T = quantidade de matéria teórico consumido na redução;

n_{oxi} = massa de óxido utilizada dividida pela massa molar do mesmo;

$n_{H_2rç}$ = quantidade de matéria de H_2 estequiométricos na reação.

3.2.2.3 Dessorção a Temperatura Programada de CO(TPD-CO)

As análises de TPD foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo. A vazão volumétrica gasosa foi controlada por um controlador de fluxo mássico. A calibração foi realizada medindo-se a vazão real de gás em um bolhometro a 1 atm e 25 °C. O reator de quartzo utilizado na unidade foi aquecido por um forno de cerâmica e a temperatura do forno foi monitorada por um programador linear de temperatura Therma TH 2231P. A temperatura do reator foi medida por um termopar tipo K.

Assim a análise de TPD pode ser resumida da seguinte forma:

Redução – Adsorção isotérmica – Dessorção dos gases fissorvidos.

Cerca de 300 mg do catalisador foi transferido para um reator de quartzo e submetido a um pré-tratamento (ativação) com uma corrente de H₂ puro (30 ml/min), sob aquecimento de 25 °C a 500 °C a uma taxa de aquecimento de (10 °C/min), permanecendo na temperatura de 500 °C por 5 h. Em seguida, é feita a limpeza do catalisador passando He sob o catalisador, por mais 1 h na temperatura de 500 °C, esfriando, logo após, até a temperatura ambiente, Figura 3.4. Após o processo de ativação do catalisador ocorre, então a adsorção de CO (30 ml/min), a 30 °C, por 30min.

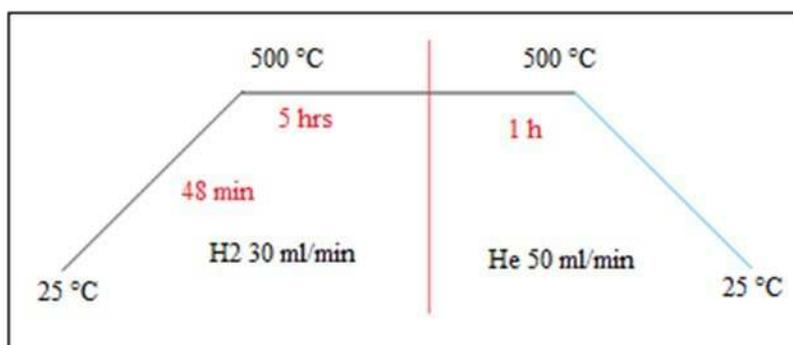


Figura 3.4 - Rampa de ativação dos catalisadores com H₂ e limpeza com He para a análise de TPD.

Após adsorção, fluxo de He por 30 min a temperatura ambiente passa pelo catalisador. Liga-se, então o espectrômetro de massas para estabilizar a linha de base. Após a obtenção da linha de base, inicia-se a dessorção a temperatura programada, que consiste em aquecer a

amostra de 25 °C a 900 °C em 45 min com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, permanecendo a 900 °C por mais 30 min, sob fluxo de He a uma vazão de 50 ml/min, Figura 3.5.

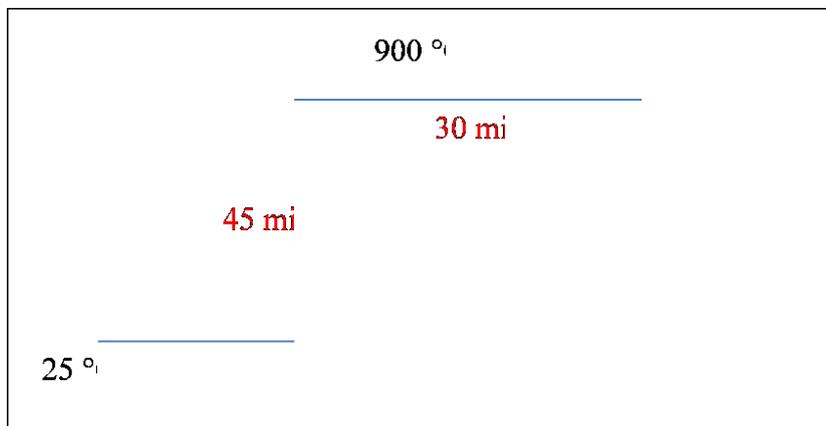


Figura 3.5 - Rampa de Dessorção dos Catalisadores para a análise de TPD.

Após o processo de dessorção a válvula de seleção foi colocada em *by-pass* reator e realizam-se pulsos de H₂, CO e CO₂ (cerca de 3 a 5 pulsos), após a estabilização da linha de base para que seja possível efetuar os cálculos referente a análise.

A metodologia de cálculo de dispersão dos catalisadores pode ser demonstrada conforme notas abaixo:

1. Calcular a área de cada um dos pulsos, Figura 3.6, e tirar a média dessas áreas (média área H₂, CO e CO₂calibração).

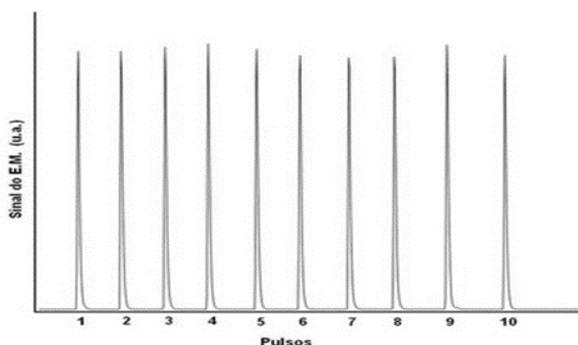


Figura 3.6 - Sinal de massa-elétron das moléculas desprendidas na dessorção.

2. Calcular a área do gráfico obtido durante a dessorção através da integração do pico (área de CO e CO₂ da análise). A área abaixo do perfil de TPD é proporcional a quantidade de adsorbato originalmente adsorvido.

3. Calcular o valor da quantidade de matéria de CO e CO₂, em μmols, do equipamento através da equação:

$$PV=nRT \tag{3.7}$$

Onde:

- Pressão: $P = 700\text{mmHg}$
- Volume do loop de injeção do gás: $V = 1,1103 \text{ ml } (1,11 \times 10^{-3}\text{L})$
- Constante dos gases: $R = 62,36\text{L} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Temperatura: $T = 298\text{K}$

4. Calcular a quantidade de CO e CO₂ que foi adsorvido/dessorvido (em μmol/g) utilizando a seguinte fórmula:

5. Calcular a quantidade de matéria do metal ($n_{\mu\text{mols metal}}$) do catalisador:

$$\frac{[O]}{\quad}$$

6. Calcular a dispersão do catalisador:

$$\frac{[\text{---} (\text{---}) \text{---}]}{\quad}$$

3.2.3 Reação de Desoxigenação do ÁcidoEsteárico

A reação de desoxigenação foi realizada em um reator STR Snap Tite de alta pressão e volume de 500 ml, (Series: E2E-SEAL, Autoclave Engineers), composto por controladores de temperatura e agitação, conforme Figura 3.7.

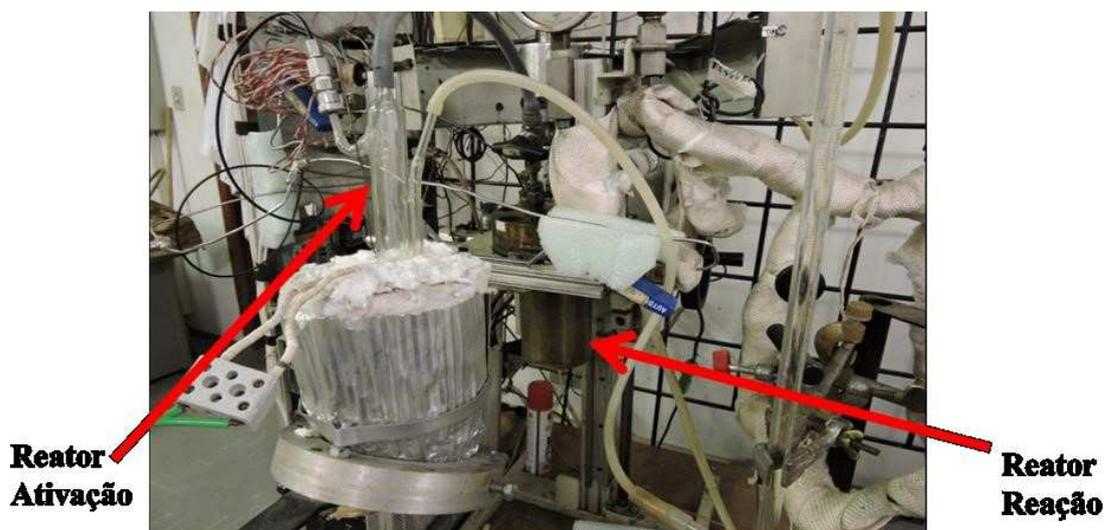


Figura 3.7 - Reator Autoclave 500 ml (STR) – Snap Tite, Series: E2E-SEAL, utilizado na reação de desoxigenação.

Para o presente trabalho foram determinadas as variáveis fixas de processos e as variáveis a serem investigadas.

Variáveis Fixas do Processo:

- Tempo de Reação: 3 h e 30min;
- Pressão: 50bar;
- Temperatura: 250°C;
- Agitação: 800rpm;
- Solvente (H₂O): 99ml;
- Massa de Catalisador: 5,0g;
- Proporção mássica Catalisador/Ácido Esteárico:5:1.

Com o intuito de integrar os trabalhos de Hidrólise do óleo de soja e Hidrogenação dos AGL em desenvolvimento pelo Laboratório de Catálise da FEQUI-UFU coordenada pelo

professor Ricardo Reis Soares com o desenvolvido nesta dissertação as variáveis pressão, temperatura e agitação foram as mesmas.

O volume de água utilizado foi determinado pela quantidade mínima necessária para que se tenha a agitação no reator STR de 500 ml. A quantidade de ácido esteárico (1,0 g) foi baseado no trabalho de HOLLAK *et al.* (2014), porém extrapolando a quantidade de catalisador (5,0 g) com o intuito de conseguir melhores resultados de conversão deste ácido graxo durante reação.

