

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS**  
**DOUTORADO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

**CONVERSÃO CATALÍTICA DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO**  
**CATALISADORES DE Ni e Ni-Sn SUPORTADOS EM  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**CAMILO AURÉLIO BRANDÃO CRISÓSTOMO**

UBERLÂNDIA – MG

2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS**  
**DOUTORADO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

**CONVERSÃO CATALÍTICA DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO**  
**CATALISADORES DE Ni e Ni-Sn SUPORTADOS EM  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**CAMILO AURÉLIO BRANDÃO CRISÓSTOMO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares

UBERLÂNDIA – MG

2018

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

---

C932c  
2018 Crisóstomo, Camilo Aurélio Brandão, 1983-  
Conversão catalítica do óleo de soja utilizando catalisadores de Ni e  
Ni-Sn suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Camilo Aurélio Brandão Crisóstomo. -  
2018.

131 f. : il.

Orientador: Ricardo Reis Soares.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa  
de Pós-Graduação em Biocombustíveis.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.761>

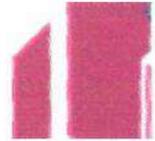
Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis - Teses. 2. Catalisadores de níquel - Teses. 3.  
Ácidos graxos - Teses. I. Soares, Ricardo Reis. II. Universidade Federal  
de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. III.  
Título.

---

CDU: 662.756

Maria Salete de Freitas Pinheiro – CRB6/1262



**Ata da defesa de Tese de Doutorado junto ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia**

**DEFESA DE Tese de Doutorado em Biocombustíveis, NÚMERO /PPBIC-UFU-UFVJM.**

**DATA: 27/02/2018**

**DISCENTE:** Camilo Aurélio Brandão Crisóstomo

**MATRÍCULA:** 11323PGB002

**TÍTULO DO TRABALHO:** Conversão catalítica do óleo de soja utilizando catalisadores de Ni e Ni-Sn suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:** Biocombustíveis

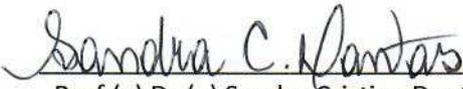
**LINHA DE PESQUISA:** Processos Químicos e/ou Bioquímicos

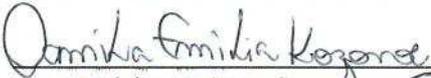
**PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO:** Conversão de óleos e gorduras a ácidos graxos, diesel verde, outros

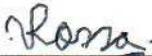
Às treze horas e trinta minutos do dia vinte e sete de fevereiro do ano dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Antônio Carlos Ferreira Batista, da(o) Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, da Universidade Federal de Uberlândia, Camila Emília Kozonoe, da(o) Universidade de São Paulo, Sandra Cristina Dantas, da(o) Universidade Federal do Triângulo Mineiro, e o Dr. Vinicius Rossa, da(o) Universidade Federal de Uberlândia, bem como o Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será \_\_\_\_\_

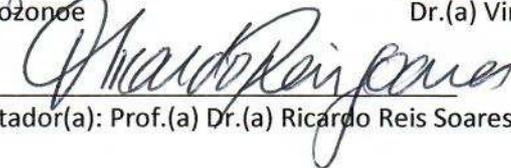
Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. Assim, as correções observadas pelos examinadores além do depósito de patente e/ou artigo aprovado em Revista Indexada, deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 15 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Prof.(a) Dr.(a) Antônio Carlos Ferreira Batista

  
Prof.(a) Dr.(a) Sandra Cristina Dantas

  
Dr.(a) Camila Emília Kozonoe

  
Dr.(a) Vinicius Rossa

  
Orientador(a): Prof.(a) Dr.(a) Ricardo Reis Soares

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 Justificativas ao estudo.....	14
1.2 Objetivos.....	17
1.3 Conteúdo do trabalho.....	17
<b>CAPÍTULO 1: HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS</b> .....	18
1. Introdução .....	19
2. Metodologia.....	23
2.1 Preparo e caracterização das amostras .....	23
2.2 Procedimento experimental da reação.....	24
2.3 Procedimentos analíticos .....	25
2.4 Determinação do percentual de TG e AGL.....	25
3. Resultados e discussão.....	29
3.1 Caracterização das amostras .....	29
3.2 Estudo cinético .....	32
4. Conclusões .....	36
<b>CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES NiO/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO</b> .....	38
1. Introdução .....	38
2. Metodologia.....	40
2.1 Preparo dos catalisadores .....	40
2.2 Caracterização dos catalisadores .....	40
2.3 Teste catalítico: reação modelo de hidrogenação do propileno.....	44
3. Resultados e discussão.....	47
3.1 Caracterização dos catalisadores (após a síntese): .....	47
3.2 Caracterização dos catalisadores (após redução-passivação): .....	54
3.3 Teste catalítico.....	58
4. Conclusões .....	60
<b>CAPÍTULO 3: EFEITO DA ADIÇÃO DE ESTANHO EM CATALISADORES NiO/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA REFORMA EM FASE LÍQUIDA DO GLICEROL</b> .....	62
1. Introdução .....	62
2. Metodologia.....	67
2.1 Preparo dos catalisadores .....	67
2.2 Caracterização dos catalisadores .....	68
2.3 Procedimento experimental da reação de reforma em fase líquida.....	68
2.4 Procedimentos analíticos .....	69
3. Resultados e discussão.....	74
3.1 Caracterização dos catalisadores (após a síntese): .....	74
3.2 Caracterização dos catalisadores (após redução-passivação): .....	79
3.3 Reforma em fase líquida do glicerol.....	84
4. Conclusões .....	88

<b>CAPÍTULO 4: EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO E DA ADIÇÃO DE ESTANHO EM CATALISADORES NiO/<math>\lambda</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA HIDRÓLISE-HIDROGENAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA</b> .....	89
<b>1. Introdução</b> .....	89
<b>2. Metodologia</b> .....	92
<b>2.1 Preparo dos catalisadores</b> .....	92
<b>2.2 Procedimento experimental da reação</b> .....	92
<b>2.3 Procedimentos analíticos</b> .....	93
<b>2.4 Determinação do percentual de TG e AGL</b> .....	94
<b>3. Resultados e discussão</b> .....	94
<b>3.1 Estudo cinético da hidrólise catalítica do óleo de soja</b> .....	94
<b>3.1.1 Efeito da calcinação</b> .....	94
<b>3.1.2 Efeito da adição do estanho</b> .....	99
<b>4. Conclusões</b> .....	104
<b>2. CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	107
<b>3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	108
<b>4. ANEXOS</b> .....	118

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 - Derivados oleoquímicos. ....</b>	<b>3</b>
<b>Figura 2 - Estrutura do triacilglicerídeo .....</b>	<b>4</b>
<b>Figura 3 - Hidrólise de triacilglicerídeos .....</b>	<b>5</b>
<b>Figura 4 - Reação global de reforma em fase líquida do glicerol .....</b>	<b>12</b>
<b>Figura 5 - Esquema da reação de hidrólise-hidrogenação simultânea .....</b>	<b>14</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

**ABIOVE** - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais

**AGL** - Ácidos graxos livres

**ANVISA** - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**APR** - Aqueous Phase Reforming

**DG** - Diacilglicerídeo

**DRX** - Difração de Raios-X

**DTP** - Dessorção a Temperatura Programada

**EMAG** - Ésteres metílicos de ácidos graxos

**FRX** - Fluorescência de Raios-X

**JCPDS** - International Center of Diffraction Data

**Gli** - Glicerol

**MG** - Monoacilglicerídeo

**RTP** - Redução a Temperatura Programada

**SPR** - Stream Phase Reforming

**TG** - Triacilglicerídeo

**USDA** - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

**WHSR** - Walter Gas Shift Reacion

## RESUMO

O objetivo principal da presente tese consistiu em avaliar a performance de catalisadores à base de níquel e níquel promovido com estanho, todos suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , na reação de hidrólise do óleo de soja, e para a reação subsequente, a hidrogenação dos ácidos graxos livres formados, a partir do hidrogênio gerado *in situ* através da reação de reforma em fase líquida do glicerol. Este processo é denominado hidrólise-hidrogenação simultânea. Paralelamente, os catalisadores foram estudados em relação ao efeito da temperatura de calcinação e da adição do promotor estanho, assim como sua estabilidade para a geração de hidrogênio, por reforma líquida, em um reator de fluxo contínuo. Os catalisadores foram caracterizados por Fisissorção de  $\text{N}_2$ , Redução a Temperatura Programada (RTP), Espectroscopia no UV-vis (DRS-UV-vis), Difração de Raios-X (DRX), Dessorção a Temperatura Programada (DTP- $\text{H}_2$ ) e Espectroscopia Mössbauer. Para a reação de hidrólise-hidrogenação, foi utilizado um reator batelada. Os resultados dos testes de caracterização mostraram que o aumento da temperatura de calcinação promoveu um aumento na interação entre o NiO e o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Para a temperatura de redução do catalisador utilizada, a calcinação a 300 °C foi a que proporcionou melhores resultados em relação às propriedades do NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Após a adição do estanho, possivelmente ocorreu uma modificação na interação entre o NiO e a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , devido à uma possível interação entre os metais. Todos os catalisadores testados apresentaram atividade para a reação de reforma líquida do glicerol, em fluxo contínuo. Contudo, o catalisador monometálico (NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) desativou, após algumas horas de reação. Os catalisadores bimetálicos (Ni-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) não apresentaram desativação durante o tempo de reação estudado. A adição de estanho inibiu a formação de metano e de outros alcanos, evitando a desativação do catalisador. Um menor teor de Sn favoreceu o rendimento e a seletividade em hidrogênio. A reação de hidrólise, sem catalisador, aparentemente ocorre de forma incompleta, nas condições reacionais estudadas. Realizando a reação sem catalisador e a uma temperatura inferior à estudada, a conversão diminuiu, mostrando que a temperatura tem influência direta sobre a reação. Utilizando o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , como catalisador, a reação completa foi facilitada, obtendo-se uma elevada conversão dos glicerídeos, com alto rendimento em ácidos graxos livres. Não foi verificada nenhuma alteração significativa no desempenho dos catalisadores monometálicos para reação de hidrólise, devido à temperatura de calcinação empregada na síntese dos mesmos. Foi constatado, nas reações utilizando os catalisadores metálicos, que ocorreu a geração *in situ* de hidrogênio, assim como a subsequente reação, a hidrogenação dos ácidos graxos livres insaturados, produzidos a partir da hidrólise. A hidrogenação foi evidenciada por um aumento na seletividade para o ácido esteárico (C18:0), acompanhado da diminuição da seletividade para os ácidos insaturados. A adição de estanho, em todas as razões molares estudadas, aumentou a conversão de glicerídeos, além de acelerar consideravelmente a reação de hidrólise. A adição do estanho também melhorou o desempenho, em relação ao catalisador monometálico, para a geração *in situ* de hidrogênio e para a reação de hidrogenação, o que, conseqüentemente, elevou o rendimento em ácido esteárico. O efeito benéfico proporcionado pelo estanho pode ser devido à presença do mesmo em sítios defeituosos no níquel, ou pela formação de uma liga do tipo Ni-Sn ( $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ).

**Palavras-chave:** hidrólise-hidrogenação, níquel, estanho,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ácidos graxos livres, ácido esteárico.

## ABSTRACT

The main objective of this work was to evaluate the performance of catalysts based on nickel and nickel promoted with tin, all supported in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in the hydrolysis reaction of soybean oil, and for the subsequent reaction, the hydrogenation of free fatty acids by hydrogen generated *in situ* through the aqueous phase reforming of glycerol (APR). This is a new process, called simultaneous hydrolysis-hydrogenation. At same time, the catalysts were studied in relation to the effect of the calcination temperature and the addition of tin promoter, as well as its stability for the hydrogen generation by aqueous phase reforming, in a continuous flow reactor. Temperature Programmed Reduction (TPR), X-Ray Diffraction (XRD), UV-Visible Spectroscopy Region (DRS), Temperature Programmed Desorption (TPD-H<sub>2</sub>) and Spectroscopy Mössbauer, made the characterization of catalysts. For the hydrolysis-hydrogenation reaction, a batch reactor was used. The results of the characterization tests showed that the increase in the calcination temperature promoted an increase in the interaction between NiO and the support. The calcination at 300 °C provided better results in relation to NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> properties at the temperature of reduction of the catalyst used. After the addition of the tin, a modification in the interaction between NiO and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> could occur due to a possible interaction between the metals. All the catalysts tested showed activity for the aqueous phase reforming of glycerol, in a continuous flow. The monometallic catalyst (NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) deactivated after a few hours of reaction. The bimetallic catalysts (Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) did not show deactivation during the reaction time studied. The addition of tin inhibited the formation of methane and other alkanes, preventing deactivation of the catalyst. A lower content of Sn favored yield and selectivity in hydrogen. The hydrolysis reaction apparently occurs incompletely, under the reaction conditions studied, without catalyst. Performing reaction without catalyst and at a temperature lower than that studied, the conversion decreased, showing that the temperature has a direct influence on the reaction. Using the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst, the complete reaction was facilitated, obtaining a high conversion of the glycerides, with high yield in free fatty acids. No significant change in the performance of the monometallic catalysts for hydrolysis reaction due to the calcination temperature employed in the synthesis of the catalysts was verified. In the reactions using the metallic catalysts, it was verified that the *in situ* generation of hydrogen occurred, as well as the subsequent reaction, the hydrogenation of the unsaturated free fatty acids, produced from the hydrolysis. Hydrogenation was evidenced by increased selectivity for stearic acid (C18:0), and decreased selectivity for unsaturated acids. The addition of tin, in all molar ratios studied, increased the conversion of glycerides and greatly accelerated the hydrolysis reaction. The tin addition also improved the performance, in relation to the monometallic catalyst, for the *in situ* generation of hydrogen and for the hydrogenation reaction, which, consequently, increased the yield in stearic acid. The beneficial effect afforded by tin may be due to the presence of tin in nickel deficient sites, or by the formation of a Ni-Sn (Ni<sub>3</sub>Sn) type alloy.

**Keywords:** hydrolysis-hydrogenation, nickel, tin,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, free fat acids, stearic acid.

## 1. INTRODUÇÃO

Óleos vegetais e gorduras animais são matérias-primas renováveis e de baixo custo, amplamente utilizadas pela indústria alimentícia para a produção de alimentos para consumo humano e animal. Contudo, atualmente existe um debate controverso sobre a utilização de parte destas matérias-primas para fins energéticos e outras finalidades. Essa questão é motivada pela crescente pressão mundial para o uso de técnicas mais sustentáveis de produção, em substituição aos processos que utilizam matérias-primas derivadas de fontes de energia não renováveis (SEIDL; LAGO, 2010).

A produção mundial de óleos e gorduras vêm crescendo rapidamente nas últimas décadas. Em 2016, foram produzidas em torno de 190 milhões de toneladas de óleos vegetais no mundo. A liderança absoluta do mercado mundial é do óleo de palma e de palmiste, ambos obtidos a partir do processamento dos frutos da palma. Dentre os principais países produtores de tais matérias primas, estão a Malásia e a Indonésia. O segundo principal óleo vegetal no mercado mundial é o da soja, o qual vêm mantendo um crescimento contínuo nos últimos anos. De uma forma geral, a participação da soja na agricultura mundial é relevante, seja especificamente no grupo de oleaginosas ou considerando-se a produção total de grãos (USDA, 2016).

Atualmente, o maior produtor de soja no mundo são os Estados Unidos, seguido de Brasil, Argentina e China. No Brasil, a soja corresponde à aproximadamente 90% da produção nacional de óleos. Em 2015, a área plantada no país foi de cerca de 33 milhões de hectares, com uma produtividade de 3 toneladas por hectare (ABIOVE, 2015).

No Brasil, as áreas de plantio estão localizadas principalmente nas regiões Sul e Centro-Oeste. Segundo dados da ABIOVE, em 2016, o Brasil exportou 51,5 milhões toneladas de grãos de soja e processou em torno de 39,5 milhões toneladas, totalizando uma produção em torno de 98 milhões de toneladas. Desta quantidade processada, foram produzidas 30,2 milhões de toneladas de farelo e 7,9 milhões de toneladas de óleo. Os estados do Mato Grosso e Paraná são os maiores produtores de soja, detendo 40% da produção nacional. A maior parte do refino do óleo é feita no estado de São Paulo.

O processamento da soja gera três principais produtos: os produtos sólidos, os quais são a proteína crua e o farelo, ambos de uso comestível e industrial;

os produtos integrais, que são os produtos de soja e derivados; e o óleo bruto, que é considerado um produto secundário (FRE, 2009).

O farelo é o principal produto do processamento do grão da soja, sendo constituído, em sua maior parte, por proteínas e carboidratos. Já o óleo de soja é composto, predominantemente, por triacilglicerídeos e, em menor parte, por ácidos graxos livres e outros componentes.

Atualmente, existe um equilíbrio entre a exportação e o consumo interno do farelo. Já o óleo de soja é, em maior parte, destinado ao mercado interno, mais especificamente para a indústria alimentícia. Os preços do farelo e do óleo no mercado estão em torno de 950 e 2.500 R\$/tonelada, respectivamente (ABIOVE, 2016).

O óleo de soja pode ser classificado em classes e tipos, de acordo com o seu grau de elaboração e sua qualidade. Segundo o grau de elaboração, o óleo de soja pode ser classificado em: bruto (ou cru), que é o óleo tal como foi extraído do grão; degomado (ou purificado), que é o óleo que, após a extração, teve retirado apenas os fosfolipídios; e refinado, que é o óleo neutralizado, clarificado e desodorizado, após a degomagem (MORETTO; FETT, 1998).

A grande maioria dos óleos brutos é submetida ao refino, cuja finalidade é uma melhoria na aparência, odor e sabor, através da remoção de componentes como substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos, corantes, carotenoides e substâncias voláteis, tais como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, dentre outros. Os ácidos graxos livres também são removidos durante esse processo (MORETTO E FETT, 1998). Dessa forma, o refino do óleo bruto gera, além do óleo refinado, três subprodutos, os quais são: as gomas resultantes da degomagem, as borras oriundas da etapa de neutralização e o condensado, proveniente da etapa de desodorização (FRE, 2009).

Atualmente há um crescente interesse em tecnologias de modificação de óleos e gorduras, para adequá-los a uma determinada aplicação. O setor industrial tem desenvolvido diversos processos para manipular a composição dos triacilglicerídeos (DIAZ, 2012).

O óleo de soja degomado, que consiste em um óleo parcialmente processado, pode ser uma opção de grande potencial para utilização em diversos processos alternativos ao refino, já que é uma matéria prima de baixo custo. Além disso, diferentemente da maioria dos óleos utilizados atualmente em escala industrial, este óleo não é comestível.

Sua classificação, como degomado, se deve ao grau de elaboração e qualidade (FRE et al., 2013).

A oleoquímica é um segmento industrial que engloba diversos processos de transformação de óleos vegetais e/ou gorduras animais em produtos de alto valor agregado, além de biocombustíveis. A indústria oleoquímica vêm sendo altamente requisitada pelo mercado de produtos de consumo, uma vez que não concorre com a oferta de alimentos, pois pode utilizar subprodutos de outros segmentos industriais (SEIDL; LAGO, 2010). A Figura 1 mostra as principais matérias-primas e derivados oleoquímicos (GERVAJIO, 2005).

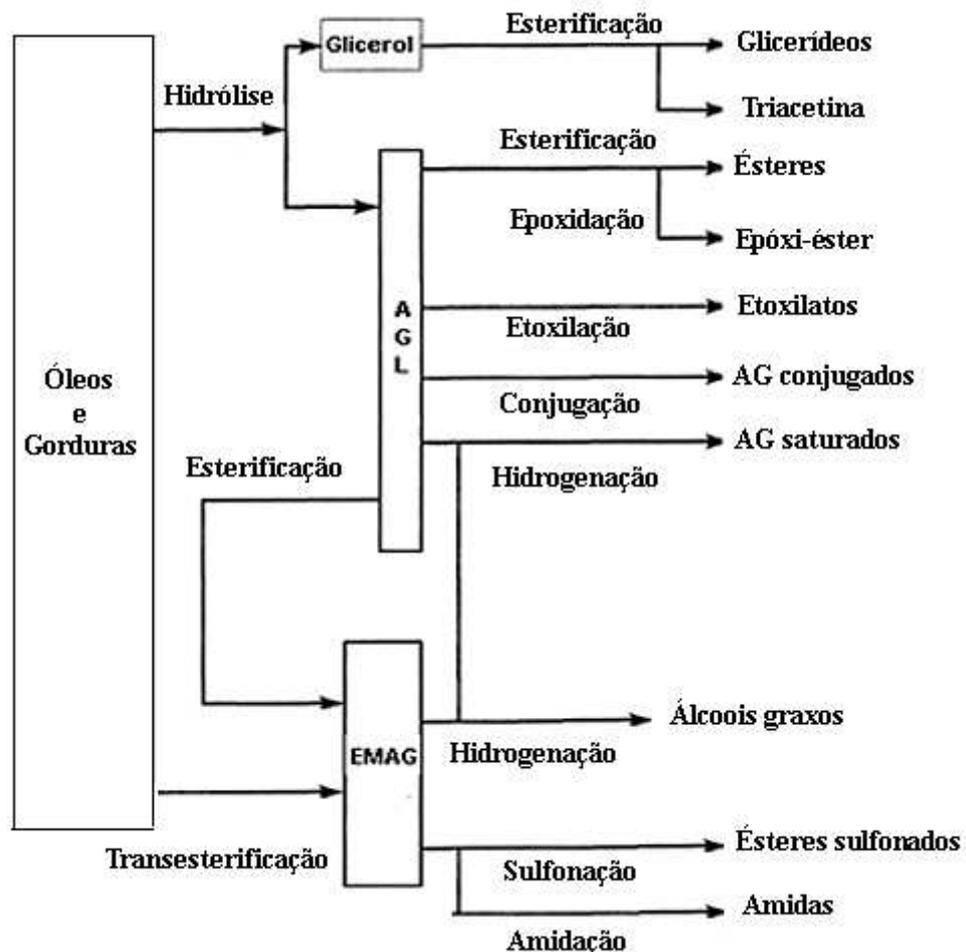


Figura 1 - Derivados oleoquímicos (Adaptado de GERVAJIO, 2005).

As matérias-primas mais utilizadas na indústria oleoquímica são os óleos vegetais e as gorduras animais. Os ácidos graxos livres (AGL) e os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) são considerados os compostos oleoquímicos básicos mais importantes. Estes compostos básicos podem ser utilizados diretamente, ou processados por diversas rotas





parcialmente hidrolisado, aumenta e, com isso, a reação atinge a sua maior velocidade. Em temperaturas acima de 200 °C, e pressões suficientes para manter a água no estado líquido, a solubilidade da água na fase óleo torna-se considerável. O processo, de forma geral, pode ser definido como uma reação química controlada por fenômenos de transferência de massa.

Muitos pesquisadores consideram a teoria proposta por Lascaray como aceita. Dentre estes estão: Sturzenegger e Sturm (1951); Hartman (1951); Patil et al. (1988); Ngaosuwan et al. (2009); Satyarthi et al. (2010) e Wang et al. (2012).

O processo convencional de hidrólise geralmente é conduzido em temperaturas de 100 a 280 °C e pressões de 1 a 70 bar, com razão água/óleo de 0,1 a 1,5 (m/m), com ou sem catalisador. O processo dura de 2 a 48 h e pode ser realizado utilizando-se óleos ou gorduras com qualquer teor de ácidos graxos e umidade, conforme já mencionado, além de resíduos industriais e domésticos (PATIL et al., 1988; NGAOSUWAN et al., 2009).

Diferentes variações do processo de hidrólise tem sido utilizadas industrialmente há anos, as quais visam a produção de ácidos graxos livres. Os principais exemplos são: processo em batelada utilizando autoclave (LASCARAY, 1949; PATIL et al., 1988); processo Twitchell (*U.S. Patent* 601,603, 1898); processo Eisenlohr (*U.S. Patent* 2,154,885, 1939); processo de fluxo contínuo em contra-corrente (*U.S. Patent* 2139589, 1936); e o processo de saponificação seguido por acidulação (*U.S. Patent* 6,646,146 B1, 2003).

O processo em autoclave é mais rápido do que o processo Twitchell, devido à alta pressão utilizada (Patil *et al.*, 1988). As autoclaves são comumente usadas em operações em pequena escala, enquanto que os reatores contínuos são empregados em operações de grande escala (SATYARTHY et al., 2010).

De um modo geral, a hidrólise térmica (não catalítica) requer o uso de grandes quantidades de vapor superaquecido, além de grandes reatores feitos de materiais caros resistentes à corrosão, o que por muitas vezes acaba por tornar o processo dispendioso (NGAOSUWAN et al., 2009).

A literatura especializada mostra que a reação de hidrólise pode ser realizada utilizando catalisadores heterogêneos ácidos (NGAOSUWAN et al., 2009; SATYARTHI et al., 2010), enzimas (TING et al., 2008; BAJAJA et al., 2010), ou, ainda, conduzida em processos não catalíticos, utilizando fluidos em condições subcríticas ou supercríticas (KING et al., 1999; HOLLYDAY; KING, 1999).

A utilização de catalisadores tende a acelerar consideravelmente a reação de hidrólise, além de possibilitar que o processo seja realizado em condições moderadas de temperatura e pressão. O catalisador promove uma maior solubilização da água no óleo, além de um maior contato entre os reagentes (RITTNER, 2002).

As características dos catalisadores desempenham um papel importante na reação. A utilização de catalisadores homogêneos apresenta, como principais desvantagens, a dificuldade de separação do meio reacional e a impossibilidade de reutilização, na maioria dos casos. Além disso, muitas vezes estes catalisadores podem ser tóxicos e corrosivos. Uma forma de melhoria no processo seria através do uso de catalisadores heterogêneos. Estes materiais apresentam a vantagem de reduzir significativamente a etapa de purificação dos produtos, além da possibilidade de reúso (SATYARTHI et al., 2010).

Recentemente foram desenvolvidos alguns estudos reportando o uso de novos catalisadores heterogêneos ácidos (NGAOSUWAN et al., 2009; SATYARTHI et al., 2010). Alguns exemplos são: resinas poliméricas, zeólitas, óxidos metálicos, zircônia sulfatada e catalisadores de cianeto de metal duplo.

O processo enzimático ainda se encontra em fase de pesquisa. Embora muitos trabalhos demonstrem bons rendimentos, em baixas temperaturas, o alto custo operacional e o longo tempo de reação necessário, tornam o processo, ainda, comercialmente inviável (SATYARTHI et al., 2010).

Muitos autores relataram bons resultados conduzindo a reação de hidrólise utilizando a água em condições sub e supercríticas, sem o uso de catalisador (PINTO; LANCAS, 2006; KING et al., 1999). No entanto, para se obter altas conversões, é necessário o uso de pressões elevadas e temperaturas superiores a 300 °C, o que aumenta o custo de operação. Além disso, em altas temperaturas podem ocorrer reações de decomposição térmica dos produtos e dos reagentes (HE et al., 2007).

O processo de hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação) é uma nova tecnologia para a produção de biodiesel. Após a hidrólise, os ácidos graxos gerados são esterificados, com metanol ou etanol, obtendo-se o biodiesel. Existem muitos estudos reportando o uso de catalisadores heterogêneos para este processo (ROCHA et al., 2010; MENG et al., 2011; CÁRDENAS, 2013; ALVES et al., 2014).

O produto da reação de hidrólise é constituído por duas camadas: uma menos densa (oleosa), que pode ser composta por ácidos graxos livres (AGL), mono (MG), di (DG) e

triacilglicerídeos (TG); e uma camada mais densa (aquosa), constituída por água e glicerol. Estas fases podem ser separadas com um funil de separação, ou por centrifugação. O glicerol pode ser separado da água por destilação a vácuo. Já os ácidos graxos livres geralmente são submetidos a processos físicos de purificação, como a destilação simples, ou fracionada, solidificação e prensagem, cristalização fracionada direta ou em solventes. Após o processo de purificação, estes podem ter aplicação direta na indústria, ou serem submetidos a vários processos de transformação química, conforme demonstrado anteriormente na Figura 1 (HARALDSSON, 1991; GERVAJIO, 2005).

Os ácidos graxos, de forma geral, são os principais componentes utilizados na preparação de uma grande variedade de derivados oleoquímicos, como sabões, álcoois graxos, poliol ésteres, resinas epóxi-éster, alcanolamidas, surfactantes, lubrificantes, tintas, revestimentos, produtos farmacêuticos, dentre outros. Também podem ser utilizados como combustível de caldeiras, como ração animal, no tratamento de minérios, na fabricação de sabão e para a produção de biodiesel (GERVAJIO, 2005). Ácidos graxos obtidos da soja são vendidos a 2.400 R\$/tonelada, após purificação (DIAZ, 2012).

Ácidos graxos saturados possuem relevância significativa em diversos segmentos industriais. O ácido esteárico, por exemplo, pode ser empregado como: lubrificante e desmoldante nas indústrias de pvc, plásticos e cerâmicas; auxiliar de vulcanização de borrachas; matéria-prima para fabricação de velas e sabões, dentre outros. Além disso, o ácido esteárico pode ser utilizado na fabricação de produtos como papel, estearatos metálicos, ceras e ésteres, creme de barbear, sabonetes, shampoos, dentre outros (WARD; SINGH, 2005). O preço de mercado do ácido esteárico purificado varia entre 3.300 a 3.700 R\$/tonelada (DIAZ, 2012).

Os ácidos graxos insaturados possuem importante aplicação na dieta dos seres humanos. Entre eles, dois grupos podem ser destacados: os ácidos graxos das séries n-6, derivados do ácido linoleico (Omega-6, 18:2n-6); e os ácidos graxos da série n-3, derivados do ácido alfa-linolênico (Omega-3, 18:3n-3). Estes compostos também apresentam aplicação medicinal, o que levou à demandas por seus concentrados pelas indústrias farmacêutica e de suplementos alimentares (WARD; SINGH, 2005).

No entanto, a presença de duplas ligações interfere na força das interações do tipo Van Der Waals, o que influencia nas propriedades físicas e químicas de óleos e gorduras. Por outro lado, as duplas ligações conferem ao material graxo certa reatividade, frente a diversos compostos. Esta reatividade pode ser tanto benéfica, pois permite

a obtenção de uma série de produtos químicos, como polímeros ou epóxidos; quanto prejudicial, uma vez que aumenta a reatividade frente ao oxigênio do ar, levando à formação de compostos indesejáveis (CARVALHO, 2008; PINHO; SUAREZ, 2013).

O grau de insaturação também influi no ponto de fusão dos óleos e gorduras. Quanto mais insaturado for a cadeia do ácido graxo, menor será o ponto de fusão do composto. As insaturações podem ser quebradas pela adição de hidrogênio ativado cataliticamente às duplas ligações. O ponto de fusão das gorduras eleva-se por esse processo, tanto que as gorduras oleosas se tornam sólidas, à temperatura ambiente. Dessa forma, o fator determinante da denominação de um composto, como óleo ou gordura, é basicamente o seu ponto de fusão (BLUMENAU, 2004).

Álcoois graxos podem ser produzidos a partir da hidrogenação de ácidos graxos livres ou de ésteres metílicos de ácidos graxos, a alta pressão. Os ácidos graxos são convertidos em ésteres e depois hidrogenados. A maioria do álcool graxo produzido é posteriormente submetida a vários processos, tais como sulfatação, etoxilação, aminação e fosfatização. Contudo, a maior aplicação de álcoois graxos é no processo de fabricação do sódio sulfato de éter de álcool graxo (KREUTZER, 1984; FAIRBANKS, 2007).

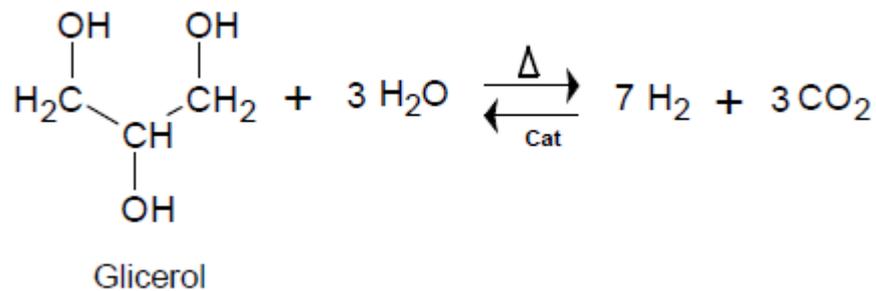
Os monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos também são considerados compostos oleoquímicos importantes. Os monoacilglicerídeos equivalem a 70% dos emulsificantes utilizados nas indústrias alimentícias, de cosméticos e farmacêuticas. Já os diacilglicerídeos apresentam aplicação como emulsificantes não-iônicos e como agentes texturizadores (FREGOLENTE, 2009).

Já o glicerol, considerado como subproduto da reação de hidrólise, também tem aplicações na indústria. O glicerol é muito usado, por exemplo, para produção de calor e energia, através da combustão direta, devido ao seu elevado poder calorífico. Entretanto, com o aumento da produção do biodiesel, a sua oferta se eleva e o seu preço cai proporcionalmente. Nesse sentido, muitos estudos têm sido realizados, visando novas aplicações para o glicerol (BOHON et al., 2011).

Nos últimos anos, o interesse em tecnologias de produção de hidrogênio, a partir de recursos renováveis, tem crescido significativamente. As reações de reforma de compostos orgânicos oxigenados (como o glicerol, por exemplo) são exemplos de alternativas consideradas como promissoras para esta finalidade (CORTRIGHT et al., 2002).

Através da reação de reforma em fase líquida é possível converter compostos oxigenados em hidrogênio e dióxido de carbono. O processo é, geralmente, realizado em temperaturas entre 205 e 265 °C e pressões entre 25 e 60 bar (CORTRIGHT et al., 2002; SHABAKER et al., 2004).

A Figura 4 mostra a reação global de reforma em fase líquida do glicerol. As condições operacionais, como a temperatura, pressão e tipo de catalisador, desempenham um papel fundamental nas vias reacionais envolvidas neste processo e, consequentemente, na composição do produto (WAWRZETZ, 2008).



**Figura 4 - Reação global de reforma em fase líquida (Adaptado de WAWRZETZ, 2008).**

O trabalho pioneiro que demonstrou ser possível a produção de hidrogênio, através da reação de reforma em fase líquida, foi apresentado por Cortright et al. (2002). Os autores avaliaram a reação usando reagentes como o metanol, etilenoglicol e glicerol. Foi verificado que o catalisador de platina, suportado em alumina, apresentou alta seletividade para produção de hidrogênio, utilizando o glicerol como reagente.

Posteriormente, a reação de reforma líquida foi investigada sob diversos aspectos, como: tipo de matéria-prima (SHABAKER et al., 2004; DAVDA et al., 2005; WEN et al., 2010); tipo de catalisador (DAVDA et al., 2002; HUBER et al., 2003; LEHNERT; CLAUS, 2008; LUO et al., 2008; ZHU et al., 2009); e condições de pressão e temperatura (DAVDA et al., 2005).

De acordo com a literatura, catalisadores à base de metais nobres, como platina e paládio, são bastante seletivos para a produção de hidrogênio por reforma líquida (CORTRIGHT et al., 2002; DAVDA et al., 2002; HUBER et al., 2003). No entanto, o alto custo e a disponibilidade limitada destes metais, torna de extremo interesse o desenvolvimento de catalisadores de menor custo (HUBER et al., 2003).

Shabaker et al. (2004) mostraram que catalisadores de níquel (metal de custo relativamente baixo, em relação aos metais nobres) são promissores para o processo de reforma em fase líquida. No entanto, estes catalisadores também promovem a formação de metano e de outros alcanos, o que reduz, conseqüentemente, a seletividade de hidrogênio.

Catalisadores bimetálicos apresentam melhor desempenho, em relação aos monometálicos, para a produção de hidrogênio, por reforma líquida. Ao se adicionar um metal apropriado, a seletividade de hidrogênio pode ser favorecida (HUBER et al., 2003; SHABAKER et al., 2004; WAWRZETS, 2008).

Huber et al. (2003) avaliaram a reforma líquida do sorbitol e do glicerol, utilizando um catalisador de níquel-Raney promovido com estanho (R-Ni-Sn). O desempenho do catalisador foi comparável ao obtido por Cortright et al. (2002), com um catalisador de platina. Estes resultados evidenciaram o potencial do uso de catalisadores bimetálicos para a reação de reforma em fase líquida de compostos oxigenados.

Shabaker et al. (2004) mostraram que a adição de promotores como Sn, Au ou Zn, ao catalisador NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, melhorou a seletividade de hidrogênio do mesmo. O melhor resultado foi obtido com o catalisador bimetálico Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, este catalisador não foi estável durante um longo tempo de reação.

O níquel, na forma metálica, é amplamente conhecido por sua atividade catalítica em reações de hidrogenação de moléculas orgânicas (SHABAKER et al., 2004). Catalisadores do tipo NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na forma oxidada, também são de interesse, devido à sua boa atividade em reações como a desidrogenação oxidativa (PATCAS; PATCAS, 2006; ZHU et al., 2012), reações de oxidação (NASSOS et al., 2006), e em reações de ozonização (STOYANOVA, 2006).

A hidrogenação é empregada em larga escala para o processamento de óleos comestíveis, graxas, lubrificantes, sabão e óleos industriais. O processo consiste na conversão dos diversos radicais insaturados dos glicerídeos graxos em glicerídeos mais saturados, ou completamente saturados, mediante a adição de hidrogênio, em presença de um catalisador metálico. O níquel é o metal mais utilizado, devido ao menor custo. O processo industrial geralmente é realizado em temperaturas entre 150 e 220 °C, a uma pressão de 15 bar (PINHO; SUAREZ, 2013).

O óleo de soja é o mais empregado no processo de hidrogenação. Durante esse processo, o ácido linoleico (C18:2), que está na forma *cis*, é reduzido, e podem ser produzidos o

ácido oleico (C18:1) na forma *cis*, o ácido elaídico (C18:1) na forma *trans*, e o ácido esteárico (C18:0) na forma *cis* (SABARENSE, 2003).

No entanto, um dos principais problemas associado ao processo de hidrogenação direta é que, nas condições reacionais usualmente utilizadas, pode ocorrer a reação paralela de isomerização de duplas ligações ou seja, parte dos isômeros *cis* pode ser convertida em isômeros *trans*, os quais são indesejáveis para a indústria alimentícia. Além disso, existe o gasto para aquisição e transporte do hidrogênio (KREUTZER, 1984).

Nos últimos anos, a indústria alimentícia vêm substituindo a hidrogenação por tecnologias alternativas, tais como a interesterificação e a cristalização fracionada. Por outro lado, cada vez mais o processo de hidrogenação vem encontrando outras aplicações, visando à obtenção de produtos não alimentares, se apresentado, dessa forma, como importante opção para a indústria oleoquímica (PINHO; SUAREZ, 2013).