Variáveis Investigadas:

- Estudo comparativo do efeito do catalisador bimetálico de paládio-níquel e monometálico de paládio e de níquel sobre o suporte fosfato de nióbio na produção de um hidrocarboneto a partir do ácido esteárico.
- Como resposta a reação tem-se a análise do gás produzido e produto líquido, bem como a conversão de ácido esteárico.

A Figura 3.8 mostra um esboço do sistema utilizado para reação de desoxigenação do ácido esteárico ocorrida em batelada. O reator STR (6) foi abastecido com 99 ml de água deionizada (solvente) e 1,0 g ácido esteárico, em seguida, realizado o seu fechamento. É feito então o teste de vazamento com a utilização de argônio a uma pressão de aproximadamente 30 bar no mínimo por 4 h. Em seguida o argônio é purgado para assegurar que não haja presença de oxigênio no interior do reator.

O catalisador é pesado e transferido para o reator de quartzo (reator ativação) (4) que acoplado a um forno cerâmico e um medidor de fluxo gasoso do tipo Bolhômetro (5). Para a ativação, 5,0 g do catalisador é submetido a um fluxo de 30 ml/min de H₂(2) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 500 °C onde permanece nesta temperatura por 5 h, com auxílio de um programador linear de temperatura (3). Após ativação, o reator de quartzo permanece por 1 h a 500 °C sob fluxo de He sendo, posteriormente resfriado. Após o resfriamento o catalisador ativado é transferido para o reator STR utilizando um conector selado que minimiza o contato com oxigênio e evita are-

oxidação do catalisador reduzido. Transferido o catalisador foi realizada a pressurização com argônio (1) até 26 bar, utilizando o manômetro para acompanhamento da pressão (8).

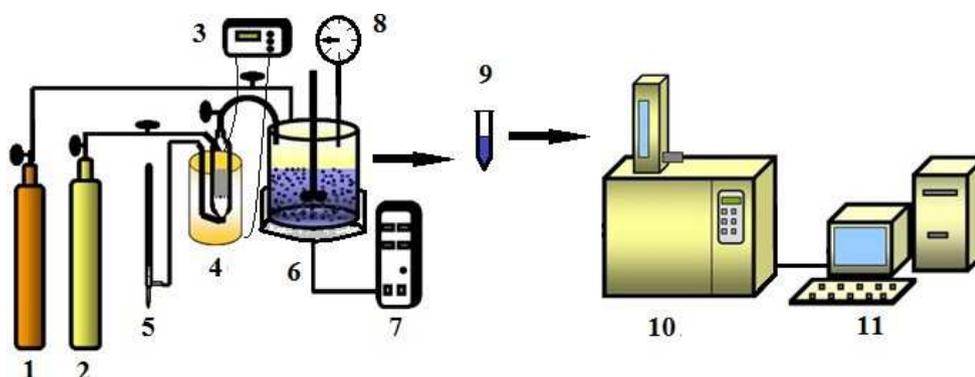


Figura 3.8 - Esquema da unidade experimental de desoxigenação do ácido esteárico.

As reações de desoxigenação foram realizadas a temperatura de 250 °C durante 3 h e 30 min, a uma velocidade de agitação de 800 ± 20 rpm e concentração de 1% em peso de ácido esteárico em solução aquosa.

Após o término da reação resfria-se o reator à temperatura ambiente num banho d'água com gelo para extinguir a reação e posteriormente o gás da reação é então analisado e abre-se o reator e coleta a amostra líquida do produto para o seu preparo e análise.

3.2.3.1 Metodologia para Coleta e Obtenção do Produto Gasoso da Reação

Para a identificação dos gases e/ou gás formado na reação de desoxigenação do ácido esteárico foi utilizado o cromatógrafo de gases da marca Shimadzu modelo GC-17 A ATF versão 3, com dois detectores: o TCD – Detector de Condutividade Térmica e o FID – Detector de Ionização de Chama. Para o detector TCD utilizou-se hidrogênio como gás de arraste para a melhor separação e quantificação do monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono (gases de interesse da reação de desoxigenação) a uma pressão de 60 kPa de hidrogênio e 80 kPa de hélio. O tempo de análise dos gases e/ou gás foi de 20 min a uma temperatura inicial de 40 °C por 10 min até a temperatura de 140 °C a uma taxa de 10 °C/min.

A coluna cromatográfica utilizada foi a coluna empacotada marca Hayesep com área de superfície elevada devido aos seus microporos, tornando assim adequada para separação de gases e compostos orgânicos voláteis. Tamanho das partículas de 80/100 mesh, diâmetro interno 2 mm, diâmetro externo de 1/8 in e comprimento de 6 ft com temperatura máxima de 290 °C.

3.2.3.2 Metodologia para Coleta, Preparação e Obtenção do Produto Líquido da Reação

Para o desenvolvimento da metodologia de obtenção do produto líquido obtido da reação de desoxigenação foram realizados testes de solubilidade do ácido esteárico à temperatura ambiente utilizando diferentes solventes, tais como acetona, clorofórmio, diclorometano, etanol e hexano. O clorofórmio foi o solvente que apresentou melhor solubilidade e menor volume gasto neste processo (12 ml/g de AE).

Porém havia uma grande diferença na solubilização do ácido esteárico quando misturado ao catalisador sólido, sendo necessário um volume muito maior de solvente para extraí-lo completamente. Após vários testes com a mistura deste reagente com o suporte dos catalisadores definiu-se a utilização de 100 ml de clorofórmio para a diluição e preparação da amostra.

Assim, após o término da reação catalítica de desoxigenação do ácido esteárico o produto obtido foi filtrado a vácuo para separar a fase aquosa da “torta” (catalisador + reagente + produto formado). A água filtrada foi transferida para um funil tipo cone e misturada com clorofórmio para extração de possível produto/reagente nesta fase e, depois, separada. O clorofórmio foi então utilizado para enxaguar o Reator STR e depois foi adicionado à “torta”. A mistura torta mais clorofórmio foi transferida para um reator de vidro acoplado a um condensador com o intuito de impedir uma perda de solvente/precipitação de ácido esteárico. Assim, com o auxílio de um banho termostático e água à temperatura de 8 °C alimentando o condensador foi possível a recuperação do clorofórmio que volatilizava durante o processo. O reator de vidro foi aquecido a aproximadamente 69 °C (temperatura de fusão do ácido esteárico) através de uma chapa de aquecimento com agitação por 1 h para garantir a solubilidade do ácido esteárico e produto formado.

Através da reprodutibilidade da análise cromatográfica validou-se a metodologia de obtenção do produto líquido.

3.2.3.3 Determinação dos Compostos Líquidos da Reação

As amostras preparadas foram analisadas no cromatógrafo a gás Agilent Technologies, Modelo GC 7890A, software ChemStation, equipado com coluna DB-1HT (15 m x 0,32 mmID; film thickness 0,1 μm), executando o método EN14103 com algumas modificações, visando uma melhor separação dos compostos formados na reação. 1 μl do produto líquido foi injetado no cromatógrafo. Hélio foi utilizado como gás de arraste. As condições analíticas das análises cromatográficas estão resumidamente apresentadas na Tabela3.1.

Tabela 3.1 - Condições analíticas do método de análise dos compostos líquidos formados.

	Método de análise
Temperatura do Forno	60 °C (1 min) / 2 °C/min →
	80 °C (0 min) / 10 °C/min →
	300 °C (2 min)
Injetor	Split-splitless
	T = 250 °C
Detector	Vazão de split: 20 ml/min
	Ionização por chama de H ₂
Gás de Arraste	T = 310 °C
	Hélio
Volume de amostra	Vazão = 1ml/min
	1 μL

3.2.3.4 Determinação dos Dados Cinéticos da Reação

Para realizar o cálculo da conversão e demais parâmetros cinéticos, foi construída a curva de calibração do ácido esteárico. Esta curva foi obtida variando a concentração de ácido esteárico no clorofórmio, uma vez que é este o solvente definido para a análise do produto.

O solvente e o ácido esteárico foram transferidos para o reator de vidro acoplado a um condensador resfriado à temperatura de 8 °C para a recuperação do clorofórmio que volatiliza durante o processo. O reator de vidro foi aquecido a aproximadamente 69 °C através de uma chapa de aquecimento com agitação por 1 h para garantir a completa solubilidade do ácido esteárico. Assim, como descrito na metodologia de obtenção do produto líquido, item 3.2.3.2.

Após o processo de diluição coletou-se 1µl da amostra e a injetou no cromatógrafo a gás Agilent nas mesmas condições definidas na tabela 3.1. As áreas dos cromatogramas foram relacionadas com a concentração de ácido esteárico em clorofórmio obtendo-se a curva de calibração, Figura 3.9.

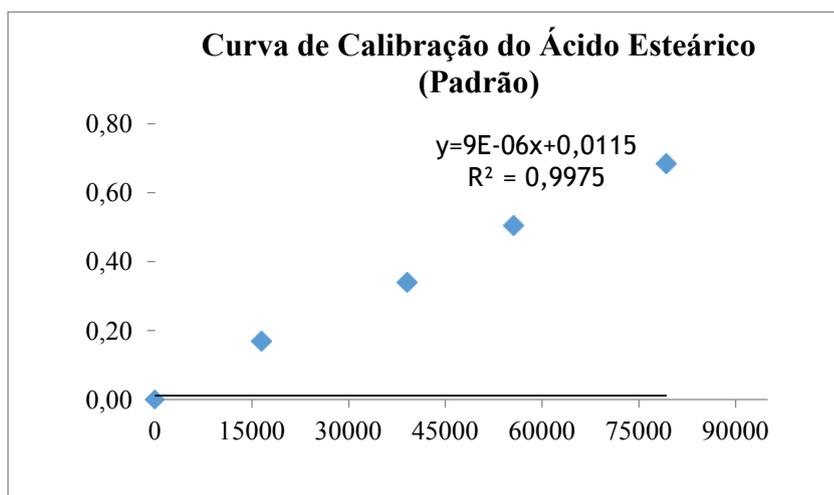


Figura 3.9: Curva de Calibração do Ácido Esteárico no Cromatógrafo Agilent nas condições determinadas na tabela 3.1.