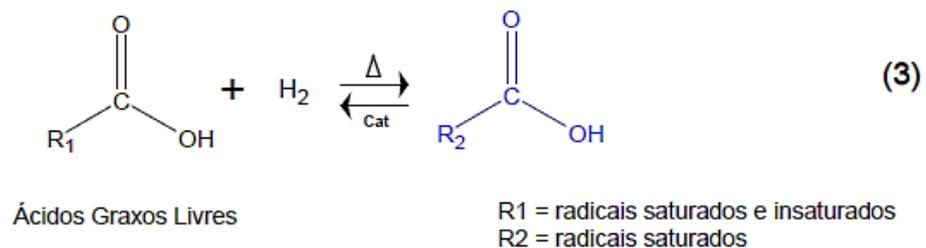
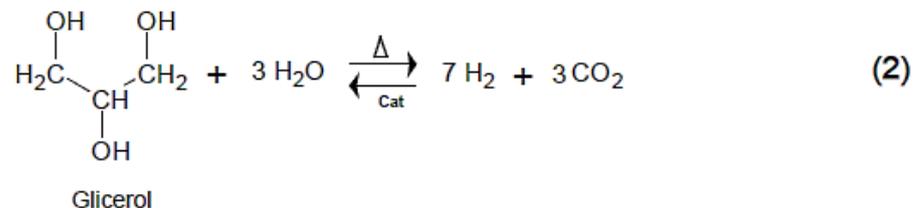
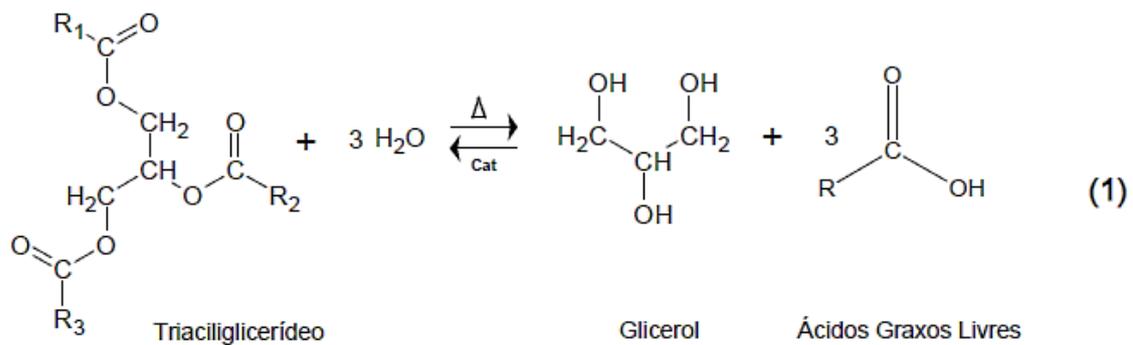
Nesse âmbito, a hidrogenação tem sido amplamente estudada, visando o desenvolvimento de novos catalisadores que permitam a obtenção de uma maior variedade de produtos. Metais do grupo VIII, como Rh, Ru, Ni, Pt, Pd, Ir, Co, Fe, suportados ou não suportados, apresentam elevada atividade catalítica. O uso de compostos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como suportes de metais, têm se mostrado promissor para as reações de reforma e hidrogenação de compostos orgânicos (DIAZ, 2012).

Estudos recentes mostraram que a solução aquosa contendo glicerol, formada após a hidrólise de óleos ou gorduras, pode sofrer a reação de reforma em fase líquida, levando a geração, *in situ*, de hidrogênio e dióxido de carbono. Neste caso, o hidrogênio formado pode reagir com os ácidos graxos livres insaturados, gerados na hidrólise, levando à formação de ácidos graxos livres saturados, ou menos insaturados. Esse processo, denominado hidrólise-hidrogenação simultânea, pode ser realizado em um mesmo reator, utilizando-se um catalisador adequado (DIAZ, 2012).

O processo envolve basicamente três etapas, as quais podem ocorrer simultaneamente: hidrólise dos glicerídeos (1), reforma em fase líquida da solução aquosa contendo glicerol (2), e a hidrogenação dos ácidos graxos livres insaturados (3) (DIAZ, 2012; SILVA et al., 2013). A Figura 5 descreve o esquema geral do processo.

Diaz (2012) apresentou um dos primeiros estudos sobre a reação de hidrólise-hidrogenação simultânea, utilizando o óleo de soja e o sebo bovino como reagentes. Os catalisadores usados neste estudo foram de níquel e paládio, suportados em alumina e sílica.

Os catalisadores NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram calcinados a 500 °C. As reações foram realizadas em um reator batelada, na faixa de temperatura de 250 a 270 °C e pressão máxima de 200 bar. Os autores verificaram que o glicerol produzido atua como doador de hidrogênio, permitindo a hidrogenação, *in situ*, dos ácidos graxos insaturados produzidos. As condições operacionais que maximizaram a produção de ácido esteárico foram: temperatura de 290 °C, tempo de reação de 1 h e concentração de 25% de NiO (m/m), para o catalisador NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; e temperatura de 290 °C, tempo de reação de 3 h e concentração de 5% de Pd (m/m), para o catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, não foi observada a hidrogenação dos ácidos graxos insaturados durante as reações utilizando os catalisadores contendo 5 e 10% NiO (m/m).



**Figura 5 - Esquema da reação de hidrólise-hidrogenação simultânea (Adaptado de DIAZ, 2012).**

As principais vantagens do processo de hidrólise-hidrogenação simultânea de óleos vegetais e gorduras são resumidas a seguir (DIAZ, 2012):

- Integração, em um mesmo processo, das reações de hidrólise, reforma líquida e hidrogenação, com a utilização do mesmo catalisador.
- Flexibilidade de matéria-prima reagente. Podem ser usados óleos e gorduras com qualquer teor de ácidos graxos e umidade, incluindo resíduos industriais e domésticos.
- Minimização da formação de glicerol, o que elimina os procedimentos adicionais de separação do mesmo.
- Melhoraria na qualidade dos ácidos graxos livres proporcionada pela hidrogenação simultânea à hidrólise, além da possibilidade de obtenção de um ácido graxo específico;
- Possibilidade de inserção nos processos convencionais de produção de biocombustíveis, para a obtenção de biodiesel hidrogenado (BHD).

Após a hidrólise-hidrogenação simultânea, os ácidos graxos formados podem, ainda, serem desoxigenados, através de reações de descarboxilação ou descarbonilação, formando alcanos ou olefinas, respectivamente, os quais possuem cadeia muito semelhante ao combustível diesel ou querosene (HOLLAK et al., 2014; MIAO et al., 2016). O tamanho da cadeia no produto final depende do óleo vegetal utilizado como reagente.

## **1.1 JUSTIFICATIVAS AO ESTUDO**

As reações de hidrólise e hidrogenação de óleos e gorduras, realizadas separadamente, já foram reportadas em diversos trabalhos da literatura especializada. No entanto, estudos sobre a hidrólise-hidrogenação simultânea ainda são escassos.

A hidrólise-hidrogenação simultânea é um processo novo e que permite à obtenção de ácidos graxos de alto valor agregado. Os processos convencionais de hidrólise geram um produto com a mesma constituição inicial em ácidos graxos do óleo reagente. Já na hidrólise-hidrogenação é possível obter um ácido graxo específico. Além disso, o processo pode ser inserido como parte de um sistema integral (biorrefinaria) nos processos convencionais de produção de biocombustíveis, na indústria oleoquímica. Desse modo, o desenvolvimento de novos estudos nesta área pode vir a trazer contribuições significativas para o estado da arte deste novo processo.

Nos processos convencionais de hidrólise catalítica geralmente são utilizados catalisadores homogêneos, os quais possuem algumas desvantagens, como a dificuldade de separação do meio reacional e a impossibilidade de reutilização. A utilização de catalisadores heterogêneos pode ser uma alternativa para solucionar estes problemas. O catalisador pode permitir que a reação seja conduzida em condições mais moderadas de temperatura e pressão, com um alto rendimento em ácidos graxos livres e um menor número de etapas. No entanto, a hidrólise catalítica heterogênea ainda é pouco estudada.

Um dos principais inconvenientes do processo de hidrogenação direta é o gasto para aquisição e transporte do hidrogênio. A demanda de hidrogênio vêm aumentando, devido à sua utilização em refinarias, indústrias químicas e, mais recentemente, na indústria de células a combustível. Portanto, é necessário encontrar uma fonte renovável para a produção de hidrogênio.

No processo de hidrólise-hidrogenação simultânea, a formação do glicerol é minimizada, devido à sua conversão em hidrogênio. A geração *in situ* do hidrogênio torna-se, então, uma fonte de energia sustentável, com diversos benefícios ambientais. Além disso, para se obter um elevado grau na reação de hidrólise, a concentração de glicerol na fase aquosa deve ser mínima. A dificuldade está em interromper a reação quando a concentração de glicerol atingir um valor alto e, assim, substituir a fase aquosa formada (“fase glicerínica” ou “*sweet water*”) por água pura. Desse modo, é necessário o uso de três ou quatro estágios para retirar o glicerol produzido e forçar a reação até a conclusão (LASCARAY, 1949). A conversão do glicerol, por reforma líquida durante a hidrólise, acaba por minimizar este problema.

Estudos demonstraram que catalisadores bifuncionais são ativos para a reação de hidrólise-hidrogenação. Tais catalisadores apresentam tanto sítios ácidos, quanto metálicos. Geralmente, estes sítios consistem em um suporte de caráter ácido (como as aluminas) e um metal (como o Ni e o Sn). Em geral, a atividade e seletividade destes catalisadores bifuncionais dependem das propriedades ácidas e do sistema de poros do suporte, como também do poder desidrogenante do metal (DIAZ, 2012).

O trabalho apresentado por Diaz (2012) foi um dos estímulos para o desenvolvimento da presente tese. Neste trabalho, a hidrólise-hidrogenação simultânea foi avaliada utilizando catalisadores NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com teores de 5-25% de NiO, calcinados a 500 °C. Antes de cada reação, o catalisador foi submetido a uma reação de redução, a 900 °C, para a obtenção do níquel metálico, que é um dos sítios ativos da reação. Embora tenham

sido obtidos elevados rendimentos, nas condições experimentais utilizadas, não significa que estas condições sejam as ideais, uma vez que não foram avaliadas todas as variáveis do processo. Contudo, dentro do que foi analisado, o autor sugeriu que a temperatura é a variável de maior influência na reação de hidrogenação dos ácidos graxos insaturados, seguido da concentração de catalisador, tipo de suporte e o tempo de reação.

A etapa de calcinação é fundamental para controlar o grau de interação entre o níquel e a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que, por sua vez, influencia na atividade e estabilidade do catalisador. O níquel, suportado em alumina, pode não ser completamente reduzido ao estado metálico, devido a uma forte interação que pode existir entre os dois. Esta interação depende, também, do teor de metal utilizado (SATTERFIELD, 1980).

Neste sentido, um estudo sobre o efeito da temperatura de calcinação pode proporcionar melhorias no desempenho do catalisador do tipo NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na reação investigada na presente tese. Contudo, sabe-se que a principal desvantagem de um catalisador à base de níquel é a sua fraca estabilidade, devido à alta taxa de deposição de carbono em alguns tipos de reações, o que pode resultar em sua desativação (JUAN et al., 2003).

Para o caso específico da reforma em fase líquida do glicerol, etapa fundamental do processo de hidrólise-hidrogenação, estudos mostraram que catalisadores NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam altas atividades nos momentos iniciais da reação, porém desativam após algum tempo em operação (SUN et al., 2005; IRIONDO et al., 2008; WEN et al., 2008; VALIENTE et al., 2010; CHO; MOON, 2011).

A adição de metais promotores tem como objetivo prolongar a vida útil de catalisadores metálicos suportados, impedindo sua desativação, através de mudanças significativas na atividade e/ou seletividade dos mesmos.

A adição do estanho em catalisadores NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para a reforma em fase líquida do glicerol, foi demonstrada com resultados satisfatórios nos trabalhos apresentados por Nichio et al. (2000), Huber et al. (2003) e Shabaker et al. (2004).

Nessa perspectiva, a utilização de um catalisador bimetálico, do tipo Ni-Sn, metais de custo relativamente baixo, surge como uma alternativa potencial para a reação de hidrólise-hidrogenação de óleos vegetais e gorduras animais.

Para a reação, foi utilizado o óleo de soja degomado fornecido pela empresa Caramuru, situada em Itumbiara/GO. O óleo de soja degomado pode ser considerado uma

boa opção para utilização em diversos processos na indústria oleoquímica, devido ao seu baixo custo.

O grupo de estudos do Laboratório de Catálise da Universidade Federal de Uberlândia/MG vêm, recentemente, desenvolvendo trabalhos relacionados à processos de conversão catalítica de óleos vegetais e seus derivados. Souza (2016) estudou a reação de desoxigenação do ácido esteárico, utilizando um catalisador de platina, sob diferentes tipos de suporte. Ávila (2018) avaliou a mesma reação, porém empregando catalisadores bimetálicos do tipo Ni-Pd, suportados em compostos de nióbio. Nestes estudos, foi verificado que é possível a obtenção de alcanos saturados e insaturados, a partir de ácidos graxos.

## 1.2 OBJETIVOS

A presente tese tem como objetivo geral estudar sistemas catalíticos que possam realizar, simultaneamente, as reações de hidrólise de triacilglicerídeos, reforma em fase líquida do glicerol e a hidrogenação dos ácidos graxos insaturados, formados na hidrólise. Portanto, a tese foi dividida em estudos específicos, cujos objetivos foram:

- Avaliar o desempenho de catalisadores heterogêneos ácidos para a reação de hidrólise do óleo de soja degomado;
- Preparar e caracterizar catalisadores monometálicos NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verificando o efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades dos mesmos;
- Preparar e caracterizar catalisadores bimetálicos Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verificando o efeito da adição do promotor estanho (Sn) na produção de hidrogênio através da reação de reforma líquida do glicerol, em um reator de fluxo contínuo.
- Estudar o efeito da temperatura de calcinação e da adição do promotor estanho (Sn) ao catalisador NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na reação de hidrólise-hidrogenação simultânea, em um reator batelada.

### 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Na sequência, os resultados obtidos serão apresentados no formato de Artigos, dispostos em 4 (quatro) Capítulos. Ao final, será apresentada uma conclusão geral.

No Capítulo 1 será mostrado o desempenho de catalisadores heterogêneos ácidos para a reação de hidrólise do óleo de soja degomado. Além da aplicação direta em reações, os compostos estudados são frequentemente utilizados como suportes na catálise heterogênea. Desta forma, buscou-se selecionar o composto mais ativo para a reação de hidrólise, com o propósito de utilizá-lo na síntese de catalisadores metálicos, para aplicação na reação de hidrólise-hidrogenação.

No Capítulo 2 será discutido o efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades do catalisador  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A partir dos resultados, definiu-se a melhor temperatura de calcinação para a síntese de catalisadores bimetálicos  $\text{Ni-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

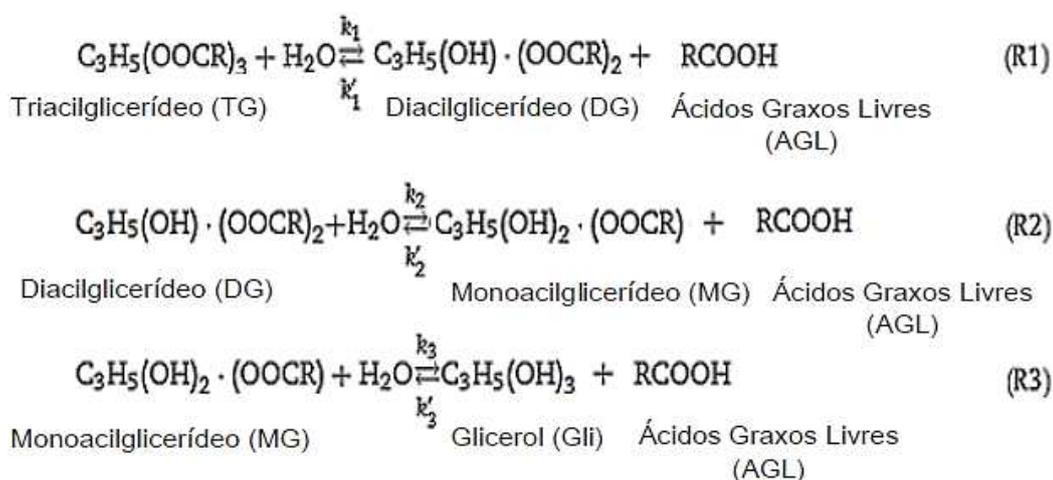
No Capítulo 3 será discutido o efeito da adição do promotor (Sn) ao catalisador de níquel, na reação de reforma líquida do glicerol, em fluxo contínuo. Procurou-se avaliar a estabilidade dos catalisadores para a produção de hidrogênio.

No Capítulo 4 será apresentado o desempenho dos catalisadores na reação de hidrólise-hidrogenação simultânea do óleo de soja degomado, em um reator batelada. Foram avaliados os efeitos da temperatura de calcinação e da adição do promotor estanho sobre a conversão de triacilglicerídeos, rendimento em ácidos graxos livres e seletividade para a produção de ácido esteárico.

# CAPÍTULO 1: HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS <sup>1</sup>

## 1. INTRODUÇÃO

A hidrólise de triacilglicerídeos é uma reação reversível, de primeira ordem, que ocorre na fase oleosa. Com três mols de água, um mol de triacilglicerídeo é dividido em três mols de ácidos graxos livres e um mol de glicerol. A reação prossegue em três estágios, os quais ocorrem simultaneamente, porém com velocidades diferentes (DIECKELMANN; HEINZ, 1988). Inicialmente, os triacilglicerídeos (TG) são convertidos em diacilglicerídeos (DG) e ácidos graxos livres (AGL), seguido de monoacilglicerídeos (MG) e AGL e, finalmente, a AGL e glicerol (WANG et al., 2012). Todas as etapas da reação estão descritas na Figura 1.



**Figura 1 - Etapas da reação de hidrólise de triacilglicerídeos (Adaptado de WANG et al., 2012).**

De acordo com Ackelsberg (1958), a hidrólise é uma reação pseudo-homogênea, de primeira ordem, e ocorre na fase oleosa. Segundo Patil et al. (1988), a massa e a densidade das fases permanecem inalteradas durante a hidrólise, de modo que todas as três reações são elementares.

<sup>1</sup> Submetido à revista *Green Chemistry*.

No trabalho de Lascaray (1949) foi demonstrado que a reação de hidrólise ocorre na fase óleo, devido à dissolução de pequenas quantidades de água nesta fase, o que pode ser favorecido por agitação, ou pelo uso de um catalisador. A água é muito mais solúvel em ácidos graxos (ou em gorduras ácidas) do que em gorduras neutras. Durante o estágio inicial, a reação prossegue lentamente, limitada pela baixa solubilidade da água no óleo. Na segunda etapa, a reação prossegue rapidamente, devido à maior solubilidade da água nos ácidos graxos livres formados. O estágio final é caracterizado por uma taxa de reação decrescente, à medida em que os ácidos graxos livres e a glicerina do produto atingem as condições de equilíbrio, no qual as taxas das reações de hidrólise e esterificação são iguais (LASCARAY, 1949).

A temperatura de reação e a razão água-óleo são os dois principais parâmetros para otimização do processo de hidrólise (WANG et al., 2012). A solubilidade da água na fase óleo (KING et al., 1999), a concentração de glicerol na fase aquosa (LASCARAY, 1952) e o tipo de catalisador (DIECKELMANN; HEINZ, 1988), são outros importantes parâmetros da reação.