Através da curva de calibração do ácido esteárico diluído em clorofórmio foi possível determinar a quantidade de matéria de ácido esteárico que não reagiu a partir da área do pico correspondente ao reagente. Para isso foi utilizado a Equação 3.11, definida pela curva de calibração de cada componente*i*:

Sendo:

A_i = área do pico do componente *i*;

W_i = fração mássica do componente*i*;

f = coeficiente angular da curva de calibração gerada;

b = coeficiente linear da curva de calibração gerada.

Através das áreas dos compostos na análise cromatográfica, utilizando a curva de calibração correspondente à representada pela Equação 3.11, determinou-se a fração mássica do componente i . Com este resultado determinou-se a massa e o número de mol de cada componente através das Equações 3.12 e 3.13, respectivamente:

—

—

Substituindo (3.12) em (3.13), temos:

—

Na qual:

m_7 é a massa total da solução final da reação.

Após encontrar o valor de quantidade molar de cada composto, calculados no início () e término da reação através das equações acima, o cálculo da conversão do ácido esteárico pode ser obtido através da equação 3.15.

————— —————

—

Substituindo (3.14) referente ao AE e (3.16) em (3.15), temos:

Substituindo (3.11), também referente ao AE, em (3.17), temos:

(/)

Na qual:

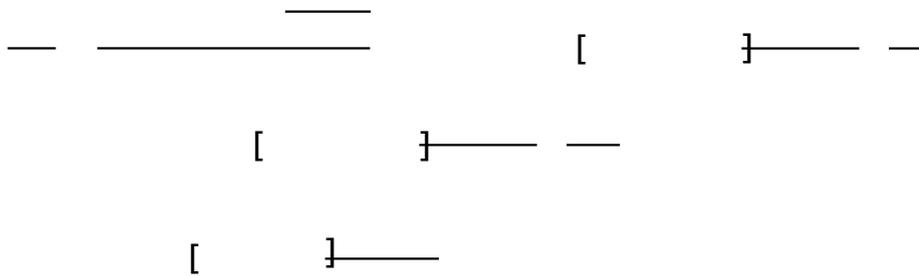
representa a massa inicial do ácido esteárico na reação.

Para a identificação do produto formado bem como o cálculo do rendimento é necessário a injeção e formação da curva de calibração para os possíveis produtos.

Uma vez que, esta conversão da quantificação da quantidade de matéria de ácido esteárico só pode ser obtida ao final da reação, pode-se estabelecer uma metodologia levando em consideração a formação de moléculas gasosas durante a reação, tais como CO₂, CO, H₂ e etc. Assim:

Em que:

Assim:



Considerando: , temos:

Da mesma forma, pela estequiometria da reação temos que:

Como: (Eq. dos gases) e , temos:



Substituindo (3.21) em (3.23), temos:



CAPÍTULO 4. RESULTADOS EDISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Fisissorção – Determinação da área superficial(BET)

A Tabela 4.1 mostra os resultados da área superficial BET obtidos para o suporte NbOPO₄ e para os catalisadores preparados. A área superficial do suporte calcinado na temperatura de 500 °C reduz cerca de 16% quando comparada com a sua área calcinada a 300 °C. Assim, a temperatura de calcinação utilizada para o preparo dos catalisadores foi de 500 °C, uma vez que a redução do Óxido de Níquel ocorre altas temperaturas, conforme será detalhado no RTP do catalisador monometálico 10%Ni/NbOPO₄ e no RTP do catalisador bimetálico 1%Pd10%Ni/NbOPO₄.

Observou-se pelos resultados dos experimentos que os catalisadores monometálicos de Pd apresentaram uma maior área superficial em relação ao catalisador monometálico de Ni (10%Ni/NbOPO₄) e em relação ao bimetálico 1%Pd10%Ni/NbOPO₄. A utilização de diferentes precursores como PdCl₂ e Pd(NH₃)₄.(NO₃)₂ no preparo dos catalisadores monometálicos de Pd não alteraram significativamente a sua área superficial. No entanto, houve uma redução de aproximadamente 32% da área superficial específica do bimetálico de Pd e Ni com relação aos catalisadores monometálicos de Pd. Este resultado para os monometálicos de Pd é um indicativo que o metal está incorporado, preferencialmente na superfície doporo.

Tabela 4.1 - Área Superficial do Suporte e dos Catalisadores.

Suporte/Catalisador	S_{BET} (m²g⁻¹)
NbOPO ₄ (300°C)	192,8401
NbOPO ₄ (500 °C)	161,8528
10%Ni/NbOPO ₄	107,2937
1%Pd/NbOPO ₄ - Pd(NH ₃) ₄ .(NO ₃) ₂	145,5866
1%Pd/NbOPO ₄ - (PdCl ₂)	147,5943
1%Pd10%Ni/NbOPO ₄	99,1740

4.1.2 Redução a Temperatura Programada(RTP)

A Figura 4.1 mostra o RTP dos catalisadores 10%Ni/NbOPO₄, 1%Pd10%Ni/NbOPO₄ e do suporte NbOPO₄. O RTP do suporte NbOPO₄ não apresentou qualquer pico de redução até 900 °C. Para o RTP do catalisador monometálico 10%Ni/NbOPO₄ obteve-se 2 picos de redução. Um pico na temperatura de 460 °C e o outro pico na temperatura de 710 °C. Assim, como Dumesic, *et al.* (2008) o pico a 710 °C pode estar associado a redução do NiO. O fosfato de nióbio foi catalisado pela presença do Ni indicando uma forte interação com o suporte confirmado pela a razão H₂/Ni. Pela estequiometria da reação de redução do óxido de níquel a níquel metálico a razão H₂/Ni⁰ é igual a 1. Assim como o valor encontrado é maior que 1, isto significa que o fosfato de nióbio também está sendo reduzido, Tabela4.2.

O perfil do RTP do catalisador bimetálico suportado 1%Pd10%Ni/NbOPO₄ apresentou uma redução a temperatura ambiente e um pico de consumo de H₂ a 79 °C que pode ser atribuído à redução do Pd. Observou-se também dois picos de ombro um a 506 °C e outro a 625 °C. O pico ombro a temperatura mais alta pode ser atribuído a redução correspondente ao primeiro pico de redução de Ni observado para o monometálico 10%Ni/NbOPO₄. O pico ombro para 1%Pd10%Ni/NbOPO₄ a 506 °C é provável que seja a redução de liga de Ni-Pd isto porque a redução ocorre a uma temperatura mais alta do que a redução de Pd. A adição de Pd não deslocou os picos de redução do Ni para temperaturas mais baixas, conforme verificado na revisão bibliográfica. Uma possível explicação pode ser a formação de espécies de oxicloretos com maior temperatura de redução pela utilização de precursores de cloreto a maior para o bimetálico quando comparado com o monometálico de níquel (NiCl₂·6H₂O) devido a utilização do precursor de paládio (PdCl₂). Além do mais para a diluição do precursor utilizou-se HCl. Paulis *et al.* (2001) estudaram o efeito da utilização de precursores de cloreto de platina na atividade e estabilidade de catalisadores suportados em alumina. Os resultados apresentados nos experimentos de RTP mostraram que para o catalisador Pt_{NH3}/Al₂O₃ que utiliza como precursor (Pt(NH₃)₄)(OH) o pico de redução máximo ocorre a 528 K, enquanto que para os catalisadores Pt_{Cl4}/Al₂O₃ e Pt_{Cl6}/Al₂O₃ que utilizam os precursores (NH₄)₂PtCl₄ e (NH₄)₂PtCl₆, respectivamente apresentaram picos de redução máximos em 558 K, cerca de 30 K a mais. Esta temperatura a maior de redução foi atribuída a formação de espécies de oxicloretos.

Assim, como para o catalisador 10%Ni/NbOPO₄ o fosfato de nióbio, também foi catalisado pela presença de Pd e Ni para o catalisador 1%Pd10%Ni/NbOPO₄, conforme

demonstrado na Tabela 4.2. Para o cálculo da razão H_2/Ni^0 levou-se em consideração apenas a carga metálica do níquel (10% em peso), uma vez que a mesma é bem superior a do paládio (1% em peso).

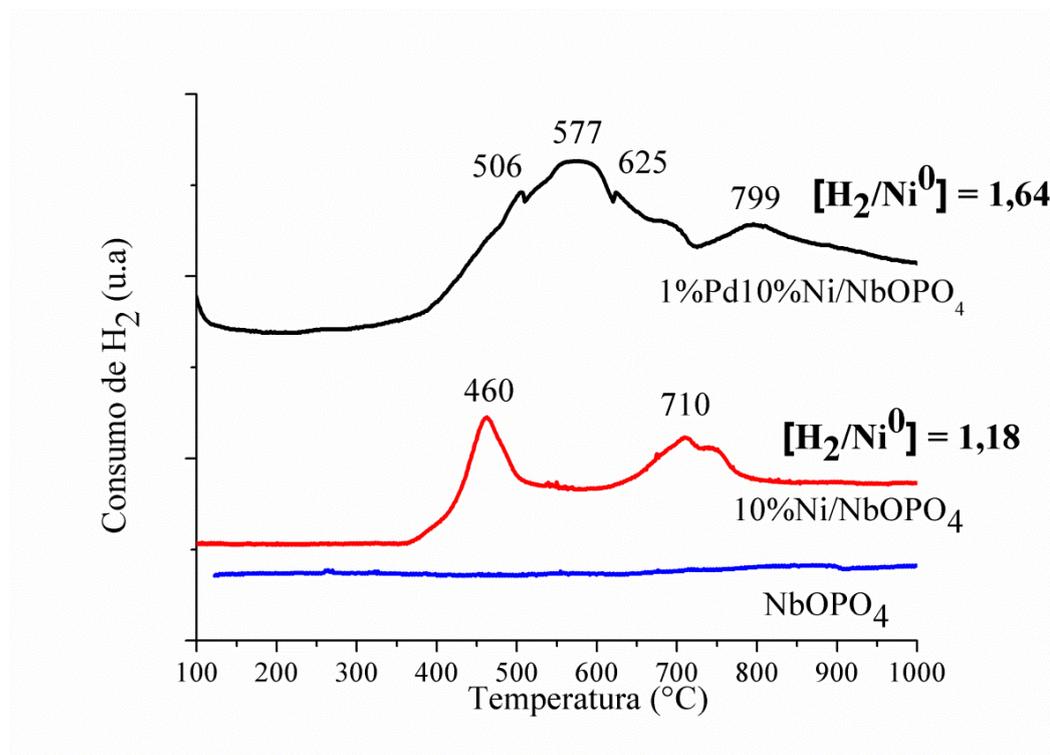


Figura 4.1 - RTP do Suporte $NbOPO_4$ e catalisadores $1\%Pd10\%Ni/NbOPO_4$ e $10\%Ni/NbOPO_4$.