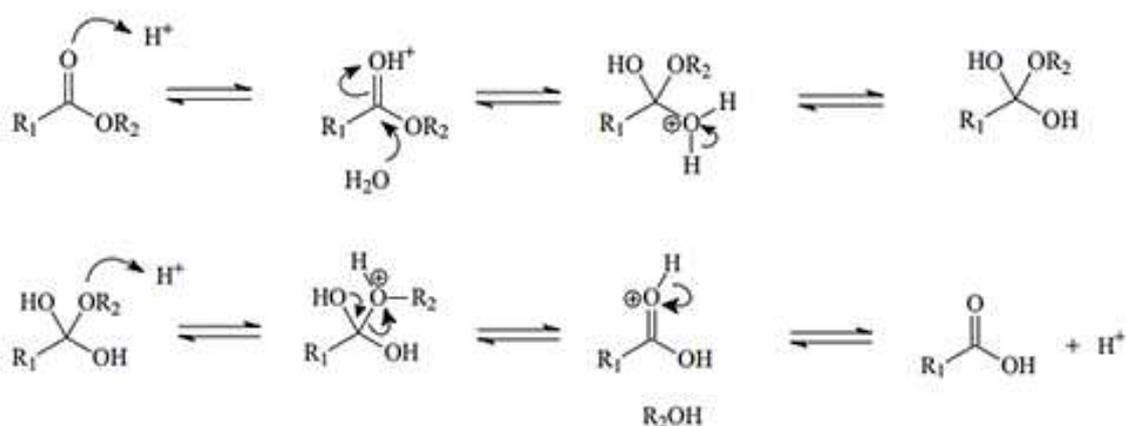
O aumento da temperatura não só aumenta a taxa de difusão da água nos triacilglicerídeos, como também aumenta a velocidade da reação, conduzindo ao equilíbrio. Em temperaturas próximas a 180 °C, a solubilidade da água na fase óleo é muito baixa. Já na faixa de 230 a 250 °C, a fase oleosa pode conter de 10 a 20% de água dissolvida, o que é suficiente para que a reação ocorra (LASCARAY, 1952). Posteriormente, King et al. (1999) mostraram que a miscibilidade completa, entre o óleo de soja e a água, ocorre a uma temperatura próxima de 340 °C.

Contudo, o grau de hidrólise no equilíbrio pode ser caracterizado pela concentração do glicerol na fase aquosa. Dessa forma, para se obter um elevado grau de hidrólise, a concentração de glicerol na fase aquosa (fase glicerosa ou “sweet water”) deve ser mantida baixa (LASCARAY, 1949). A concentração máxima de água que passa para a fase oleosa é de cerca de 2 a 4% (m/m), mesmo após a formação de ácidos graxos livres (PATIL et al., 1988).

A utilização de um catalisador pode aumentar a solubilidade da água no óleo durante a hidrólise, além de melhorar o contato entre os mesmos. O aumento na solubilidade favorece a reação. O catalisador também pode possibilitar que o processo seja realizado em condições moderadas de temperatura e pressão (RITTNER, 2002).

Recentemente, foram desenvolvidos estudos reportando o uso de novos catalisadores heterogêneos, de caráter ácido, para a reação de hidrólise. Algumas das vantagens destes catalisadores são a facilidade de remoção após o processo e a possibilidade de reutilização, além da redução do tempo de reação. Alguns exemplos são: SAC-13 e zircônia tungstenizada (NGAOSUWAN et al., 2009), cianeto de metal duplo (SATYARTHI et al., 2010), resinas poliméricas, zeólitas, óxidos e zircônia sulfatada.

O mecanismo da hidrólise depende do tipo de catalisador. Se for usado um catalisador ácido, os prótons ( $H^+$ ) da água se ligam ao oxigênio da carbonila e tornam a molécula vulnerável ao ataque nucleofílico pela água, formando ácidos graxos e glicerol, conforme é mostrado na Figura 2 (TORRALES, 1998).



**Figura 2 - Mecanismo da hidrólise em meio ácido (TORRALES, 1998).**

A abordagem cinética da catálise heterogênea é diferente da catálise homogênea. A expressão da taxa global das reações heterogêneas inclui termos que levam em conta os fenômenos de transferência de massa entre as fases, além do termo correspondente à cinética química em si. Dessa forma, a formulação das equações inclui, além da reação, os fenômenos de adsorção e dessorção dos reagentes e produtos. Este conjunto de formulações pertencem ao modelo geral (LHHW) proposto por Langmuir-Hinshelwood e Hougen-Watson (HOUGEN; WATSON, 1959 apud DIAZ, 2012).

A partir do conjunto de formulações do modelo geral de LHHW foi proposto o mecanismo de LHHW, o qual determina que a reação consiste em três etapas. Na primeira, ocorre a adsorção dos reagentes nos sítios ativos. Na segunda, ocorre a reação química na superfície do catalisador, sendo que os produtos permanecem adsorvidos.

Por fim, na terceira etapa, ocorre a dessorção dos produtos (HOUGEN; WATSON, 1959 apud DIAZ, 2012). Existem poucos estudos sobre a cinética da hidrólise catalítica heterogênea de óleos vegetais. A maioria dos trabalhos existentes sobre a hidrólise catalítica homogênea mostraram que a reação realmente ocorre na fase óleo, e não na interface.

Sólidos ácidos, como aluminas, zeólitas e outros óxidos metálicos, podem ser utilizados tanto como catalisadores, quanto como suportes. A atividade catalítica destes sólidos ocorre devido à coexistência de diferentes sítios ácidos, os quais são denominados sítios de Brønsted e sítios de Lewis (WANG; TATSUMI, 2003). Dentre as reações que utilizam esses tipos de compostos, estão as reformas catalíticas e o craqueamento.

Acidez de Brønsted é definida como grupos doadores de prótons, que são usualmente representados por grupos hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), presentes na superfície de óxidos. Já os sítios ácidos de Lewis estão relacionados à átomos metálicos (cátions) com deficiência eletrônica. A distribuição e intensidade de cada um dos tipos de sítios depende, entre outros fatores, da natureza do material precursor, das condições de tratamento térmico e da eletronegatividade do cátion metálico (SILVA, 2009).

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

A Figura 3 mostra uma representação dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, presentes na superfície de óxidos metálicos ácidos. Sua estrutura é formada pela espécie metálica (positiva) responsável pela acidez de Lewis, e o oxigênio (negativo) já protonado, ou que pode ser protonado na presença de água (ALVES, 2011).



**Figura 3 - Sítios ácidos de Lewis (azul) e de Brønsted (vermelho) presentes na superfície de óxidos metálicos ácidos (ZABET et al., 2009 apud ALVES, 2011).**

A formação da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ocorre em temperaturas na faixa de 300 a 450 °C. Durante o tratamento térmico, a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta uma estrutura cúbica, com empacotamento tetragonal distorcido dos átomos de oxigênio (ABREU, 2012).

A  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  é um dos suportes mais utilizados na catálise devido à sua elevada área específica, o que permite uma grande dispersão da fase ativa. Além disso, a alumina possui características como alta porosidade, boa resistência mecânica e alta estabilidade térmica, formando uma barreira de difusão que evita a formação de aglomerados de partículas de menor atividade catalítica (MANFRO et al., 2013). No entanto, ela tende a perder sua área superficial quando submetida à severas condições operacionais (CHURCH et al., 1993; SUZUKI et al., 2002).

A  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (BASF G-250), utilizada neste trabalho, possui elevado grau de pureza e excelentes propriedades, como reatividade e formação de ligação. A uma temperatura próxima de 500 °C, a mesma é convertida no tipo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de alta porosidade e elevada área superficial.

O presente estudo teve como objetivo avaliar o desempenho da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (G-250) na reação de hidrólise do óleo de soja. Também foram testados outros compostos sólidos de caráter ácido, sendo estes o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (HY-340) e o  $\text{NbOPO}_4$ , cedidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), de Araxá/MG. Para a reação, foi utilizado o óleo de soja degomado, fornecido pela empresa Caramuru, de Itumbiara/GO. Buscou-se selecionar o composto mais ativo para a reação, com o propósito de utilizá-lo como suporte, na síntese de catalisadores metálicos. Tais catalisadores foram empregados, posteriormente, na reação de hidrólise-hidrogenação do óleo de soja, demonstrada no Capítulo 4, da presente tese.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1 Preparo e caracterização das amostras**

A  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (G-250 - BASF) foi obtida pela calcinação em mufla, a 500 °C, por 4 h, sob fluxo de ar. O ácido nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  - HY-340) e o fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ ) foram submetidos a calcinação a 300 °C, por 4 h, sob fluxo de ar.

As propriedades texturais (área superficial BET, diâmetro e volume de poros) foram determinadas por Fisissorção de N<sub>2</sub>, utilizando um equipamento ASAP 2020. As análises foram iniciadas a uma temperatura de -196°C. A área específica foi obtida utilizando o método de BET e o volume específico e o diâmetro de poros foram obtidos pelo método BJH, a partir das isotermas de dessorção.

Os sítios ácidos foram determinados por Dessorção a Temperatura Programada de Isopropilamina (DTP-IPA). Foram utilizadas 700 mg das amostras. Antes das análises, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, para remoção de umidade. A adsorção de IPA (Sigma-Aldrich, 99%) foi conduzida a 40 °C, através da saturação das amostras com uma série de pulsos de IPA, sob fluxo de hélio. Durante a dessorção, os dados foram coletados através do espectrômetro de massas, ao longo de um aquecimento a 10 °C/min (de 25 a 900 °C), sob fluxo de hélio.

## 2.2 Procedimento experimental da reação

O óleo de soja degomado, utilizado como reagente, foi cedido pela empresa Caramuru. Para a reação, foi utilizado um reator batelada de 500 mL (*Snipe-Tite*), equipado com um coletor de amostras, sistema de agitação e controlador de aquecimento. A pressurização do reator foi feita com argônio. O tempo de reação foi considerado a partir do momento em que se atingiu a temperatura requerida. A agitação foi mantida a velocidade constante. As condições reacionais utilizadas estão resumidas na Tabela 1. Tais condições foram baseadas no trabalho de Diaz (2012). Foi realizado um teste na ausência de catalisador (“teste em branco”), nas mesmas condições reacionais.

**Tabela 1 - Condições reacionais utilizadas na reação de hidrólise**

Temperatura	250 °C
Pressão na reação	48 - 50 bar
Massa de catalisador	10 g
Massa de óleo	100 g
Massa de água	100 g
Razão molar Óleo/H <sub>2</sub> O	1:50
Velocidade agitação	800 rpm

Após a reação, os produtos obtidos foram primeiramente filtrados, para a remoção do catalisador. Em seguida, o filtrado foi transferido para um funil de separação. Após a separação, retirou-se cada fase, anotando-se o valor da massa e do volume, para posterior análise por cromatografia gasosa.

### 2.3 Procedimentos analíticos

A fase óleo foi analisada por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo Agilent, modelo 7890A, equipado com injetor split/splitless e detector de ionização em chama (FID). A concentração de triacilglicerídeos (TG) foi determinada através do método EN 14105, descrito no Anexo 1.

O teor de ácidos graxos livres (AGL) foi determinado mediante metodologia EN 14103. Padrões de AGL (Sample Mix Box - EN 14103) foram usados para identificar e quantificar os compostos, tanto no óleo usado como reagente, quanto nos produtos obtidos. Para os cálculos, utilizou-se o fator de resposta, obtido da curva de calibração para os possíveis ácidos graxos presentes no óleo de soja. As condições cromatográficas constam no Anexo 2. A fase aquosa também foi analisada por cromatografia gasosa, para quantificar o teor de glicerol.

### 2.4 Determinação do percentual de TG e AGL

A partir do coeficiente angular da curva de calibração, calculou-se a porcentagem em massa de TG pela Equação 1 (Metodologia EN 14105).

$$(\%TG) = \left[ \frac{W_{PI}}{ag} * \left( \left( \frac{A_g}{A_{PI}} \right) - bg \right) * \left( \frac{100}{W} \right) \right] * 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

(%TG) = porcentagem em massa de triacilglicerídeo na amostra;

Ag = área do pico de cada glicerídeo na amostra;

$A_{PI}$  = área do pico do padrão interno na amostra (tricaprina);

$W_{PI}$  = massa do padrão interno (em mg) \* coloca-se 100  $\mu\text{L}$  = 0,001 mg;

$W$  = massa da amostra (em mg) \* coloca-se 100 mg;

$ag$  = Coeficiente angular da função de calibração;

$bg$  = Coeficiente linear da função de calibração.

A porcentagem em massa de cada ácido graxo livre formado (AGL)<sub>i</sub> foi determinada através do fator de resposta (Fr), obtido da curva de calibração para cada ácido, como mostra a Equação 2. As amostras foram diluídas a uma razão de 1:10 (m/m) em heptano, para análise no cromatógrafo. A porcentagem em massa do glicerol na fase aquosa também foi obtida por cromatografia gasosa, a partir das curvas de calibração, de acordo com a Equação 3.

$$(\%AGL_i) = [(Fr) * (\text{Área análise}) * (\text{Diluição})] * 100 \quad \text{Eq. 2}$$

$$(\% \text{Glicerol}) = [(Fr) * (\text{Área análise}) * (\text{Diluição})] * 100 \quad \text{Eq. 3}$$

### **Balanco de massa:**

O óleo de soja degomado (proveniente da empresa Caramuru) é composto por 99% de glicerídeos (GL), sendo que estes encontram-se na forma de triacilglicerídeos (TG). No óleo de soja, a composição do TG é dada pela Tabela 2 a seguir:

**Tabela 2 - Composição do TG no óleo de soja (%)\***

	<b>%</b>	<b>Massa (em 100 g)</b>
Glicerol	10,44	10,34
Ácidos graxos	89,56	88,66
Total:	100,00	99,00

\*Fonte: ANVISA.

A composição química do óleo de soja degomado, em termos de ácidos graxos (AG), é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição em AG no óleo de soja (%)\*

	%	Massa (em 100 g)
<b>C 16:0</b>	11,90	10,55
<b>C 18:0</b>	4,10	3,64
<b>C 18:1</b>	23,30	20,66
<b>C 18:2</b>	54,30	48,14
<b>C 18:3</b>	6,40	5,67
<b>Total:</b>	100,00	88,66

\* Fonte: ANVISA.

Como processo é realizado em batelada a volume constante, a massa média de cada fase, ao final da reação, foi considerada aproximadamente como:

Massa Média da Fase Óleo (MMFO) \* = 95 g ( $\pm 2$  g);

Massa Média da Fase Aquosa (MMFA) \* = 105 g ( $\pm 2$  g);

\* Para 100 g de cada reagente.

Com os resultados obtidos, a partir das Equações 1 a 3, determina-se a massa de triacilglicerídeos (TG), de ácidos graxos livres (AGL) e do glicerol (Gli), pelas Equações 4 a 7, a seguir:

$$m_{TG} = \frac{\%TG * MMFO}{100} \quad \text{Eq. 4}$$

$$m_{AGL_i} = \frac{\%AGL * MMFO}{100} \quad \text{Eq. 5}$$

$$m_{AGL_{total}} = \sum m_{AGL_i} \quad \text{Eq. 6}$$

$$m_{Gli} = \frac{\%Gli * MMFO}{100} \quad \text{Eq. 7}$$

A partir do balanço de massa efetuado para a fase óleo, obtêm-se a massa de mono e diacilglicerídeos (MG+DG) e, portanto, a massa de glicerídeos totais (GL)<sub>t</sub>. O balanço de massa para fase óleo, após a reação, pode ser expresso por:

$$TG_f + (MG \text{ e } DG)_f + AGL_t = MMFO = 95 \text{ g } (\pm 2 \text{ g}) \quad \text{Eq. 8}$$

$$GL_t = TG_f + (MG \text{ e } DG)_f \quad \text{Eq. 9}$$

Onde:

$AGL_t$  = massa total de AGL formada, determinada pela Eq. 6;

$TG_f$  = massa de TG final, determinada pela Eq. 4;

$(MG \text{ e } DG)_f$  = massa de mono e diacilglicerídeos final;

### Análise quantitativa dos resultados:

Conversão do triacilglicerídeo ( $X_{TG}$ ):

$$X_{TG} = 100 * \left( \frac{n TG_0 - n TG_i}{n TG_0} \right) \quad \text{Eq. 10}$$

Onde:

$n TG_0$  = mols (ou massa) de triacilglicerídeo iniciais;

$n TG_i$  = mols (ou massa) de triacilglicerídeo ao longo da reação;

Rendimento em mono e diacilglicerídeos ( $Y_{MG+DG}$ ):

$$Y_{MG+DG} = 100 * \left( \frac{m (MG + DG)_i}{m TG_0} \right) \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

$m (DG + MG)_i$  = massa de mono e diacilglicerídeos ao longo da reação;

$m TG_0$  = massa de triacilglicerídeo inicial;

Rendimento em ácidos graxos livres ( $Y_{AGLi}$ ):

$$Y_{AGLi} = 100 * \left( \frac{nc * n_{AGLi}}{n_{TG_0}} \right) \quad \text{Eq. 12}$$

$$Y_{AGL\ total} = \sum Y_{AGLi} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:

$nc$  = número de carbonos;

$n_{AGLi}$  = mols (ou massa) de cada ácido graxo livre ao longo da reação;

$n_{TG_0}$  = mols (ou massa) de triacilglicerídeo inicial;

Seletividade mássica ( $S_i$ ):

$$S_i = \frac{m_{prod\ i}}{\sum m_{prod\ i}} \quad \text{Eq. 14}$$

Onde:

$m_p$  = massa de produto formado;

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização das amostras

As propriedades texturais são apresentadas na Tabela 4. A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (G-250) apresentou maior área específica que as demais amostras, além de maior volume e diâmetro de poros.

A Figura 4 mostra o perfil do DTP-IPA obtido para a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Observa-se o aparecimento de um pico largo relativo a isopropilamina fracamente adsorvida, em aproximadamente 200 °C. Este pico pode ser atribuído a existência de sítios ácidos de Lewis. Observa-se, também, o aparecimento de picos referentes ao propileno e a amônia,

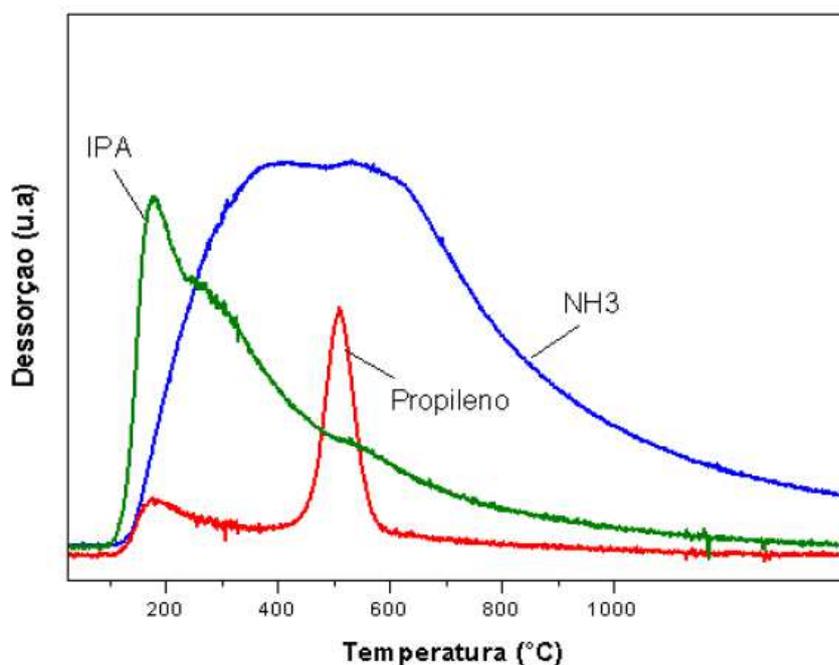
formados pela decomposição da isopropilamina, indicando a existência de sítios ácidos de Brønsted.

**Tabela 4 - Propriedades texturais das amostras**

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>poro</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Dp <sup>b</sup> (nm)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	236,05	0,62	10,2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	117,03	0,15	6,57
NbOPO <sub>4</sub>	192,84	0,30	7,42

<sup>a</sup> Método BJH, a partir da isoterma de dessorção.

<sup>b</sup> Método BJH, a partir da isoterma de dessorção.



**Figura 4 - Perfil de DTP-IPA da γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

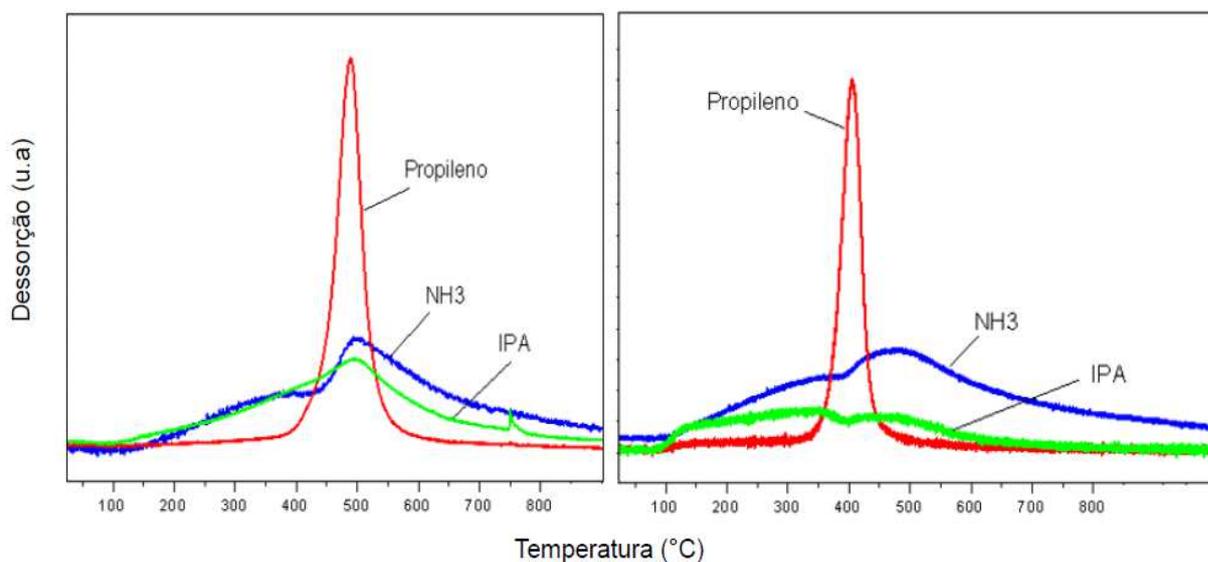
A acidez de Lewis é comumente associada a sistemas apróticos, provenientes da interação com metais de transição. A acidez do sítio de Lewis não deve dificultar a dessorção das moléculas graxas da superfície. Por outro lado, nos sítios ácidos de Brønsted, podem ocorrer fenômenos de lixiviação de espécies catalíticas. Tais fatores são determinantes na eficiência de catalisadores ácidos (ALVES, 2011).

De acordo com Ballinger et al. (1991), a γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta tanto acidez de Brønsted (sítios fracos doadores de prótons), proveniente de grupos hidroxila isolados na superfície;

como acidez de Lewis (receptor de elétrons), na forma de íons  $\text{Al}^{3+}$ , formados pela remoção de grupos Al-OH.

Durante o processo de calcinação da alumina, acima de 300 °C, o hidróxido precursor pode sofrer uma intensa desidratação. Quando se aumenta a temperatura, acima de 430 °C, observa-se o aparecimento de irregularidades e os cátions tornam-se móveis, trocando suas posições na rede. Nessas condições, novos defeitos são gerados, com vacâncias aniônicas múltiplas (três ou mais cátions  $\text{Al}^{3+}$  próximos), que possuem caráter ácido do tipo Lewis, além de aglomerados de íons  $\text{O}^{2-}$ , que possuem caráter básico. Esses tipos de defeitos locais, como a deficiência do íon oxigênio, é que são responsáveis pela acidez de Lewis nas aluminas (DATTA, 1989).

A Figura 5 mostra o perfil do DTP-IPA obtido para as amostras à base de nióbio. Verificou-se a existência de sítios ácidos de Brønsted em ambas as amostras, evidenciados pela decomposição da isopropilamina em propileno e amônia.



**Figura 5 - Perfil de DTP-IPA:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (esquerda);  $\text{NbOPO}_4$  (direita).**

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (HY-340) exibe forte acidez (acidez de Hammett –  $\text{H}_0 < 5,6$ ), possuindo tanto sítios ácidos de Lewis como de Brønsted. O  $\text{NbOPO}_4$  possui estrutura similar ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . No  $\text{NbOPO}_4$ , os grupos terminais P-OH e Nb-OH coexistem na superfície. Os grupos P-OH correspondem à sítios ácidos de Brønsted, mais fortes que os grupos Nb-OH. Já os sítios ácidos de Lewis, em ambos os compostos, estão relacionados à cátions  $\text{Nb}^{5+}$ , coordenativamente insaturados (SUN et al., 2007).

### 3.2 Estudo cinético

A Figura 6 mostra os resultados da conversão de triacilglicerídeos (TG), obtidos na reação de hidrólise do óleo de soja (a 250 °C e 48 bar).

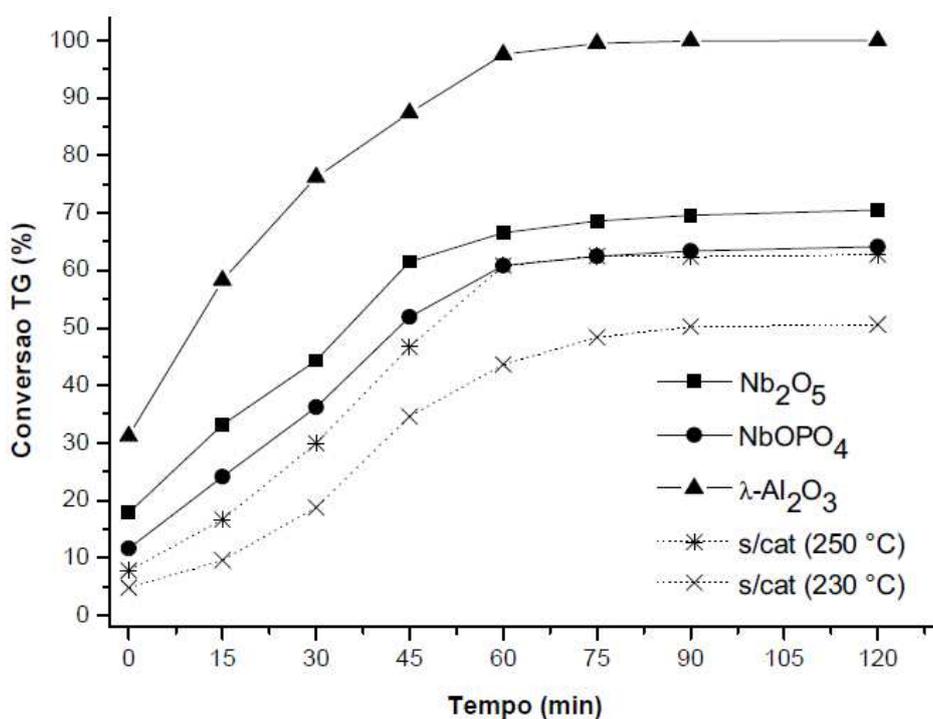


Figura 6 - Conversão de triacilglicerídeos (TG).

Nas condições reacionais estudadas, a conversão de TG foi de 62%, na reação sem catalisador (“teste em branco”), com formação, em maior parte, de MG e DG. O rendimento em MG+DG aumentou até 60 min de reação, diminuindo discretamente em seguida. O rendimento final em AGL foi de 44%. Realizando a reação sem catalisador e a uma temperatura inferior (230 °C), a conversão e o rendimento em AGL diminuíram, ao passo em que o rendimento em MG+DG aumentou. Este resultado mostra que a temperatura influencia diretamente na reação. Utilizando a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , foi obtida a conversão total de TG, em 75 min de reação. Os resultados das reações com os compostos de nióbio foram similares ao obtido na reação sem catalisador, a 250 °C. O  $\text{NbOPO}_4$  mostrou pouca atividade para a reação. A conversão obtida na reação com este composto foi, praticamente, devida à hidrólise térmica. Já o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou desempenho pouco superior ao obtido na reação homogênea.

As Figuras 7 e 8 apresentam os rendimentos em mono e diacilglicerídeos (MG+DG) e em ácidos graxos livres totais (AGL), respectivamente.

Na reação catalisada pela  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o rendimento em MG+DG aumentou até 30 min, diminuindo em seguida até um valor quase mínimo. O rendimento em AGL duplicou entre 30 e 45 min, chegando a um valor final de 94%.

A diminuição no rendimento em mono e diacilglicerídeos, e consequente aumento no rendimento em ácidos graxos livres, evidencia a ocorrência da terceira etapa da reação, o que caracteriza o grau completo de hidrólise. De acordo com Wang et al. (2012), uma quarta etapa ainda pode ocorrer, na qual o diacilglicerídeo pode ser convertido em monoacilglicerídeo e, novamente, a triacilglicerídeo.

Para a reação homogênea, a conversão de TG é lenta durante os instantes iniciais da reação (período de indução), devido à baixa solubilidade da água na fase óleo. Em baixas temperaturas e pressões, óleos e gorduras são poucos solúveis em água. Contudo, a solubilidade da água no óleo aumenta com a temperatura e quando o óleo está parcialmente hidrolisado (LASCARAY, 1952). Os AGL, formados na hidrólise, podem atuar como um catalisador ácido de Brønsted. Ao serem dissociados, os AGL eliminam um próton, que, por sua vez, protona o oxigênio da carbonila dos glicerídeos, favorecendo o ataque nucleofílico pela água, seguido pela desprotonação do ácido carboxílico (MINAMI; SAKA, 2006).

A utilização de um catalisador adequado pode aumentar a solubilidade da água no óleo, acelerando a reação, conforme mostra o resultado obtido com a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . No entanto, a atividade do catalisador heterogêneo pode diminuir com o aumento da quantidade de água, devido ao envenenamento dos sítios ácidos do catalisador. Dentre estes catalisadores, sujeitos à desativação, estão algumas zeólitas, peneiras moleculares e alguns óxidos metálicos.

A relação entre as quantidades de água e óleo é fundamental no rendimento quando a reação atinge o equilíbrio. O equilíbrio é determinado apenas com base na razão óleo/água, sendo independente da temperatura. A razão deve-se ao fato de que a reação ocorre no sentido dos reagentes, com o aumento da concentração de glicerol. Dessa forma, o controle da porcentagem de água é de grande importância. O glicerol formado é completamente solúvel na fase aquosa (LASCARAY, 1949).

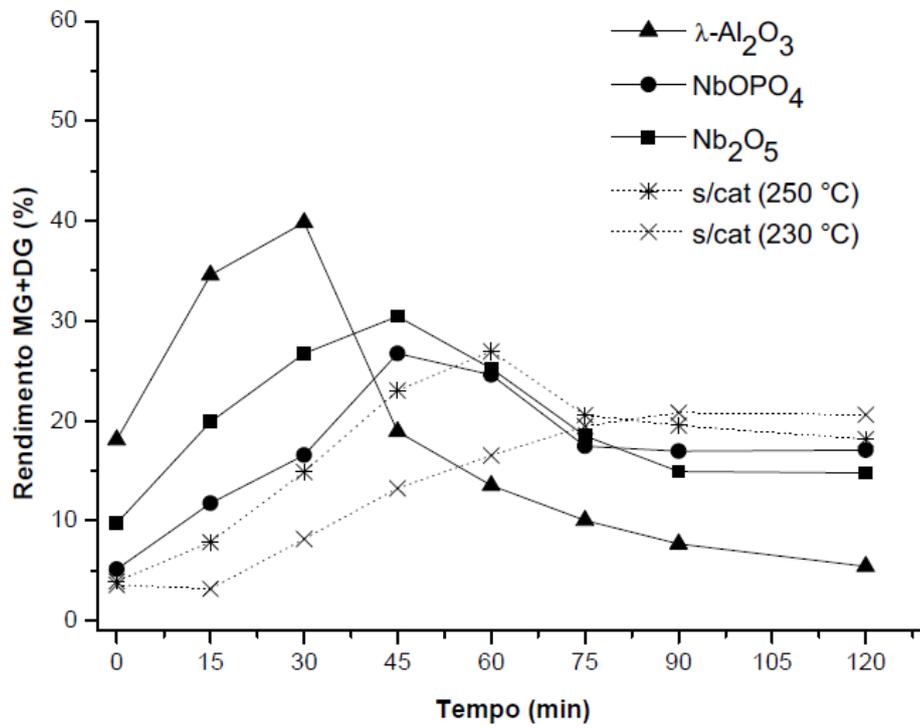


Figura 7 - Rendimento em mono e diacilglicerídeos (MG+DG).

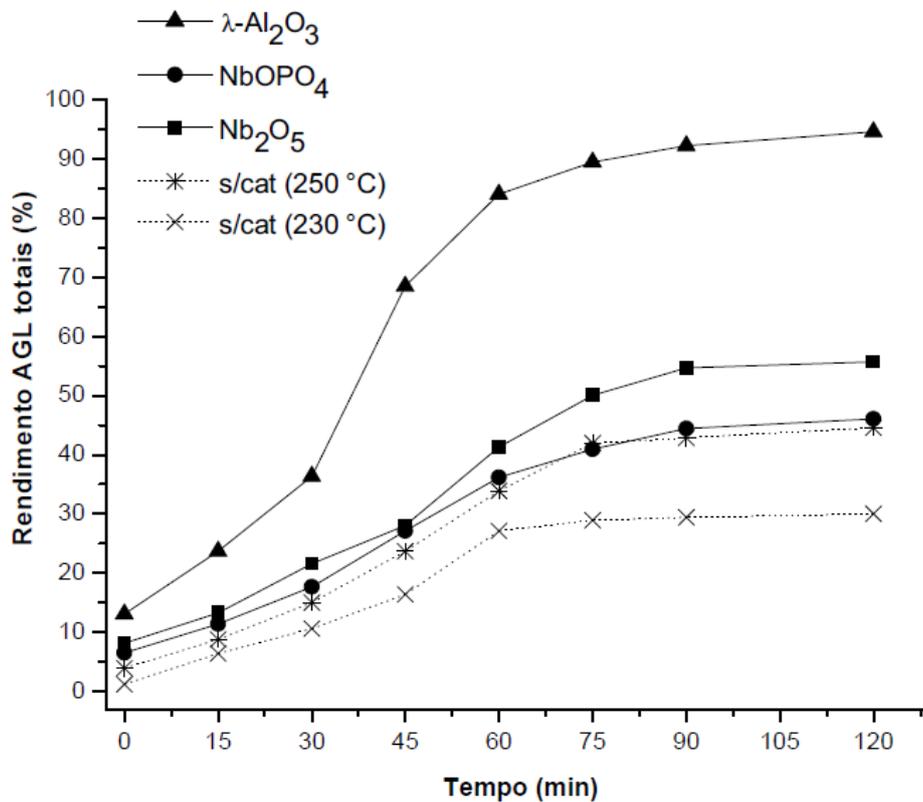


Figura 8 - Rendimento em ácidos graxos livres totais (AGL).

Patil et al. (1988) obtiveram uma elevada conversão de TG, a 240 °C e 55 bar, em 4 h de reação, utilizando um reator tanque agitado contínuo (CSTR), sem catalisador.

King et al. (1999) verificaram que a hidrólise ocorre entre 10 a 15 min, a 340 °C e 180 bar, com 97% de conversão de TG, sem catalisador, em um reator contínuo. Utilizando um reator batelada, a 300 °C e 150 bar, os mesmos autores obtiveram um produto constituído por 34% de ácidos graxos livres e uma quantidade significativa de mono e diacilglicérides.

Wang et al. (2012) realizaram a hidrólise em reator de fluxo contínuo, a 250 °C e 55 bar, sem catalisador. Foi obtida uma conversão de 99%, após 3 h de reação.

Os resultados obtidos utilizando a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no presente trabalho, foram superiores aos resultados reportados por Ngaosuwan et al. (2009) e Satyarthi et al. (2010), utilizando catalisadores de natureza semelhante. Contudo, nestes trabalhos foram utilizadas condições moderadas de temperatura e pressão.

Ngaosuwan et al. (2009) estudaram a hidrólise em um reator semi-batelada, usando catalisadores sólidos ácidos (zeólitas), à pressão atmosférica. Os melhores resultados (conversão de 35%) foram obtidos a 150 °C e 2 h, sendo que ambos os catalisadores estudados apresentaram desempenho semelhante. No entanto, os testes após a reação mostraram uma perda de atividade dos mesmos. Segundo os autores, a desativação provavelmente foi causada pela forte adsorção de produtos intermediários nos sítios catalíticos, o que acaba por bloquear a acessibilidade dos reagentes, além da possível desativação causada pela água.

Satyarthi et al. (2010) estudaram a hidrólise de diversos óleos, utilizando catalisadores sólidos de cianeto de metal duplo (Fe-Zn), em um reator batelada. Usando o óleo de soja, foi obtida uma alta conversão de triacilglicérides após 8 h de reação, com rendimento em ácidos graxos livres em torno de 80%, a 190 °C e pressão autógena.

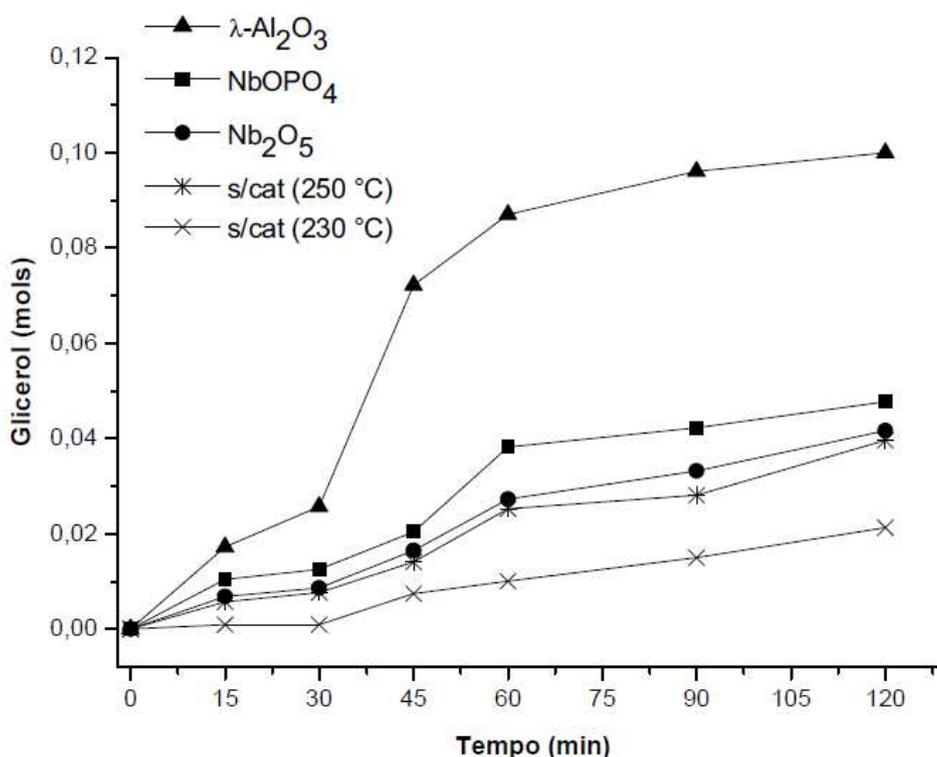
A seletividade dos produtos é apresentada na Tabela 5. Os resultados foram semelhantes aos obtidos em processos convencionais de hidrólise não catalítica, como o processo Colgate-Emery, e nos processos que utilizam catalisadores ácidos homogêneos, como o Processo Twictchel.

A Figura 9 mostra a quantidade de glicerol formada (em mols) na reação. O glicerol hidrolisado permanece na fase aquosa após a conversão dos monoacilglicérides. Na reação utilizando a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, praticamente todo o glicerol foi hidrolisado.