Tabela 4.2 - Razão $H_2/Metal$ obtido a partir do RTP para os catalisadores $1\%Pd10\%Ni/NbOPO_4$ e $10\%Ni/NbOPO_4$.

Catalisador	Temperatura Máxima	Razão H_2/Ni^0
$10\%Ni/NbOPO_4$	710 °C	1,18
$1\%Pd10\%Ni/NbOPO_4$	799 °C	1,64

4.1.3 Dessorção a Temperatura Programada(TPD)

Os ensaios de TPD-CO foram realizados para os catalisadores ilustrados na Figura 4.2. Além disso, a Figura 4.2 deve ser estudada em conjunto com a Figura 4.4, pois temos que parte de CO é convertido em CO₂.

Observa-se que a adição de Pd ao catalisador de Ni para se obter o bimetálico faz com que haja uma redução na temperatura de dessorção quando comparado com o monometálico 10%Ni/NbOPO₄, Figura 4.3. Os demais catalisadores apresentaram picos em larga faixa de temperatura, porém inferiores a 500 °C para os monometálicos de Pd e picos a temperaturas elevadas para o monometálico de Ni indicando a presença de sítios metálicos fortes, Figura 4.3.

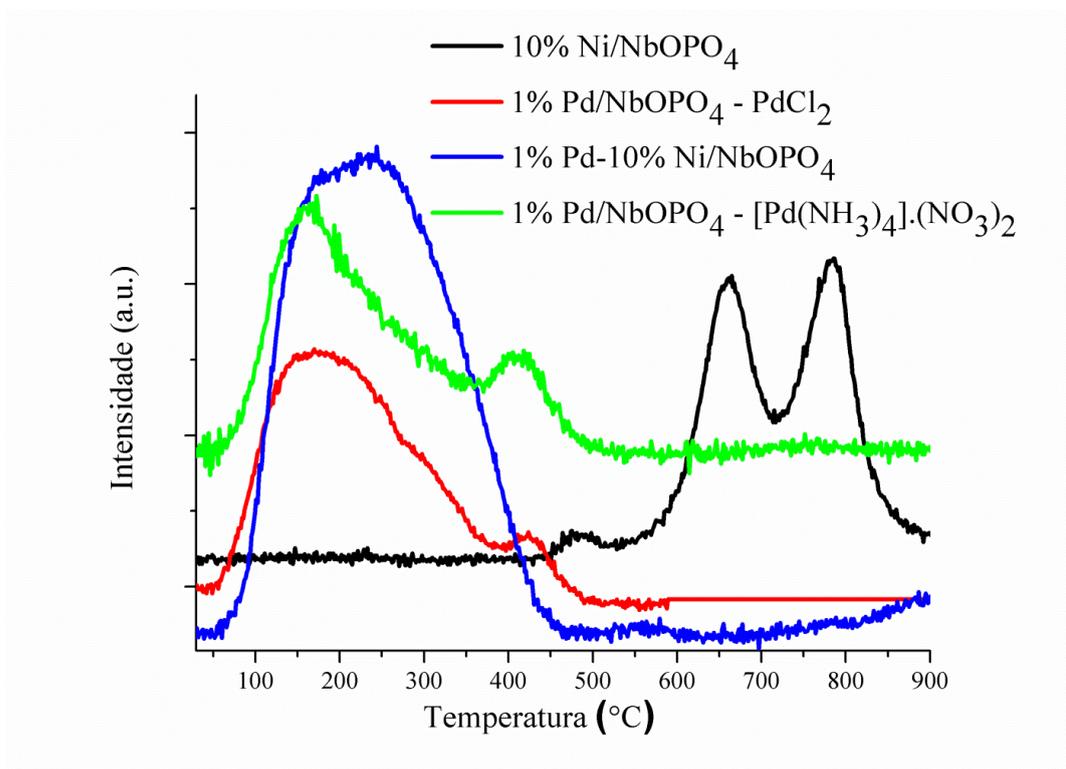


Figura 4.2 - TPD-CO para os catalisadores: 10%Ni/NbOPO₄, 1%Pd/NbOPO₄ - PdCl₂, 1%Pd/NbOPO₄ - Pd(NH₃)₄.(NO₃)₂ e 1%Pd10%Ni/NbOPO₄.

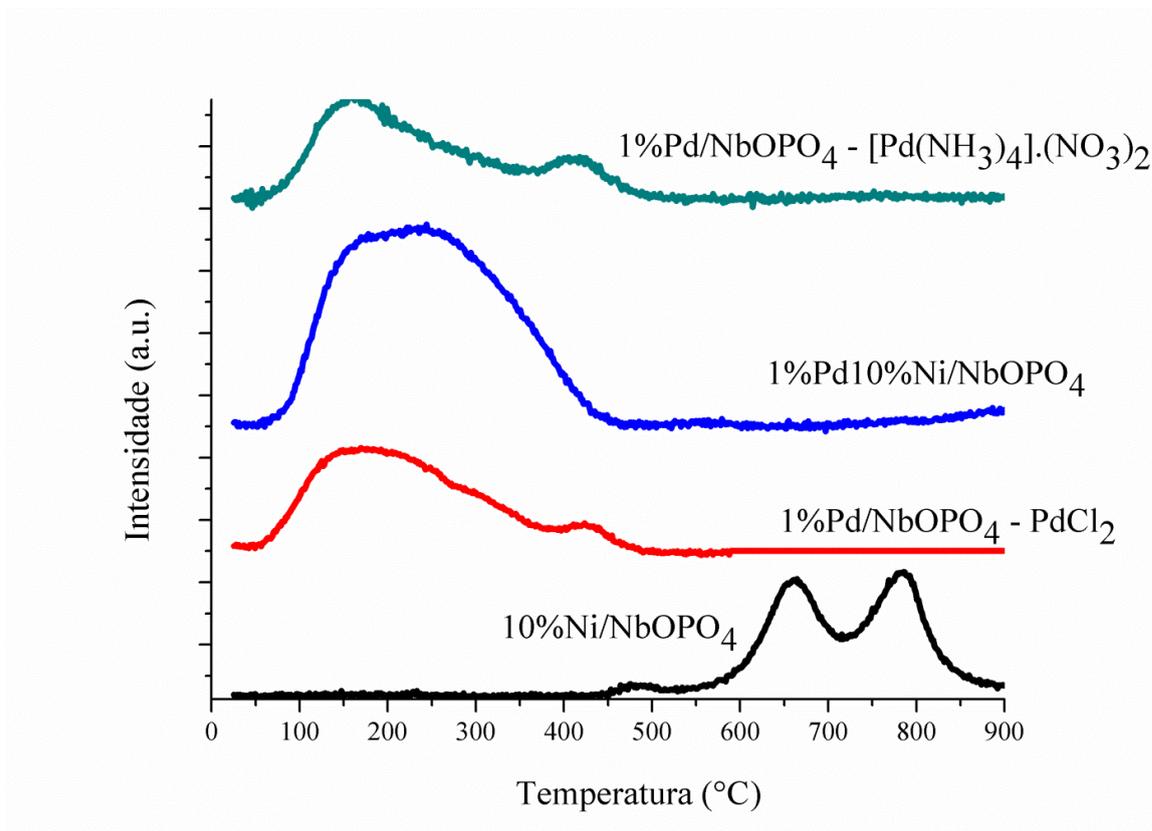


Figura 4.3 - Temperatura de dessorção de CO para os catalisadores: $10\%Ni/NbOPO_4$, $1\%Pd/NbOPO_4 - PdCl_2$ e $1\%Pd/NbOPO_4 - Pd(NH_3)_4.(NO_3)_2$ e $1\%Pd10\%Ni/NbOPO_4$.

A tabela 4.3 traz a informação da temperatura de dessorção de CO para os catalisadores. A posição do pico máximo, T_{max} , geralmente, corresponde à dessorção mais difícil, que é uma forte indicação da interação entre espécies de adsorbato e sítios ativos na superfície. A adsorção é um processo espontâneo, no entanto o calor de adsorção é igual, em geral, a energia de ativação para dessorção. Conseqüentemente, o valor da T_{max} está relacionado ao calor (ΔH - Entalpia) de adsorção; em outras palavras, a força de ligação do adsorbato à superfície. Para os catalisadores em estudo o perfil do TPD-CO forneceu vários picos, logo há mais de um estado de ligação entre as moléculas de adsorbato na superfície, o que mostra que há diferentes entalpias de adsorção (conseqüentemente, diferentes energias de ativação para a dessorção) com exceção do bimetálico que apresentou um único pico em uma larga faixa de temperatura.

Tabela 4.3 - Temperatura dos Picos de Dessorção de CO.