Na reação sem catalisador e utilizando os compostos de nióbio, a formação de glicerol foi mínima, o que está de acordo com os demais resultados, os quais indicam a ocorrência de uma reação incompleta.

**Tabela 5 - Seletividade dos produtos (% m/m)**

	<b>C 16:0</b>	<b>C 18:0</b>	<b>C 18:1</b>	<b>C 18:2</b>	<b>C 18:3</b>	<b>MG + DG</b>
S/cat (230 °C)	7.05	3.17	15.32	27.40	5.86	40.92
S/cat (250 °C)	8.23	3.68	19.69	31.63	6.03	29.96
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.19	3.92	23.14	50.55	6.16	5.41
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10.13	3.67	20.87	37.55	6.04	20.94
NbOPO <sub>4</sub>	8.97	3.28	18.93	32.30	5.98	28.54



**Figura 9 - Mols de glicerol na fase aquosa.**

#### 4. CONCLUSÕES

A reação sem catalisador aparentemente ocorreu de forma incompleta, nas condições reacionais estudadas. Utilizando a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como catalisador, a reação completa foi facilitada, obtendo-se uma elevada conversão de mono e diacilglicerídeos

e alto rendimento em ácidos graxos livres. Provavelmente, o catalisador promoveu o aumento da solubilidade da água no óleo, acelerando a reação. Já as reações catalisadas pelos compostos a base de nióbio tendem a prosseguir lentamente, com baixo rendimento em ácidos graxos livres. A concentração do glicerol aparentemente não afetou a concentração dos produtos durante o equilíbrio, dentro do tempo de reação analisado.

A melhor atividade apresentada pela  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pode estar associada à sua maior área específica, em relação aos compostos de nióbio. Além disso, a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresenta elevada acidez de Lewis, o que facilita a dessorção das moléculas de ácidos graxos da superfície do catalisador. De uma forma geral, os resultados obtidos mostraram que a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresenta boa atividade e estabilidade para a reação de hidrólise, podendo ser viável o seu uso como suporte em catalisadores metálicos.

## **CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO**<sup>2</sup>

### **1. INTRODUÇÃO**

Atualmente, um dos maiores desafios no campo da catálise heterogênea tem sido desenvolver catalisadores metálicos ativos, com alta seletividade e estabilidade térmica. Diversos estudos já demonstraram que catalisadores à base de metais nobres apresentam elevada atividade e menor desativação. No entanto, considerando o elevado custo e a disponibilidade limitada destes metais, torna-se conveniente o uso de catalisadores à base de metais não nobres, tais como o níquel (MANFRO et al., 2013).

Uma elevada estabilidade térmica, em combinação com uma área específica elevada, pode ser obtida por deposição de um metal ativo sobre uma matriz, o suporte, que, por sua vez, tem a função de promover a dispersão do componente ativo, o que resulta num aumento do número de partículas do metal na superfície, além de estabilizar os cristalitos metálicos formados. Assim, a ideia básica é utilizar suportes com elevada área superficial, tais como a sílica e a alumina (LI; CHEN, 1994).

O comportamento de catalisadores NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depende do método de preparação, assim como das condições utilizadas no pré-tratamento. O procedimento completo de síntese do catalisador consiste em diferentes etapas, as quais são: impregnação, secagem, desidratação, calcinação, redução e passivação. Cada etapa pode afetar significativamente o desempenho do catalisador (KIS et al., 1998).

A impregnação do óxido de níquel (NiO) à alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aumenta o grau de dispersão e a atividade catalítica do mesmo. O níquel pode ser introduzido à alumina por impregnação do suporte, com uma solução aquosa de um sal precursor, geralmente o nitrato de níquel. A natureza do precursor é um fator importante que influencia em muitas propriedades do catalisador, que, por sua vez, é essencialmente metálico, embora o papel dos centros não reduzidos não possa ser descartado (GARBARINO et al., 2013).

Quando o suporte é a alumina, o óxido de níquel existe em dois estados: na forma livre, como NiO; e na forma fixa, como aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) estequiométrico

---

<sup>2</sup> Submetido à revista *Catalysis Today*.

e/ou não estequiométrico (ZIELINSKY, 1982). O NiO geralmente é a espécie principal existente na superfície do suporte. No entanto, espécies, decorrentes da interação entre o níquel e o suporte, podem ser formadas, o que depende das propriedades físicas e químicas do suporte e do processo de síntese do catalisador (LI; CHEN, 1994).

Catalisadores do tipo NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam a vantagem de possuírem alta atividade catalítica e custo reduzido, podendo ser utilizados em várias reações, tais como a hidrogenação de hidrocarbonetos (ROSTRUP; NIELSEN, 1984).

Contudo, a principal desvantagem de um catalisador convencional à base de níquel é a sua fraca estabilidade, devido à alta taxa de deposição de carbono, o que pode resultar em sua desativação (JUAN et al., 2004). Outro possível problema é a formação da espécie aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), que pode ocorrer devido à incorporação de íons de Ni nas camadas superficiais do suporte, durante as etapas de impregnação e/ou calcinação (SCHEFFER et al., 1989).

O NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é um espinélio de arranjo cúbico, com estrutura parcialmente vazia e flexível. Excesso de cátions em sítios octaédricos e tetraédricos resultam no aparecimento de uma estrutura não estequiométrica. Embora o aluminato tenha um efeito estabilizador sobre as partículas de níquel, a sua ocorrência é indesejável, uma vez que ele é cataliticamente inativo o que, conseqüentemente, diminui o uso eficiente do metal (SATTERFIELD, 1980).

A etapa de calcinação do catalisador é fundamental para controlar o tamanho das partículas de Ni metálico que podem ser formadas, assim como o grau de interação entre o níquel e a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que influencia diretamente na atividade e estabilidade do catalisador (CHEN et al., 2009). Esta interação depende da carga do metal e da temperatura de calcinação. Durante a calcinação, pode ocorrer a incorporação de íons Al<sup>3+</sup> ao NiO, promovendo, subseqüentemente, um aumento da temperatura de redução. Os íons Al<sup>3+</sup> provêm da dissolução da alumina, durante as fases de impregnação, secagem e calcinação. A calcinação, em temperaturas inferiores a 850 °C, leva à formação apenas do NiO. No entanto, em temperaturas acima de 850 °C, o NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pode ser formado. O aluminato, por sua vez, reduz somente em temperaturas muito elevadas (SATTERFIELD, 1980).

Nesse sentido, o presente Capítulo apresenta um estudo sobre o efeito da temperatura calcinação sobre as propriedades do catalisador NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, realizado através de técnicas analíticas de caracterização.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Preparo dos catalisadores

A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (G-250-BASF), utilizada como suporte, foi obtida pela calcinação da bohemita em mufla, a 500 °C, por 4 h. Os catalisadores NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparados pelo método de impregnação seca do suporte, com uma solução aquosa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, de modo a se obter um teor em torno de 15% de NiO. A solução foi gotejada lentamente sobre o suporte e, em seguida, homogeneizada. Posteriormente, realizou-se a etapa de secagem, a 100 °C, por 24 h em estufa. Estes foram então calcinados a diferentes temperaturas, durante 4 h. Os catalisadores obtidos foram designados como NiO/Al-X (X = 300, 400 e 500 °C), onde X representa a temperatura de calcinação. Uma amostra, nomeada como NiO-Seco, não foi calcinada.

Para os testes de caracterização, foi preparada uma “mistura física” contendo níquel e alumina (15% NiO e 85%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O NiO foi obtido a partir da calcinação, a 500 °C, do nitrato de níquel. Após a calcinação, o óxido obtido foi misturado à alumina, sem impregnação. A mistura obtida não foi submetida a impregnação e calcinação.

### 2.2 Caracterização dos catalisadores

#### 2.2.1 Análises após a síntese:

##### 2.2.1.1 Composição Química e Análise Textural

A composição química foi determinada por Fluorescência de Raios-X (FRX), utilizando um espectrômetro *Rigaku* (RIX 3100). Para a realização das análises, as amostras foram prensadas em forma de pastilha.

As propriedades texturais dos catalisadores (área superficial, diâmetro e volume de poros) foram determinadas por Fisissorção de N<sub>2</sub>, utilizando um equipamento *ASAP 2020*. Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas em vácuo,

por 90 min, a 300 °C, e, em seguida, resfriadas até a temperatura ambiente. As análises foram iniciadas a uma temperatura de -196 °C, com nitrogênio líquido, obtendo as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, em diferentes pressões parciais. A área específica foi obtida utilizando o método de BET e o volume específico e o diâmetro de poros foram obtidos pelo método BJH, a partir das isotermas de dessorção.

### **2.2.1.2 Redução à Temperatura Programada (RTP)**

A técnica de RTP possui diversas finalidades, como: determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução dos precursores metálicos e dos sítios metálicos; verificar a temperatura máxima de redução do catalisador; e, ainda, indicar possíveis interações entre o metal-suporte e o metal-promotor. As análises de RTP foram realizadas em uma unidade multipropósito, acoplada a um espectrômetro de massas *Balzers Omnistar*. A massa de catalisador usada foi de 100 mg e as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min (da temperatura ambiente até 900 °C) sob fluxo de uma mistura contendo 5% H<sub>2</sub>/Ar, a uma vazão de 30 mL/min. Para a quantificação do consumo de H<sub>2</sub>, foi utilizado o padrão de óxido de cobre (CuO), conforme metodologia apresentada por Abreu (2012). Os cálculos constam no Anexo 3.

### **2.2.1.3 Difração de Raios-X (DRX)**

A técnica de DRX permite identificar as fases cristalinas presentes em catalisadores, fornecendo informações sobre as estruturas superficiais e o tamanho de partículas. As análises de DRX foram realizadas em um equipamento *Shimadzu XRD-600*, utilizando radiação CuK $\alpha$  (1,5406 Å). Os difratogramas foram obtidos nas seguintes condições: varredura entre  $2\theta = 20^\circ$  e  $80^\circ$ , com um passo de  $0,04^\circ$  e um tempo de contagem de 1 segundo por passo. Os compostos foram identificados por comparação com a base de dados JCPDS - International Center of Diffraction Data (Anexo 4). O tamanho do cristalito foi determinado pela Equação de Scherrer (Equação 1):

$$L = \frac{0,9 * \lambda_{K\alpha 1}}{(B_{2\theta} * \cos\theta_{max})} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

- L é o tamanho médio da partícula (nm);
- $\lambda_{K\alpha 1}$  é o comprimento de onda da radiação de raios-x (0,1540 nm);
- $B_{(2\theta)}$  é a largura total na metade do valor máximo do pico (em radianos);
- $\theta_{Max}$  é a posição angular do pico máximo dos materiais (em radianos);

O cálculo da dispersão (em %) pode ser estimado pela Equação 2, utilizando o tamanho médio do cristalito calculado pela equação anterior (Hori, 1990 apud Furtado, 2004):

$$D_{Ni} = \frac{101,2}{L (nm)} \quad \text{Eq. 2}$$

#### 2.2.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS-UV-vis)

A Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS-UV-vis) fornece informações sobre o estado de valência de íons de metais presentes em catalisadores, além de seu estado de coordenação. As análises de DRS-UV-vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-2501 (*Shimadzu*), utilizando como referência o sulfato de bário ( $BaSO_4$ ) e o suporte dos catalisadores (alumina). As análises foram realizadas na faixa de 200-800 nm. De forma a separar a contribuição do suporte, a reflectância  $R(\lambda)$  da amostra foi dividida pela reflectância do suporte. Os valores de  $(F(R))$  foram obtidos diretamente do equipamento. O tratamento dos dados constituiu-se na subtração da linha de base, cálculo da função SKM (Shuster-Kubelka-Munk) e disponibilização dos resultados na forma de espectros, em escala linear ou logarítmica da intensidade, em função do comprimento de onda.

## 2.2.2 Reação de redução-passivação:

Para a caracterização da fase metálica, os catalisadores foram submetidos a uma reação de redução com hidrogênio puro, seguido de passivação com oxigênio. O processo consistiu em inicialmente reduzir a amostra sob um fluxo de H<sub>2</sub> puro (taxa de 1 °C/min), até 550 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 h, conforme descrito na Figura 1. Em seguida, o reator foi resfriado à temperatura ambiente, sob fluxo de He. Ao atingir a temperatura ambiente, um banho de gelo foi colocado, para manter a temperatura em torno de zero graus. Nessas condições, o sistema foi mantido sob fluxo de ar, por 30 min, para promover a passivação.

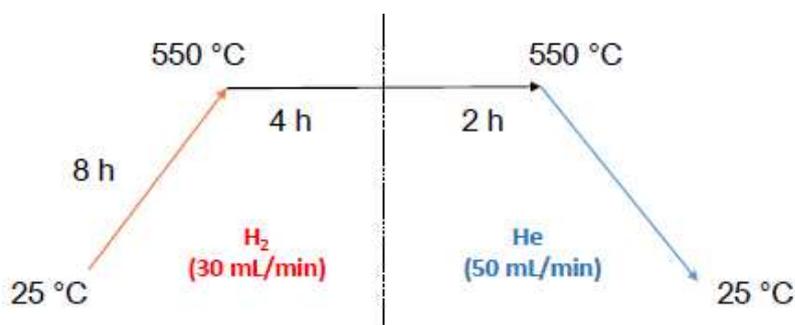


Figura 1 - Procedimento de redução dos catalisadores.

## 2.2.3 Análises após a redução-passivação:

Após a reação de redução-passivação, as amostras foram analisadas, novamente, por DRX e DRS-UV-vis, e, também, por DTP-H<sub>2</sub>.

### 2.2.3.1 Dessorção de Hidrogênio à Temperatura Programada (DTP-H<sub>2</sub>)

A técnica de Dessorção à Temperatura Programada é um método bastante utilizado para a caracterização da fase metálica de catalisadores. O DTP-H<sub>2</sub> é uma técnica que serve tanto para avaliar a quantidade de sítios ativos presentes no catalisador, quanto sua força. As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito, acoplada a um espectrômetro

de massas da marca *Balzers Omnistar*. Foi utilizada uma massa de 300 mg de catalisador. Inicialmente, realizou-se a reação de redução, conforme descrito na Figura 1. Após o resfriamento fez-se a adsorção de H<sub>2</sub>, a 30 °C, por 20 min. Após a adsorção, passou-se novamente um fluxo de He, a temperatura ambiente, e iniciou-se, então, a dessorção, aquecendo a amostra de 25 a 900 °C (taxa de 20 °C/min), permanecendo a 900 °C por mais 30 min, sob fluxo de He. Por fim, realizou-se pulsos de H<sub>2</sub> puro, para determinação da quantidade de hidrogênio dessorvido. Os cálculos são apresentados no Anexo 5.

### 2.3 Teste Catalítico: Reação modelo de Hidrogenação do propileno

A reação modelo de hidrogenação do propileno foi realizada em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas da marca *Balzers Omnistar*, para análise da mistura efluente da reação. A unidade, descrita na Figura 2, consiste em um reator de quartzo envolvido por um forno cerâmico, controlado por um programador linear de temperatura.

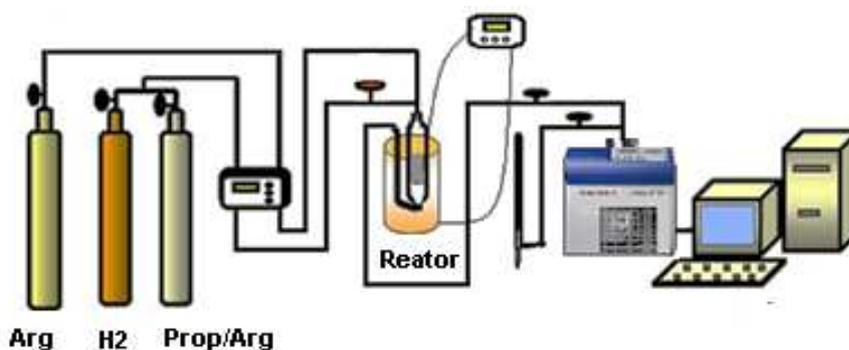


Figura 2 - Diagrama esquemático da unidade utilizada para a reação de hidrogenação.

Antes do teste catalítico, os catalisadores foram reduzidos (*in situ*), conforme procedimento descrito na Figura 1. A massa de catalisador utilizada foi de 100 mg. Para a reação, utilizou-se H<sub>2</sub> puro e uma mistura contendo 10% propileno/argônio, além de argônio puro como gás de arraste. Após ajustada as vazões de entrada, a carga de alimentação (v/v) foi de 37,5% de H<sub>2</sub>, 56,25% de argônio e 6,25 % de propileno. As temperaturas de reação estudadas foram 5, 10, 15, 20 e 25 °C. Para a quantificação

do propileno consumido, foi feita uma calibração prévia da mistura, contendo propileno em diferentes concentrações.

A vazão molar de entrada do reagente (propileno) foi medida à temperatura e pressão ambiente, com auxílio de um medidor de fluxo gasoso do tipo bolhometro, e calculada utilizando a Equação 3:

$$F_{prop} = Q_{gás} * y_{prop} * \frac{P}{RT} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

$F_{prop}$  = vazão molar do propileno na corrente gasosa;

$Q_{gás}$  = vazão volumétrica total da corrente gasosa;

$y_{prop}$  = fração volumétrica do propileno na corrente gasosa;

$P$  = pressão ambiente (atm);

$R$  = constante universal dos gases (0,082 mol.K.atm<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>);

$T$  = temperatura ambiente (298 K).

A conversão de propileno ( $X_{C_3H_6}$ ) foi determinada pelas Equações 4 e 5.

$$X_{prop} = 100 * \left( \frac{F_{prop\ ent} - F_{prop\ sai}}{F_{prop\ ent}} \right) \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

$F_{prop\ ent}$  = vazão molar de propileno na corrente gasosa que entra no sistema;

$F_{prop\ sai}$  = vazão molar de propileno na corrente gasosa que sai do sistema;

Considerando que a fração molar de argônio permanece praticamente constante ao longo da reação, a Equação 4 pode ser escrita como:

$$X_{prop} = 100 * \left( 1 - \frac{y_{prop\ sai}}{y_{prop\ ent}} \right) = \left( 1 - \frac{A_{prop\ sai}}{A_{prop\ ent}} \right) \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

$A_{prop}$  = áreas dos picos de propileno, antes e após a reação.

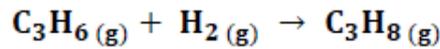
A velocidade de reação (-r) pode ser calculada através da equação de projeto para o reator de leito fixo de fluxo contínuo (PBR), considerando as condições de reator diferencial, ou seja, condições de baixas conversões, conforme mostra a Equação 6.

$$-r_{prop} = \frac{dF}{dW} = \frac{F_{prop ent} * X}{w} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

w = massa de catalisador;

Utilizando-se o Método das Taxas Iniciais, em condições de reação irreversível, determina-se os parâmetros cinéticos da reação.



A taxa de reação (-r) pode ser calculada pelas Equação 8 e 9:

$$-r_{prop} = k * P_{H_2}^\alpha * P_{prop}^\beta \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

$P_{H_2}$  e  $P_{prop}$  = pressão parcial dos gases no sistema;

$\alpha$  e  $\beta$  = parâmetros cinéticos correspondentes a ordem parcial da reação;

k = velocidade específica de reação calculada pela equação de Arrhenius (Equação 8);

$$k = A_0 * \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad \text{Eq. 8}$$

Devido a utilização de hidrogênio em excesso, pode-se dizer que a sua concentração é constante ao longo da reação e com isso assumir que  $\beta = 1$ . Assim:

$$-r_{prop} = A'_0 * \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) * P_{prop}^\beta \quad \text{Eq. 9}$$

Sendo:  $A'_0 = A_0 P_{H_2}^1$

A hidrogenação do propileno ocorre de acordo com o mecanismo proposto por Langmuir-Hinshelwood, sendo de primeira ordem em relação ao H<sub>2</sub> e ordem zero ( $\alpha=0$ ) em relação ao C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (AKAD et al., 1960). Linearizando a Equação 9, têm-se:

$$\ln(-r_{prop}) = \ln A'_0 + \frac{(-E_A)}{RT} * \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Eq. 10}$$

A partir da Equação 10, determina-se o fator pré-exponencial ( $A'_0$ ) e a energia de ativação da reação ( $E_A$ ), através da interceptação da reta no eixo das coordenadas e sua inclinação, respectivamente, obtidas através de um gráfico da variação da velocidade da reação (-r) em função do inverso da temperatura.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos catalisadores (Após a síntese):

##### 3.1.1 Composição Química e Propriedades Texturais

A composição química e as propriedades texturais dos catalisadores NiO/Al-X são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1 - Propriedades texturais dos catalisadores após a síntese**

Catalisador	%NiO <sup>a</sup> (m/m)	%Ni <sup>a</sup> (m/m)	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup> (m/m)	S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>poro</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Dp <sup>b</sup> (nm)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> G-250	-	-	100	236,05	0,62	10,2
NiO/Al-seco	15,33	11,6	83,65	170,92	0,28	7,1
NiO/Al-300	15,37	11,7	84,27	192,79	0,46	8,3
NiO/Al-400	15,25	11,5	84,58	200,52	0,54	8,7
NiO/Al-500	14,86	11,1	83,96	180,25	0,52	8,9

<sup>a</sup> Obtidos por FRX.

<sup>b</sup> Obtidos por Fisissorção de N<sub>2</sub>.

Como esperado, o teor de NiO dos catalisadores foi muito próximo do valor nominal (15% em peso) e pequenas diferenças podem estar relacionadas a erros experimentais no procedimento de síntese e durante as análises.

A área específica dos catalisadores aumentou com a temperatura de calcinação até 400 °C, diminuindo a partir desta. Essa diminuição pode ser decorrente da destruição (ruptura) parcial da estrutura, devido à alta temperatura de calcinação, ou devido ao aparecimento de forte interação entre NiO e a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Resultados semelhantes foram apresentados por Kis et al. (1997) e Chen et al. (2009).

Kis et al. (1997) verificaram que a área específica do catalisador de níquel, suportado em alumina, diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação (acima de 400 °C) e com o teor de NiO utilizado. A área superficial das amostras, calcinadas a 1100 °C, foi cerca de 40 vezes menor do que a área das amostras calcinadas a 400 °C, o que foi associado à sinterização, seguida pela interação entre o NiO e a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, em temperaturas menores que 700 °C, a área superficial do catalisador foi pouco afetada por sinterização.

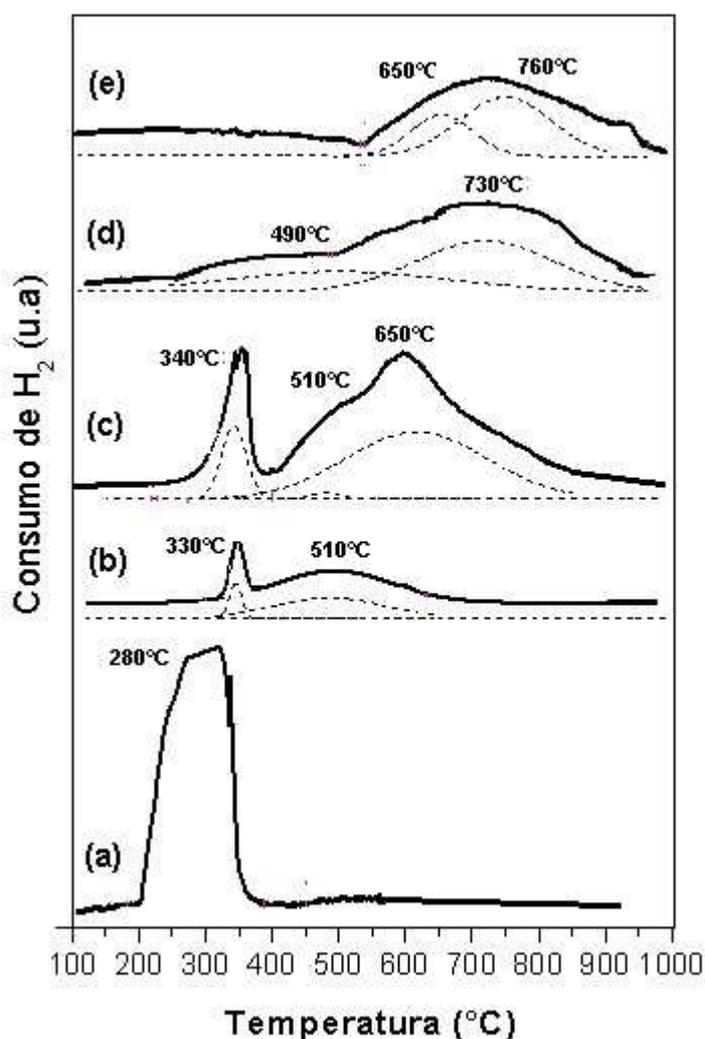
A calcinação promoveu um pequeno aumento no volume e no diâmetro dos poros dos catalisadores, conforme também reportado por Kis et al. (1997). Os valores de  $V_p$  e  $D_p$  foram próximos aos valores encontrados por Kis et al. (1997), Iriondo et al. (2008), Wen et al. (2008), Bentaleb e Marceu (2012) e Manfro et al. (2013).

### **3.1.2 Redução à Temperatura Programada (RTP)**

A Figura 2 mostra os resultados de RTP obtidos para os catalisadores NiO/Al-X e para a mistura física (15% NiO e 85% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), indicando as temperaturas máximas de redução. As curvas foram ajustadas usando uma função Gaussiana múltipla.

Os catalisadores NiO/Al-seco e NiO/Al-300 apresentaram duas regiões de consumo de hidrogênio, sendo que a primeira ocorre a uma faixa mais baixa de temperatura; e a outra a uma faixa mais elevada (400 a 900 °C), assim como observado nos demais catalisadores calcinados. Em relação à mistura física, observou-se a existência de apenas um pico de redução, a 280 °C.

Picos em temperaturas menores que 400 °C podem ser atribuídos à partículas de NiO que interagem fracamente com o suporte e reduzem como NiO não suportado (RYNKOWSKI et al., 1993), ou à decomposição de nitratos residuais (SCHEFFER et al. 1989), que não foram totalmente decompostos durante a calcinação. Desse modo, observa-se que os picos em temperaturas inferiores a 400 °C referem-se à partículas de NiO que interagem fracamente com o suporte.



**Figura 2 - Perfis de RTP dos catalisadores após a síntese:**  
(a) Mistura física; (b) NiO-seco; (c) NiO/Al-300; (d) NiO/Al-400; (e) NiO/Al-500.

Picos entre 400 e 900 °C, observado em todos os catalisadores, podem ser relacionados à redução de espécies de NiO presentes na fase “bulk” (BENTALEB; MARCEU, 2012). De acordo com Juan et al. (2004), os picos próximos a 400 °C são relacionados à redução do NiO presente na superfície externa do suporte,

enquanto que picos próximos a 700 °C estão relacionados à redução de espécies de níquel presentes no interior dos poros da alumina.

Já picos em temperaturas mais elevadas (acima de 900 °C), como o ombro observado apenas no catalisador NiO/Al-500, são atribuídos à redução da fase espinélio NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que é formada pela difusão dos íons Ni<sup>2+</sup> no suporte, quando se utilizam elevadas temperaturas de calcinação. Os íons Ni<sup>2+</sup> se difundem mais facilmente na superfície de aluminas mal organizadas, isto é, aquelas que exibem altas áreas superficiais e/ou poros reduzidos. A calcinação facilita o processo de difusão e conduz a uma fase na qual os íons Ni<sup>2+</sup> estão isolados e com maior dificuldade de se reduzirem a níquel metálico (BENTALEB; MARCEU, 2012; MANFRO et al., 2013).

A Tabela 2 mostra os dados quantitativos das análises de RTP. O aumento da temperatura de calcinação promoveu a diminuição do consumo de H<sub>2</sub> e do grau de redutibilidade.

**Tabela 2 - Dados quantitativos do RTP**

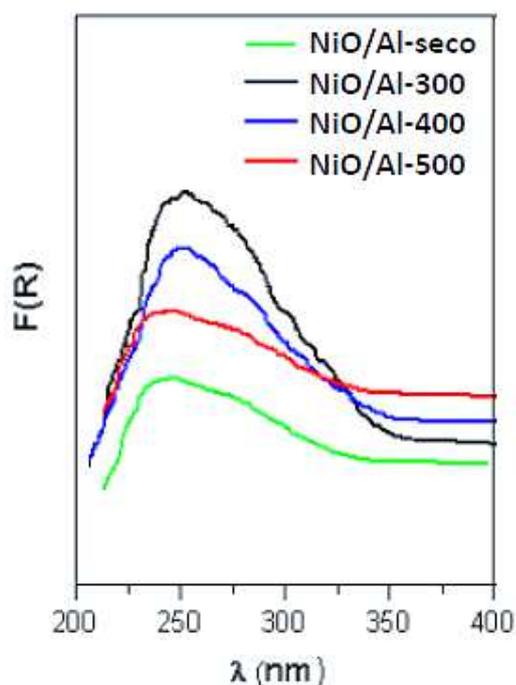
<b>Catalisador</b>	<b>Consumo de H<sub>2</sub><sup>a</sup> (mmol H<sub>2</sub>.g cat<sup>-1</sup>)</b>	<b>Razão molar<sup>a</sup> [H<sub>2</sub>/Ni]</b>
Mistura Física	1,90	0,95
NiO/Al-seco	0,82	0,41
NiO/Al-300	1,81	0,90
NiO/Al-400	1,24	0,62
NiO/Al-500	1,29	0,64

<sup>a</sup> Obtido pelo somatório das áreas.

Conforme observado nas análises de propriedades texturais, a calcinação pode aumentar a interação do NiO com o suporte, além de diminuir a acessibilidade do metal o que, conseqüentemente, faz com que o mesmo reduza a temperaturas mais elevadas. Contudo, observou-se que a calcinação foi necessária para formação do NiO a partir da decomposição do sal precursor, uma vez que o grau de redutibilidade do NiO/Al-seco foi menor que o dos catalisadores calcinados.

### 3.1.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS-UV-vis)

A Figura 3 mostra os resultados das análises de DRS-UV-Vis para os catalisadores NiO/Al-X. A posição das bandas foi semelhante em todos catalisadores, estando na faixa de 200-360 nm. Nota-se um ligeiro aumento na intensidade de absorção com o aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores. Altos valores de comprimento de onda ( $\lambda$ ) são relacionados às transições d-d e valores mais baixos, geralmente menores que 350 nm, são característicos de bandas de transições eletrônicas permitidas, ou seja, de bandas de transferência de carga (RICHARDSON et al., 1994).



**Figura 3 - DRS-UV-Vis dos catalisadores após a síntese.**

Para o caso específico de catalisadores de níquel, bandas de absorção entre 200 e 360 nm podem ser atribuídas à transferência de carga do tipo  $O^{2-} \rightarrow Ni^{2+}$ , correspondendo ao NiO com incorporação de íons  $Al^{3+}$ , provenientes da dissolução da  $Al_2O_3$  durante a etapa de preparação do catalisador (LISBOA et al., 2003). Bandas em torno de 235 nm indicam a presença da espécie  $Ni^{2+}$  tetraédrica presente no NiO, e próximas a 305 nm estão relacionadas ao NiO livre (KIS et al., 1997), ou à bandas de transferência de carga de complexos de  $Ni^{2+}$  quadrado planar (LISBOA et al., 2003).

Já a banda octaédrica típica do  $\text{Ni}^{2+}$ , presente no NiO, está entre 715 e 740 nm (DELLANEY, 1994).

A presença do aluminato de níquel, caracterizada por duas bandas de absorção na região de 500 nm e 635 nm (ABREU, 2007), não foi detectada por DRS, o que sugere que a formação desta espécie só ocorre quando se utiliza altas temperaturas de calcinação.

### 3.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Difração de Raios-X dos catalisadores NiO/Al-X, do suporte, e do NiO, são apresentados na Figura 4. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os dados do JCPDS (1994).

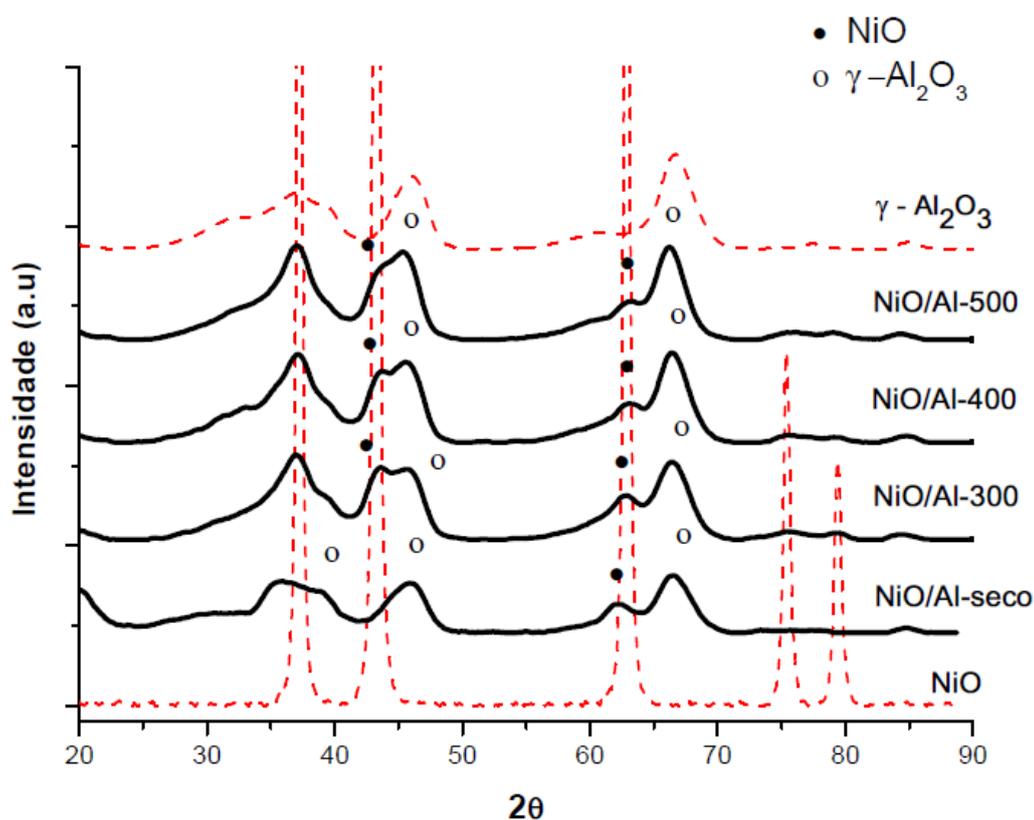


Figura 4 - Difratogramas de DRX dos catalisadores após a síntese.

O suporte apresentou picos de difração que se referem a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de estrutura amorfa (e baixa cristalinidade), nas posições  $2\theta = 35,6^\circ$ ,  $44,8^\circ$  e  $66,7^\circ$  (JCPDS 84-1410).

O NiO, obtido a partir da calcinação do nitrato de níquel, apresentou picos de difração nas posições  $2\theta = 37,2^\circ$ ,  $43,2^\circ$  e  $62,4^\circ$ , que são relacionados ao NiO cristalino de estrutura cúbica e grupo espacial Fm3m (JCPDS 47-1049). Resultados semelhantes foram apresentados por Choi e Lee (2001), Iriondo et al. (2008), Lee et al. (2004), Manfro et al. (2013) e Garbarino et al. (2013).

Os catalisadores apresentaram duas fases, uma relativa ao suporte e outra à fase NiO. O aparecimento da fase NiO cristalina ocorre em decorrência do teor de níquel usado (em torno de 10-15%) e da temperatura de calcinação (em torno de  $400^\circ\text{C}$ ). A presença da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na análise de DRX, em amostras tratadas a altas temperaturas, mostra que o óxido de níquel dificulta a cristalização e as transformações de fase da alumina (KIS et al., 1997).

Todas as amostras apresentaram picos largos e de baixa intensidade em  $2\theta = 45,7^\circ$  e  $66,6^\circ$ , que são característicos da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de baixa cristalinidade. A espécie NiO cristalina, visualizada nas posições  $2\theta = 43,2^\circ$  e  $62,4^\circ$  e representada pelos planos (200) e (220), respectivamente, foi identificada em todas as amostras calcinadas.

Os picos relativos ao suporte foram de maior intensidade no catalisador não calcinado. Observou-se, apenas nesta amostra, a presença de picos bem definidos em  $2\theta = 36^\circ$  e  $39^\circ$ , que são característicos da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Já nos catalisadores calcinados, o pico em  $36^\circ$  apresentou um formato de estrutura cristalina, enquanto que o pico em  $39^\circ$  praticamente não apareceu na análise. Já o pico em  $2\theta = 43,2^\circ$ , característico do NiO (200), não apareceu no difratograma da amostra não calcinada.

A fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  não foi identificada por DRX, em nenhum dos catalisadores. Esta fase também não foi detectada por Iriondo et al. (2008) e Manfro et al. (2013), dentre outros. Entretanto, em alguns trabalhos, como os de Jinxiang et al. (1991) e Lee et al. (2004), foi verificada a presença da fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , identificada em  $2\theta = 37^\circ$ ,  $66,2^\circ$  e  $45,5^\circ$ . O aluminato de níquel geralmente é encontrado em amostras calcinadas a temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$ , ou em amostras contendo teor de níquel menor que 10% (PARIZZOTTO et al., 2006).

Embora pela análise de DRX não tenha sido possível identificar a fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , esta pode ter sido formada, como observado no resultado de RTP do catalisador NiO/Al-500, somente. A não observação dessa fase pode ocorrer devido à sua presença em pequena proporção e/ou altamente dispersa na alumina, o que dificulta a observação

da mesma por DRX. Também existe a possibilidade dos picos referentes ao aluminato estarem sendo encobertos, devido à proximidade, pelos picos referentes ao NiO e a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Jinxiang et al. (1991) verificaram, em um catalisador de níquel calcinado a 400 °C, que apenas uma pequena quantidade do componente metálico formou a fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sendo que a maior parte permaneceu na forma de NiO. No entanto, quando o catalisador foi calcinado a 900 °C, a principal fase observada foi o oxialuminato de níquel, demonstrando que a maior parte do NiO interagiu fortemente com o suporte.

Picos na região entre  $2\theta = 36^\circ$  e  $37^\circ$  não foram identificados na Figura 4, pois podem ser atribuídos tanto ao NiO, quanto à  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, assim como verificado por Bravo e Assaf (2000). Segundo esses autores, a identificação dessas fases torna-se difícil, uma vez que esses picos estão muito próximos, podendo ocorrer deslocamentos na posição angular dos mesmos, em função de uma interação entre as fases.

### 3.2 Caracterização dos catalisadores (Após redução-passivação):

#### 3.2.1 Espectroscopia no UV-vis (DRS-UV-vis)

A Figura 5 mostra os resultados das análises de DRS-UV-Vis para os catalisadores reduzidos/passivados.