Catalisadores	Dessorção de CO
10%Ni/NbOPO ₄	500; 600-700; 750-900
1%Pd/NbOPO ₄ - (PdCl ₂)	50-400; 400-500
1%Pd/NbOPO ₄ - Pd(NH ₃) ₄ .(NO ₃) ₂	50-400; 400-500
1%Pd10%Ni/NbOPO ₄	50-450

O catalisador 10%Ni/NbOPO₄ apresenta maior temperatura de dessorção de CO quando comparado com os catalisadores monometálicos de paládio e com o catalisador bimetálico 1%Pd10%Ni/NbOPO₄. Esta temperatura mais alta de dessorção de CO do monometálico de Ni indica que a dessorção é mais difícil, ou seja, a força de interação entre o adsorbato e o sítio ativo é mais pronunciada. Para os monometálicos de Pd a utilização de diferentes precursores como o PdCl₂ e Pd(NH₃)₄.(NO₃)₂ não interferiram na temperatura de dessorção.

Assim, como Ciuparu, *et al.* (2000) uma fração significativa de CO adsorvido é dessorvido em CO₂ para os catalisadores de Pd, Figura 4.4.

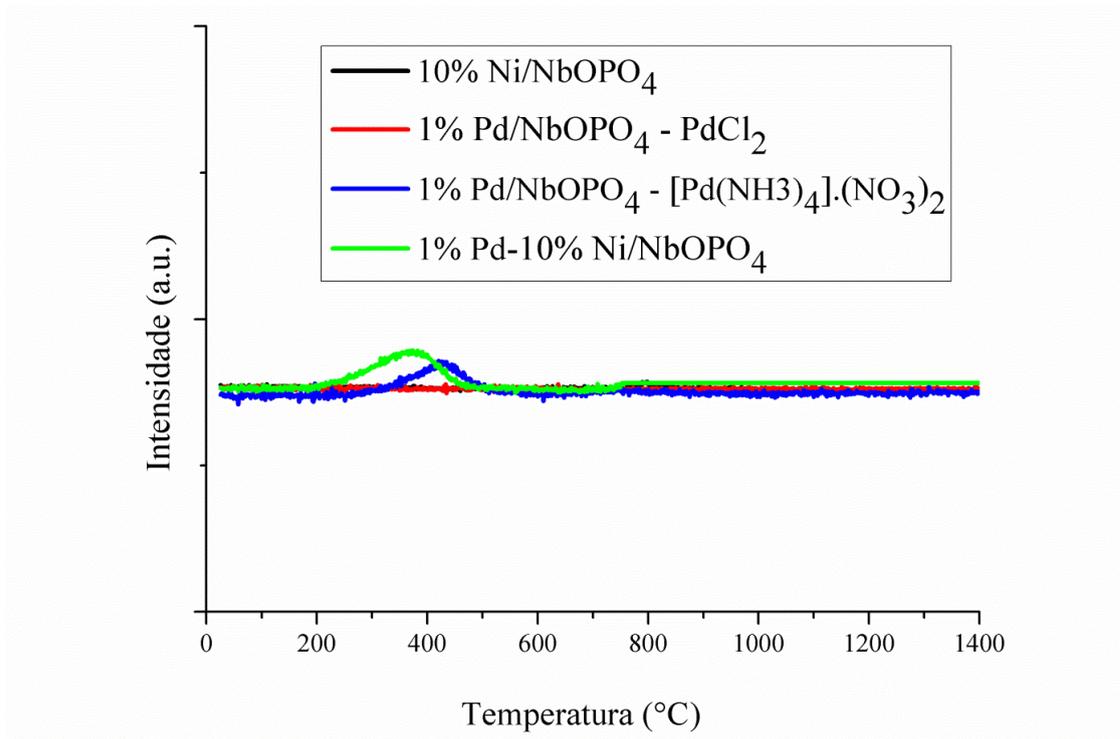


Figura 4.4 - Conversão de CO em CO₂ durante o TPD-CO.

Verifica-se que para os catalisadores monometálicos de Pd e para o catalisador bimetalico a dessorção de CO sobre o suporte NbOPO₄, tem-se que parte do CO é convertido em CO₂ que pelo resultado obtido ocorre provavelmente a reação de gas shift (WGS) uma vez que não houve a conversão de H₂. No entanto, para o catalisador monometálico 10%Ni/NbOPO₄ não há CO convertido em CO₂.

O mecanismo de dessorção é complexo e verifica-se que os catalisadores monometálicos de Pd apresentam maior dispersão de CO que o monometálico de Ni e o bimetalico 1%Pd10%Ni/NbOPO₄. A utilização de diferentes precursores para o preparo dos catalisadores monometálico de Pd não influenciaram na dispersão de CO, Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Dispersão de CO para os catalisadores.

Catalisador	Dispersão de CO (%)
10%Ni/NbOPO ₄	3,58
1%Pd/NbOPO ₄ - (PdCl ₂)	20,63
1%Pd/NbOPO ₄ - Pd(NH ₃) ₄ .(NO ₃) ₂	23,29
1%Pd10%Ni/NbOPO ₄	5,74

4.2 REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDOESTEÁRICO

A reação de desoxigenação do ácido esteárico foi conduzida inicialmente para o ácido esteárico sem catalisador (reação branco) para verificar se a reação ocorria apenas com ação catalítica. Posteriormente foi avaliado o efeito do suporte sem a presença do metal (Pd e/ou Ni) na reação de desoxigenação do ácido esteárico (reação com suporte). E em seguida, a reação de desoxigenação do ácido esteárico com os catalisadores preparados.

A Figura 4.5 representa a variação da pressão em função do tempo para a reação branco, reação suporte e para a reação de desoxigenação utilizando os catalisadores. Vale ressaltar, que o reator foi primeiramente pressurizado a 26 bar para que na temperatura de reação 250 °C o mesmo alcançasse uma pressão de no mínimo 50 bar, item 3.2.3.

A curva da pressão versus tempo para reação branco e a reação com o suporte foram as mesmas. A reação com o catalisador bimetálico 1%Pd10%Ni/NbOPO₄ apresentou maior variação de pressão em relação ao branco, enquanto que o monometálico de Ni a menor variação em relação ao branco.

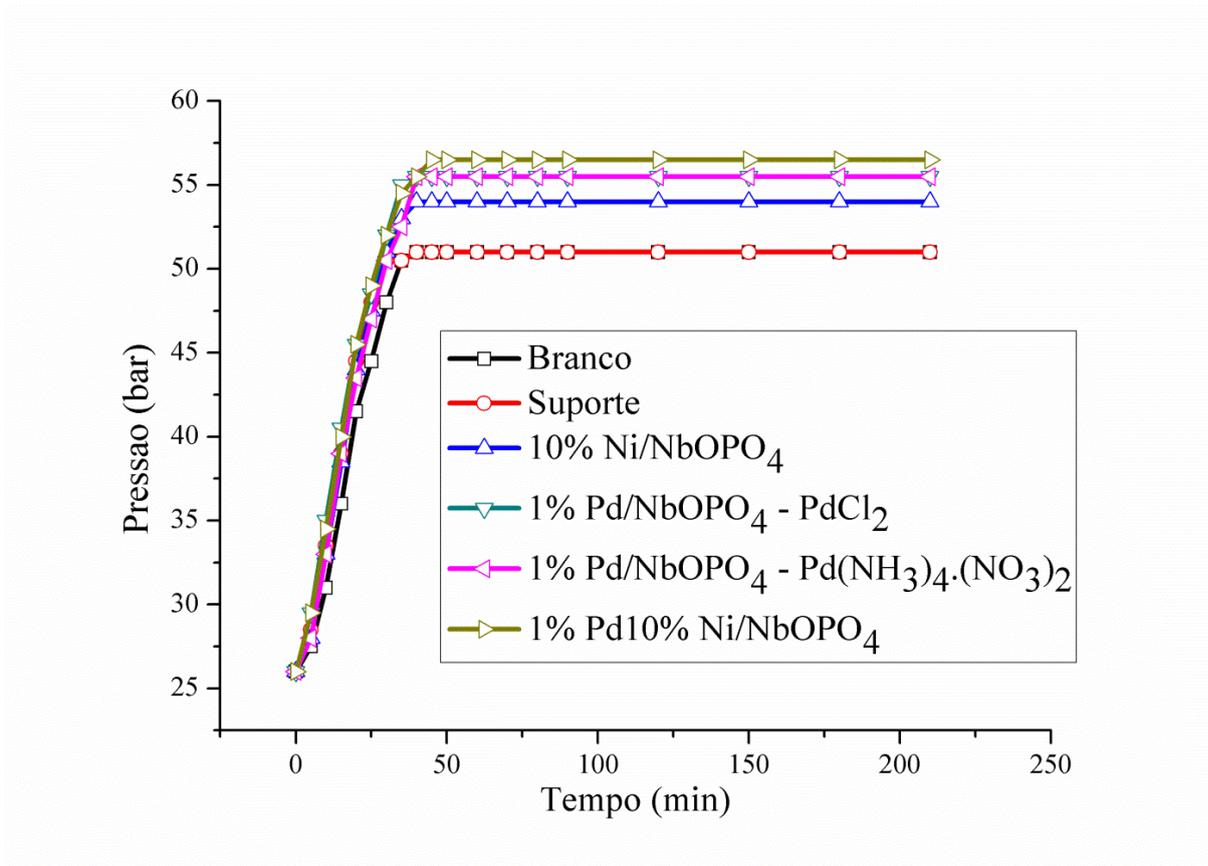


Figura 4.5 - Variação da pressão (bar) versus tempo (min) a partir de uma pressão inicial de 26 bar durante a reação de desoxigenação para os catalisadores em estudo.

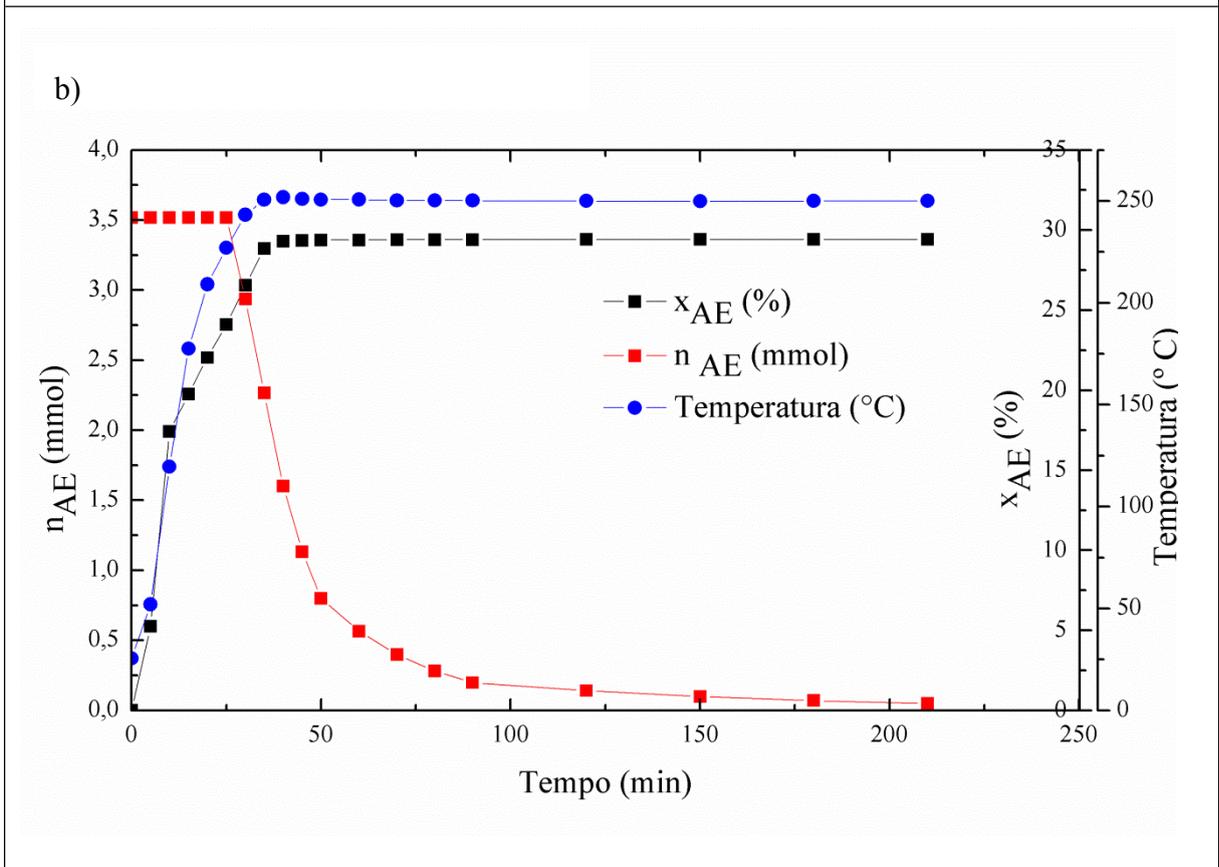
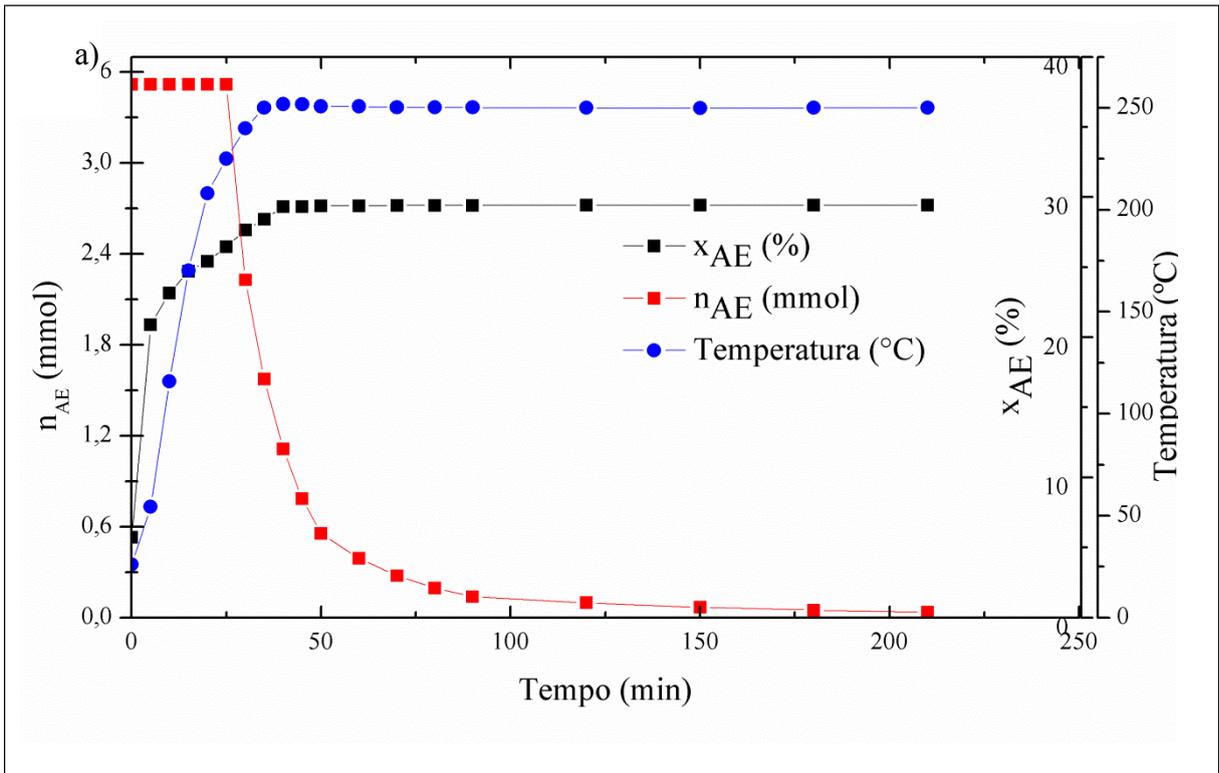
Os resultados de conversão do ácido esteárico, nas condições reacionais definidas de temperatura, pressão, agitação e relação massa de ácido esteárico com os catalisadores monometálicos e o bimetálico suportado em NbOPO₄ foram obtidos através do tratamento/preparo do produto líquido e pela análise cromatográfica. Na ausência de catalisador (reação branco) e a reação com o suporte não houve a formação de produto, logo a reação ocorre apenas se catalisada por um catalisador metálico. A adição de Pd como promotor ao Ni sugere um aumento de aproximadamente 50% na conversão da reação quando comparado com o catalisador 10%Ni/NbOPO₄ e um aumento de aproximadamente 18% em relação aos monometálicos de Pd demonstrando assim, como Yeh, *et al.*, (2015) que a combinação de dois metais favorece a atividade do catalisador na reação, Tabela4.5.

Tabela 4.5 - Conversão do Ácido Esteárico na Reação de Desoxigenação a partir do tratamento dos Resultados da Fase Líquida.

Reação	Catalisador	Conversão (%)
1	Branco	0
2	Suporte	0
3	10% Ni/NbOPO ₄	17,75
4	1%Pd/NbOPO ₄ - Pd(NH ₃) ₄ .(NO ₃) ₂	28,78
5	1% Pd/NbOPO ₄ - PdCl ₂	28,96
6	1%Pd10% Ni/NbOPO ₄	35,24

Os catalisadores de Pd mostraram maior conversão na reação de desoxigenação que o monometálico de Ni, conforme já estudado por Snare, *et al.* que demonstrou efeito positivo do metal na seguinte ordem decrescente Pd, Pt, Ni, Rh, Ir, Ru e Os.

A Figura 4.6 mostra o consumo molar (n_{AE}) e conversão (X_{AE}) do ácido esteárico ao longo da reação de desoxigenação hidrotérmica para os quatro tipos de catalisadores estudados.



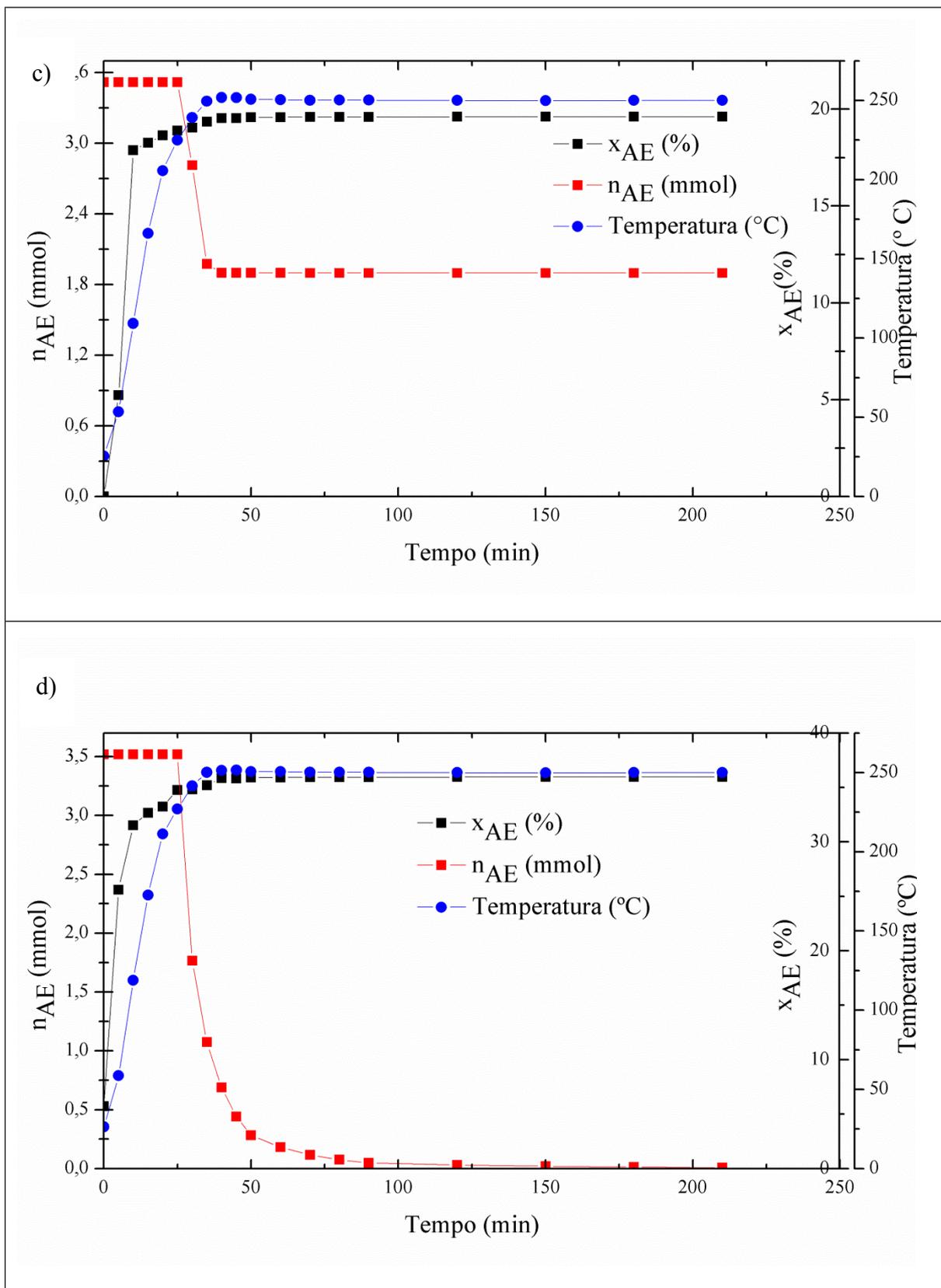


Figura 4.6 - Consumo molar (n_{AE}) e conversão (x_{AE}) do ácido esteárico ao longo da reação de desoxigenação hidrotérmica para os catalisadores (a) 1% Pd/NbOPO₄ - PdCl₂, (b) 1%Pd/NbOPO₄ - Pd(NH₃)₄.(NO₃)₂, (c) 10%Ni/NbOPO₄ e (d) 1%Pd10%Ni/NbOPO₄.

Pela análise dos gráficos, Figura 4.6 os catalisadores monometálicos 1%Pd/NbOPO₄ apresentaram praticamente a mesma conversão e consumo de ácido esteárico independentemente dos precursores utilizados (cloreto ou sais de amino). Diferentemente do esperado devido os efeitos inibitórios causados pela formação de espécies oxiclорadas resultantes da interação química de paládio com cloro que levariam a um catalisador menos ativo. O catalisador 10%Ni/NbOPO₄ apresentou a menor conversão conforme esperado, uma vez que o Ni é um metal menos nobre que o metal Pd. O catalisador bimetálico 1%Pd10%Ni/NbOPO₄ apresentou melhor desempenho tanto na conversão quanto no consumo do ácido esteárico durante a reação. Para todas as reações verificou-se que a mesma atingiu seu limite de atividade logo após a primeira hora de experimento sugerindo uma desativação rápida dos catalisadores.

A análise do gás e/ou gases formados foram analisados por cromatografia com intuito de confirmar se a reação de desoxigenação ocorria via descarboxilação e/ou descarbonilação. Os resultados mostraram a presença de monóxido de carbono indicando que a reação de desoxigenação ocorre via descarbonilação. Resultado que vai de encontro ao estudado e referenciado por Watanabe *et al* (2006), onde em seus experimentos sem SCW (água super crítica), houve a formação de CO mostrando que não há descarboxilação. O radical carbonilo de cadeia longa formado foi decomposto em CO. A análise da fase líquida através da cromatografia indica a formação de um único produto. Pela estequiometria da reação é sugerido a formação de heptadeceno através de uma descarbonilação seletiva.

A conversão do reagente ácido esteárico pode ser verificada, Tabela 4.6. O cálculo de conversão através da pressão parcial de CO da fase gasosa apresentou resultados muito próximos ao cálculo de conversão obtida pela análise do produto líquido. Este comparativo é importante para validar a metodologia utilizada para o tratamento do produto líquido.

Tabela 4.6 - Comparativo da Conversão do Ácido Esteárico na Reação de Desoxigenação. Tratamento dos Resultados Fase Líquida vs Fase Gasosa.

Reação	Catalisador	Conversão (%) Fase Líquida	Conversão (%) Fase Gasosa
1	10% Ni/NbOPO ₄	17,75	19,61
2	1%Pd/NbOPO ₄ - Pd(NH ₃) ₄ .(NO ₃) ₂	28,78	29,42
3	1% Pd/NbOPO ₄ . PdCl ₂	28,96	29,42
4	1%Pd10% Ni/NbOPO ₄	35,24	35,73

4.2.1 Cálculo da Frequência de Turnover(TOF)

A Tabela 4.7 apresenta os resultados da quantidade de CO adsorvida nos sítios metálicos e a frequência de turnover (TOF) calculada conforme a equação 4.1.

Onde:

- $(n_{AE0} - n_{AE})$ é quantidade de matéria de ácido esteárico convertido;
- n_{cat} é a quantidade de matéria do catalisador (sítios metálicos) obtidos pela análise de TPD-CO;
- t é o tempo em horas.

Tabela 4.7 - Resultados da quantidade de CO adsorvida nos sítios metálicos ativos e o valor de TOF para os catalisadores estudados.

Catalisador	n_{cat} ($\mu\text{mol CO/g}$)	TOF ($\mu\text{mol}/\mu\text{mol}_{cat}\cdot\text{h}$)
10% Ni/NbOPO ₄	34,63	13,37
1% Pd/NbOPO ₄ - (PdCl ₂)	11,48	86,72
1%Pd/NbOPO ₄ - Pd(NH ₃) ₄ .(NO ₃) ₂	13,18	75,21
1% Pd10%Ni/NbOPO ₄	56,1	17,86

Verifica-se que o catalisador bimetálico é o que possui o maior número de sítios metálicos disponíveis. Este número é consideravelmente maior do que os valores obtidos nos experimentos para os catalisadores monometálicos. O resultado está dentro do esperado, uma vez que, o estudo tem o intuito de obter uma maior conversão do ácido esteárico em hidrocarboneto com um menor custo.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÃO DO TRABALHO

A metodologia de preparo dos catalisadores tanto para os monometálicos quanto para o catalisador bimetálico seguiram as mesmas etapas de calcinação do suporte, impregnação úmida do precursor no suporte, secagem e calcinação. Os catalisadores monometálicos de paládio quase não apresentaram diferença de área superficial ao se utilizar os diferentes precursores Tetraamina de Paládio (II) – ($145,5866 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e Cloreto de Paládio ($147,5943 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). O mesmo podemos concluir com relação a adição de Pd ao monometálico de Ni, onde houve uma pequena redução da área superficial para o bimetálico 1%Pd10%Ni/NbOPO₄.

O estudo de redução à temperatura programada para os catalisadores permitem sugerir que: O suporte NbOPO₄ sofre redução parcial quando na presença do metal Ni e/ou Pd. A redução do bimetálico apresenta vários picos de redução inclusive a altas temperaturas sendo um indicativo da interação Pd-Ni. O bimetálico reduz a temperaturas mais elevadas que o monometálico 10%Ni/NbOPO₄ sugerindo a formação de oxicloretos.

Resultados da dessorção a temperatura programada (TPD-CO) sugeriu que o catalisador bimetálico reduz o número de sítios fortes do monometálico de Ni e dessorve uma maior quantidade de matéria de CO por massa de catalisador.

Os cromatogramas das reações indicam que ocorre uma descarbonilação hidrotérmica do ácido esteárico com a formação de CO e provavelmente, heptadeceno. A reação ocorre apenas na presença de um catalisador metálico, conforme verificado pela não conversão do ácido esteárico na reação do branco e do suporte ácido. Os catalisadores de Pd favorecem a conversão quando comparado com o catalisador de Ni nas condições reacionais definidas.

Para a reação de descarbonilação com ácido esteárico utilizando o catalisador bimetálico 1%Pd10%Ni/NbOPO₄ encontrou-se o resultado esperado: Conversão do ácido esteárico maior, em comparação com os catalisadores monometálicos. Este resultado é de extrema importância com relação à viabilidade no custo do catalisador, uma vez que temos um metal nobre e um metal de menor valor agregado.

5.2 SUGESTÕES

Para os próximos trabalhos sugiro uma análise das variáveis de processo temperatura, pressão, concentração da solução – ácido esteárico e água destilada e quantidade de catalisador utilizada.

Outra sugestão para um próximo estudo é a aquisição do padrão heptadeceno para a construção da curva de calibração e a possibilidade de se calcular o rendimento do produto formado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aben, P. C. Palladium areas in supported catalysts. Determination of palladium surface areas in supported catalysts by means of hydrogen chemisorption. *Journal of Catalysis*, v.10, 1968. 224-229 p.

Alwan, B; Salley, S; Simon, K. Biofuels production from hydrothermal decarboxylation of oleic acid and soybean oil over Ni-based transition metal carbides supported on Al-SBA-15. *Applied Catalysis A: General*, v. 498, 2015. 32-40 p.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_do_Etanol/Boletim_do_Etanol_No09_FEVEREIRO_2017.pdf. Acessado em 11/12 2017.

Atabani, A. E.; Silitonga, A. S.; Badruddin, I. A.; Mahlia, T. M. I.; Masjuki, H. H.; Mekhilef, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 4, p. 2070-2093, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>

Bassan, I.; Nascimento, D.; Gil, R.; Silva, M.; Moreira, C.; Gonzalez, W.; Faro, A.; Onfroy, T.; Lachter, E.; Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. *Fuel Processing Technology*, v. 106, 2013. 619-624 p.

BÉLGICA, Proposta de diretiva do parlamento europeu e do conselho que altera a

Diretiva 98/70/CE relativa à qualidade da gasolina e do combustível para motores a diesel e a Diretiva 2009/28/CE relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, Bruxelas, 2012. 25 p.

Benson, J. E.; Hwang, H. S.; Boudart, M., Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported palladium surface areas. *Journal of Catalysis*, v. 30, 1973.146-153 p.

Brasil. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional, Rio de Janeiro, 2017. 61p.

Characterization of Niobium compounds as solid acid catalysts. Thomas, M.; Miranda, R.; Botelho, M, Carmona, F.; Marques, R.; Monteiro, R.; Soares, R. Laboratório de Catálise, Faculdade de Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia, 29p.

CIUPARU, D.; BENSALÉM, A. ; PFEFFERLE, L., Pd–Ce interactions and adsorption properties of palladium: CO and NO TPD studies over Pd–Ce/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 26, 2000. 241-255 p.

Dorsa, R. Tecnologia de Processamento de óleos, gorduras vegetais e derivados. Edição 2000. 284 p.

EBC – Agência Brasil. <http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2017-11/conselho-antecipa-para-marco-aumento-do-percentual-de-biodiesel-no-diesel>. Acessado

em 09/12/2017.

ENMC – Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis, Sustentabilidade.
<http://www.enmc.pt/pt-PT/atividades/biocombustiveis/entidade-coordenadora-do-cumprimento-dos-criterios-de-sustentabilidade--ecs-/sustentabilidade>. Acessado em 7/10/2017.

França. Ministério Federal da Cooperação Econômica e do Desenvolvimento da Alemanha (BMZ), Ministério de Assuntos Econômicos e de Energia da Alemanha (BMWi), UN Ambiental e Banco de Desenvolvimento Inter-Americano. REN21 – Renewables 2017 – Global Status Report, Paris, 2017. 302 p.

Fu, J.; Lu, X.; Savage, E. Catalytic hydrothermal deoxygenation of palmitic acid. *Energy & Environmental Science*, 2010, 7 p.

Fu J, Lu X, Savage P. E. Hydrothermal decarboxylation and hydrogenation of fatty acids over Pt/C. *ChemSusChem*, v.4, p. 481–486, 2011. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000370>

Hilli, Y.; Kinnunen, N.; Suvanto, M.; Savimaki, A.; Kallinen, K.; Pakkanen, T. Preparation and characterization of Pd–Ni bimetallic catalysts for CO and C₃H₆ oxidation under stoichiometric conditions. *Applied Catalysis A: General*, v. 497, 2015. 85-95 p.

Huang, Y.; Yu, H.; Li, H.; Wang, C.; Li, Q.; Shuai, Q. Enhanced proton conductivity of niobium phosphates by interfacing crystal grains with an amorphous functional phase.

Solid State Ionics, v. 294, 2016. 54-58 p.

Hollak, S. A. W.; Ariëns, M. A.; Jong, K. P.; ES, van D. S. Hydrothermal Deoxygenation of Triglycerides over Pd/C aided by In Situ Hydrogen Production from Glycerol Reforming. ChemSusChem, v. 7, p. 1057–1060, 2014. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301145>

Knothe, G.; Gerpen J. V.; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. Academic Press and AOCS Press, 2010.

Kubicková, I.; Snåre, M.; Eranen, K.; Maki-Arvela, P.; Murzin, D. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils. Catalysis Today, v. 106, 2005, 197–200 p.

LEÃO, L. S. Estudo Empírico e Cinético da Esterificação de Ácidos Graxos Saturados sobre o Ácido Nióbico. Dissertação de Mestrado da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

Liotta, L. F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. Applied Catalysis B: Environmental, v. 100, 2010, 403-412 p.

Mattos, A. Estudo do efeito da concentração do níquel e da natureza do suporte de γ -alumina, sobre as propriedades do catalisador de Ni/ γ -AL₂O₃, na reação de hidrogenação do 2-etil-2-hexenal em fase líquida. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.

Martins, R.; Schitine, W.; Castro, F.; Texture, surface acidic and catalytic properties of niobium phosphate. *Catalysis Today*, v. 5, 1989. 483-491p.

Martins, R; Schitine, J.; Castro, F.; Texture, Surface acidic and catalytic properties of niobium phosphate. *Catalysis Today*, v. 5, 1989. 483-491p [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(89\)80012-4](https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)80012-4)

MASSARD, R. ; UZIO, D. ; THOMAZEAU C. ; PICHON, C. ; ROUSSET, J. ; BERTOLINI, J. Strained Pd overlayers on Ni nanoparticles supported on alumina and catalytic activity for buta-1,3-diene selective hydrogenation. *Journal of Catalysis*, v. 245, 2007. 133-143 p.

Miao, C; Marin-Flores, O; Davidson, S; Li, T; Dong, T; Gao, D; Wang, Y; Garcia-Pérez, M; Chen, S. Hydrothermal catalytic deoxygenation of palmitic acid over nickel catalyst. *Fuel*, v.166, 2016. 302-308 p.

MME - Ministério de Minas e Energia Departamento de Biocombustíveis. <http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+DBio+n%C2%BA+106+dez+embro+de+2016.pdf/d0fd7bc5-b800-443e-a0f6-2959e7dd8a8e>. Acessado em 11/12/2017.

Mohite, S.; Armbruster, U.; Richter, M. and Martin, A. Impact of Chain Length of Saturated Fatty Acids during Their Heterogeneously Catalyzed Deoxygenation. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, v. 4, p. 183-193, 2014. <https://doi.org/10.4236/jsbs.2014.43017>

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. Chemistry, v. 99, 1999. 3603-3624 p.

NORONHA, F.; ARANDA, D. ; ORDINE, A. ; SCHMAL, M. The promoting effect of Nb₂O₅ addition to Pd/Al₂O₃ catalysts on propane oxidation. Catalysis Today, v. 57, 2000. 275-282 p.

Noronha, F. B.; Schmal, M.; Primet, M.; Frety, R. Characterization of palladium-copper bimetallic catalysts supported on silica and niobia. Applied Catalysis, v. 78, p. 125-139, 1991.
[https://doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)80093-C](https://doi.org/10.1016/0166-9834(91)80093-C)

NORONHA, FÁBIO BELLOT. Estudo de Catalisadores Bimetálicos Pd-Cu Suportados. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1989. TeseMestrado

Noronha, F. B.; Maia, A.; Schmal, M.; Primet, M.; Frety, R. Propriedades e caracterização de catalisadores a base de paládio suportado em óxido de nióbio. 12° Simp. Iberoam. Cat., v.3, p. 730-741, 1990.

Oliveira, F. C. C.; Suarez, P. A. Z.; Santos, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. XIV ENEQ - Encontro Nacional de Ensino de Química, 2008.

PAULIS, M.; PEYRARD, H.; MONTES, M. Influence of Chlorine on the Activity

and Stability of Pt/Al₂O₃ Catalysts in the Complete Oxidation of Toluene. *Jornal of Catalysis*, v.199, 2001. 30-40p.

PORTANTIOLO, C. S. Ficha técnica do Ácido Esteárico. *Quimidrol*, FT-042, p. 1/1, 2013. <http://www.quimidrol.com.br/acido-estearico-1782.html>. Acessado em 21/02/2016.

YEH, T; HOCKSTAD, R; LINIC, SULJO; SAVAGE, P. Hydrothermal decarboxylation of unsaturated fatty acids over PtSn_x/C catalysts. *Fuel*, v.156, 2015. 219-224 p.

Santillan-Jimenez, E.; Morgan, T.; Lacny, J.; Mohapatra, S.; Crocker, M. Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over carbon-supported nickel. *Fuel*, v. 103, p. 1010-1017, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.035>

SAYKA, A.; ANTUNES, A.; SILVA, J.; ZARA, J.; PIANARO, S.; ANTUNES, S. Preparação e Caracterização de NbOPO₄.1H₂O. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, João Pessoa – PB, 2003, p. 781-789.

Shim, J.; Jeong, D.; Jang, W.; Jeon, K.; K, S.; JEON, B.; ROH, H.; NA, J.; OH, Y.; HAN, S.; KO, C. Optimization of unsupported CoMo catalysts for decarboxylation of oleic acid, *Catalysis Communications*, v.67, p. 16-20, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.03.034>

Silva, J. B.; Nono, M. C. A.; Rodrigues, J. A. J. Caracterização de materiais

catalíticos. São José dos Campos, 2008. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

Snåre, M; Kubickova, I, Eramen, K; Murzin, D. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel. *Ind. Eng. Chem.*, v. 45, 2006. 5708-5715 p.

Sotelo-Boyas, R.; Liu, Y.; Minowa, T. Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al₂O₃ Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Research.*, v. 50, p. 2791–2799, 2011.
<https://doi.org/10.1021/ie100824d>

Suarez, P.A.Z.; e Meneghetti, S.M.P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v. 30, p. 2068-2071, 2007.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800046>

Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R. e Wolf, C.R. Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, p. 667-676, 2007.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300028>

Sugami, Y; Minami, E; Saka, S. Renewable diesel production from rapeseed oil with hydrothermal hydrogenation and subsequent decarboxylation. *Fuel*, v.166, 2016. 376-381 p.

TANKSALE, A.; BELTRAMINI, J.; DUMESIC, J. Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts - A TPR/TPO/TPD and microcalorimetry study. *Journal of Catalysis*,

v.258, 2008. 366-377 p.

Zhang, J.; Xia, Q.; Liu, X.; Ren, J.; Lu, G.; Wang, Y. Direct conversion of cellulose into sorbitol with high yield by a novel mesoporous niobium phosphate supported Ruthenium bifunctional catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 459, 2013. 52-58 p.

Watanabe, R.; Iida, T.; Inomata, H. Decomposition of a long chain saturated fatty acid with some additives in hot compressed water. *Energy Conversion and Management*, v. 47, 2006. 3344-3350 p.

WOJCIESZAK, R.; JASIK, A.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb₂O₅ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 256, 2006. 225-233 p.

Wang, W.-C.; Thapaliya, N.; Campos, A.; Stikeleather, L. F.; Robertset, W. L. Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and termo-catalytic decarboxylation. *Fuel*, v. 95, 2012. 622-629 p.