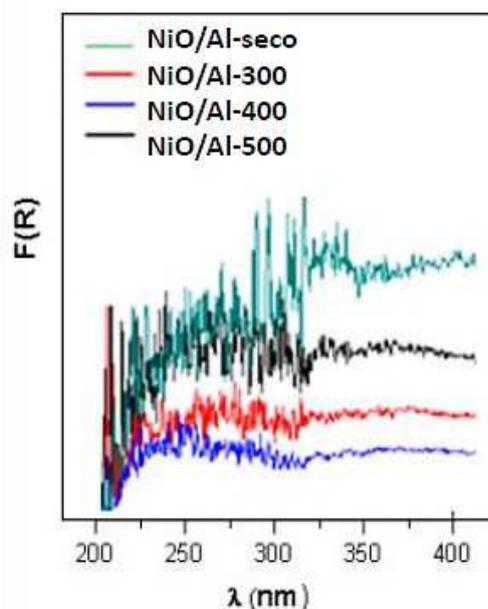


Figura 5 - DRS-UV-Vis dos catalisadores após a redução-passivação.

Após a redução-passivação, as absorções eletrônicas do NiO não foram mais observáveis, sendo detectada apenas uma absorção contínua, estendendo se por toda a região de análise. De acordo com Garbarino et al. (2013), tal fato se deve à redução de pelo menos parte das espécies de óxidos à forma metálica, cujo comportamento de absorção e reflexão anulam a absorção das espécies não reduzidas, caso existam.

### 3.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 6 mostra os difratogramas dos catalisadores NiO/Al, após a reação de redução/passivação. Foi possível identificar o níquel metálico apenas nos catalisadores calcinados, na posição  $2\theta = 51,7^\circ$  (JCPDS 4-850), correspondente ao plano (200), indicando que o NiO foi reduzido a Ni metálico. Os picos referentes ao NiO praticamente desapareceram após a redução/passivação, o que mostra que o níquel metálico, formado após a redução, é oriundo da fase NiO. Já os picos relativos ao suporte não apresentaram alteração significativa.

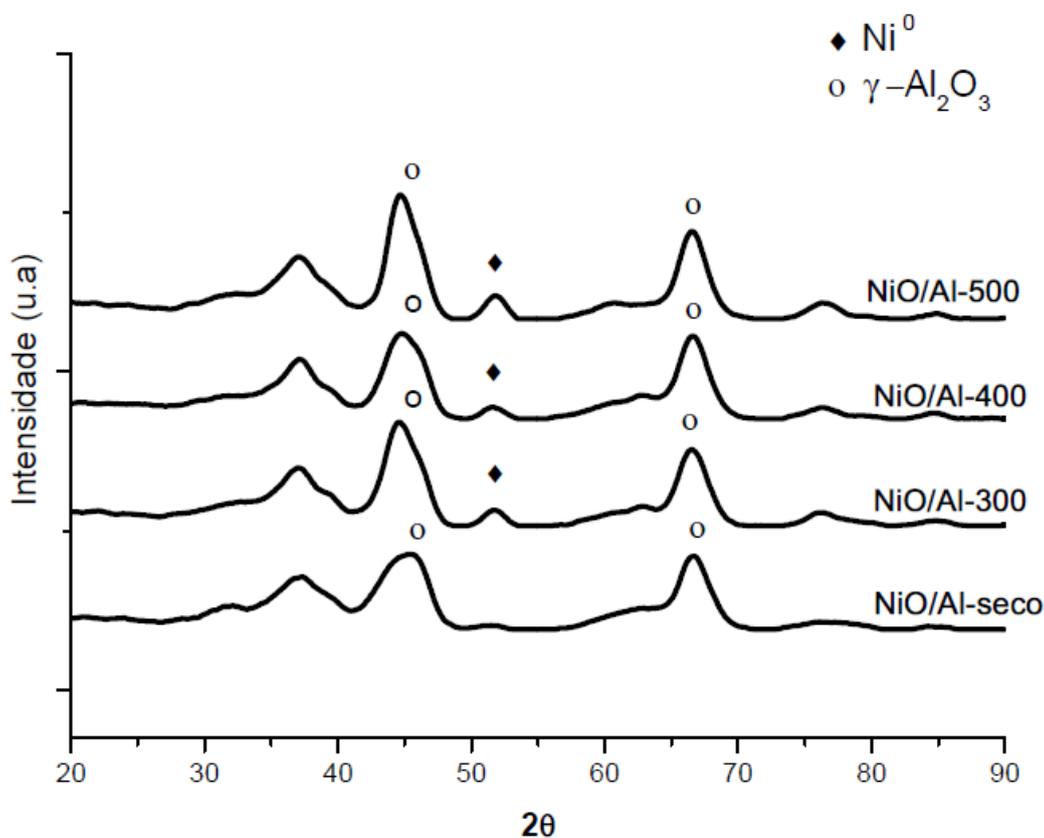


Figura 6 - Difratogramas de DRX dos catalisadores após redução-passivação.

De acordo com Boudjahem et al. (2003), o pico em  $2\theta = 44,5$  é característico da fase níquel metálico de estrutura cúbica de face centrada.

Kim et al. (2000) verificaram a presença do níquel metálico apenas no catalisador contendo 25% de níquel, suportado em alumina.

A Tabela 3 apresenta o tamanho médio dos cristalitos de NiO e de Ni<sup>0</sup>, obtido pela Equação de Scherrer, utilizando o plano (200) para o NiO e o plano (111) para o Ni<sup>0</sup>. Também mostra a dispersão do níquel metálico. O tamanho do cristalito de NiO diminuiu discretamente com o aumento da temperatura de calcinação, provavelmente devido ao surgimento de uma interação entre o NiO e a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como já verificado nas demais análises. Já o tamanho médio dos cristais de Ni<sup>0</sup> foram próximos para todos os catalisadores. A dispersão do Ni<sup>0</sup> foi inversamente proporcional ao tamanho do cristalito, e aumentou, ligeiramente, com a temperatura de calcinação.

**Tabela 3 - Tamanho médio dos cristalitos de NiO e Ni dos catalisadores.**

Catalisador	d NiO (nm) <sup>a</sup>	d Ni <sup>0</sup> (nm) <sup>b</sup>	D (%)
NiO/Al-seco	-	-	-
NiO/Al-300	7,62	5,73	17,6
NiO/Al-400	5,03	5,45	18,5
NiO/Al-500	4,56	5,16	19,7

<sup>a</sup> Calculado pela Eq. Scherrer usando o plano (200) do NiO.

<sup>b</sup> Calculado pela Eq. Scherrer usando o plano (200) do Ni.

Chen et al. (2009) verificaram, em catalisadores NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a mais de 500 °C, que o tamanho do cristalito de NiO tende a aumentar com a temperatura de calcinação, o que indica que o NiO coalesce em altas temperaturas.

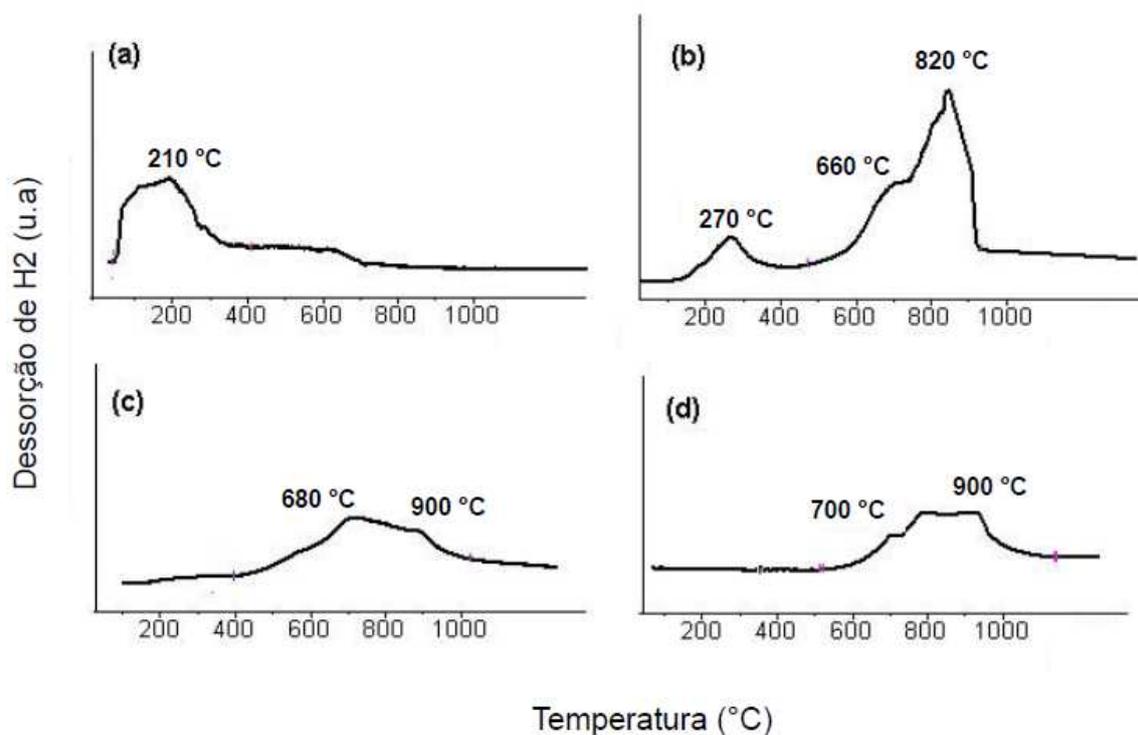
Boudjahem et al. (2003) e Wen et al. (2008) encontraram resultados semelhantes aos obtidos no presente estudo, para o diâmetro dos cristais de níquel metálico.

### 3.2.3 Dessorção a Temperatura Programada (DTP-H<sub>2</sub>)

Na Figura 7 são apresentados os perfis de DTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores NiO/Al-X. Em todos os catalisadores calcinados, verificou-se um perfil de desorção

entre 400 °C e 1000 °C. O catalisador NiO/Al-300 apresentou, além desta região, outra região de dessorção a baixa temperatura, na faixa de 100 a 410 °C. O catalisador não calcinado apresentou apenas um pico de dessorção na região de baixa temperatura.

A faixa de dessorção em baixas temperaturas pode ser atribuída à dessorção do hidrogênio quimissorvido no níquel, pouco disperso (BOUDJAHM et al., 2003). Segundo Chary et al. (2004), essa região também pode estar associada a diferentes estados de adsorção/dessorção de hidrogênio, que, presumidamente, estão relacionados com diferentes morfologias e tamanho de partículas de níquel.



**Figura 7 - Perfis de DTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores:**  
**(a) NiO-seco; (b) NiO/Al-300; (c) NiO/Al-400; (d) NiO/Al-500.**

A dessorção a temperaturas entre 430 e 630 °C está relacionada à dessorção do hidrogênio proveniente da decomposição de algum composto níquel-alumina (possivelmente Ni-hidroxialuminato), o qual pode ser formado durante a etapa de calcinação do catalisador (SMEDS et al., 1996).

Já a dessorção em temperaturas mais elevadas pode ser atribuída à dessorção do hidrogênio quimissorvido em partículas de níquel mais dispersas, ou a dessorção do hidrogênio dessorvido do suporte, devido ao “spillover”. As moléculas de H<sub>2</sub>

podem se dissociar na parte metálica do catalisador, sendo que alguns átomos permanecem ligados ao metal, enquanto que outros difundem para o interior do suporte, o que é, então, conhecido como “spillover” (BOUDJAHM, et al., 2003; CHARY et al., 2004).

A Tabela 4 apresenta os dados quantitativos obtidos das análises de DTP-H<sub>2</sub>. O aumento da temperatura de calcinação diminuiu a dessorção de hidrogênio. Uma possível explicação é que a calcinação favoreceu a interação entre as espécies presentes no catalisador, o que acabou por dificultar a adsorção de hidrogênio em partículas de níquel, além de fazer com que a dessorção ocorra a altas temperaturas, devido ao efeito “spillover”, como acima mencionado.

Outra possível interação que pode ocorrer, em catalisadore de níquel, é o efeito SMSI (strong metal-support interaction), que ocorre devido à formação do espinélio NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o que faz com que a superfície do níquel metálico fique parcialmente coberta por espécies do tipo Al<sub>x</sub>O<sub>y/n</sub>, as quais podem, também, impedir ou dificultar a adsorção de hidrogênio.

**Tabela 4 - Dados quantitativos do DTP-H<sub>2</sub>**

<b>Catalisador</b>	<b>Faixa de Temperatura (°C)</b>	<b>Dessorção de H<sub>2</sub><sup>a</sup> (μmol H<sub>2</sub>.g cat<sup>-1</sup>)</b>
NiO/Al-Seco	100 - 650	3,02
NiO/Al-300	100 - 410 430 - 1000	5,09
NiO/Al-400	410 - 1000	2,95
NiO/Al-500	480 - 1000	2,72

<sup>a</sup> Obtido pelo somatório das áreas.

### 3.3 Teste Catalítico

A Figura 8 mostra a velocidade da reação (r) em função da temperatura (em K). Foram realizados testes em diferentes temperaturas, sendo estas: 5, 10, 15, 20 e 25 °C.

A velocidade da reação foi diretamente proporcional à conversão do propileno. Verificou-se um aumento acentuado da velocidade de reação, utilizando o catalisador NiO/Al-300.

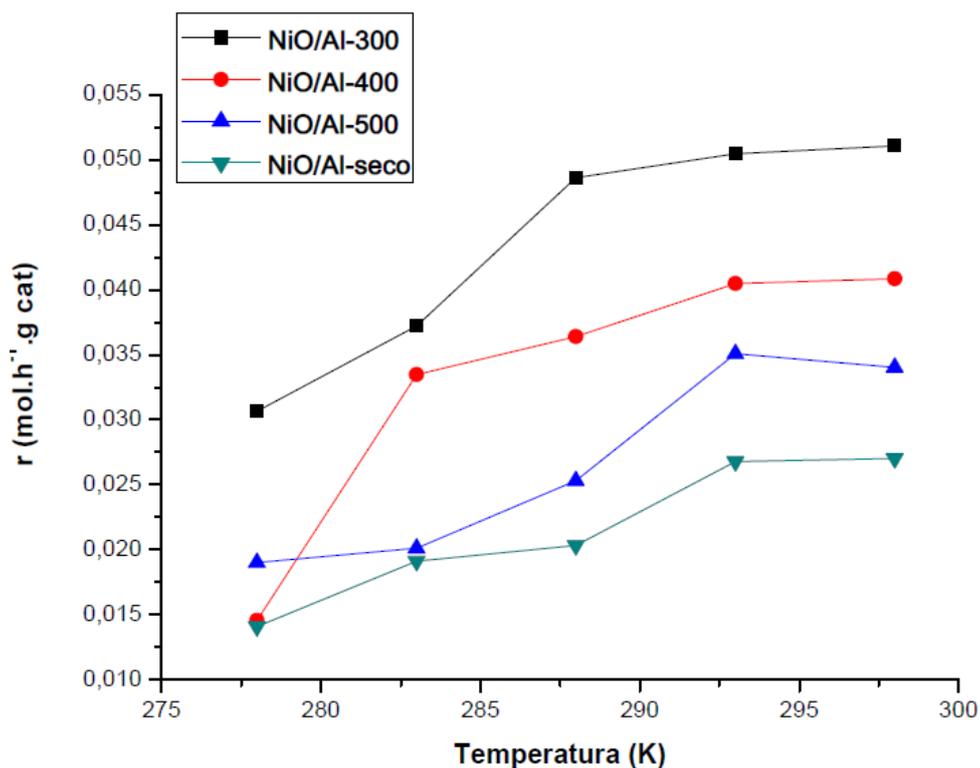


Figura 8 - Velocidade da reação (r) em função da temperatura.

A Tabela 5 apresenta os resultados de conversão. A conversão aumentou à medida em que se aumentou a temperatura de reação. Contudo, o aumento da temperatura de calcinação do catalisador diminuiu a conversão. A formação do  $\text{Ni}^0$ , durante a reação de redução, pode ter sido afetada, devido à interação do NiO com o suporte promovida pela calcinação.

Tabela 5 - Conversão do propileno

T (°C)	$X_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (%)			
	NiO/Al-seco	NiO/Al-300	NiO/Al-400	NiO/Al-500
5	3,72	54,12	39,02	13,72
10	4,93	58,12	48,17	27,16
15	6,22	73,43	47,95	34,22
20	15,73	74,15	55,27	45,62
25	17,80	74,03	56,87	43,74

Por fim, a Tabela 6 mostra a energia de ativação da reação, calculada para cada catalisador testado, obtida através de um gráfico de  $\ln(r)$  em função de  $1/T$  (em K).

**Tabela 6 - Energia de ativação**

<b>Catalisador</b>	<b>E<sub>A</sub> (kJ/mol)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
NiO/Al-seco	35,02	0,9846
NiO/Al-300	15,84	0,9888
NiO/Al-400	24,10	0,9867
NiO/Al-500	28,48	0,9853

#### 4. CONCLUSÕES

O método de impregnação utilizado levou a uma redução na área superficial em relação ao suporte. Os resultados de RTP mostraram a existência de diferentes estados da fase NiO nos catalisadores, cada um com uma certa interação com a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Contudo, foi verificado, em todos os catalisadores calcinados, que existe uma maior proporção de espécies de NiO que interagem fortemente com o suporte, ou seja, que reduzem entre 400 e 900 °C, o que pode explicar a redução no grau de redutibilidade com o aumento da temperatura de calcinação.

Quando exposta à água, as aluminas menos estáveis liberam íons Al<sup>3+</sup> em solução, que, posteriormente, ficam presos dentro do sal precursor. Essa espécie de NiO, com maior interação com o suporte, resultaria da transformação desta fase através da calcinação e poderia ser descrita como NiO “contaminado” por íons Al<sup>3+</sup>, dispersos sobre a superfície do suporte. O grau de contaminação também pode aumentar a temperatura de redução.

Pelos resultados de DRX, comprovou-se que, após a síntese, os catalisadores apresentaram duas fases, uma relativa ao suporte e outra à fase NiO. Já a fase aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) não foi identificada, em nenhum dos catalisadores. Baixos valores de dispersão metálica (como encontrados no presente trabalho) podem ser explicados pelo baixo grau de redução dos catalisadores, ou pela formação de óxidos mistos, devido à calcinação em altas temperaturas.

Pelas análises de DRS UV-vis, observou-se, em todos catalisadores, uma maior absorção próxima à região de 260 nm, o que indica a existência da espécie Ni<sup>2+</sup> tetraédrica, interagida com o suporte. Após a reação de redução/passivação,

as absorções eletrônicas não foram mais observáveis, o que pode ser atribuído à redução de pelo menos parte das espécies de óxidos, anteriormente identificadas.

Foi possível identificar o níquel metálico, por DRX, apenas nos catalisadores calcinados, após a redução/passivação. Isso evidencia que o NiO foi realmente reduzido a Ni<sup>0</sup>, conforme verificado pelos resultados de RTP e DRS UV-vis. O tamanho do cristalito de NiO diminuiu discretamente com o aumento da temperatura de calcinação, provavelmente devido à interação entre o NiO e a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como verificado nas demais análises. A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode atuar como uma barreira de difusão, evitando a coalescência dos cristalitos de NiO. O baixo tamanho encontrado para os cristalitos de NiO e de Ni<sup>0</sup> pode ser associado à grande dispersão do NiO, associado à forte interação entre o níquel e a alumina.

Os resultados de DTP-H<sub>2</sub> mostraram que o aumento da temperatura de calcinação diminuiu a dessorção de hidrogênio. O aparecimento de dois ou mais picos de dessorção está relacionado à presença de diferentes sítios no catalisador. A calcinação pode favorecer a interação entre as espécies presentes no catalisador, o que acaba por dificultar a adsorção de hidrogênio em partículas de níquel, além de fazer com que a dessorção ocorra em altas temperaturas.

O aumento da temperatura de calcinação diminuiu a conversão no teste catalítico de hidrogenação do propileno. Este resultado corrobora os resultados obtidos nos testes de caracterização, os quais mostraram que a calcinação promoveu uma interação entre as fases presentes, o que acabou por diminuir a redutibilidade do catalisador. Dessa forma, a formação do níquel metálico, durante a reação de redução, pode ter sido afetada. A reação de hidrogenação do propileno é uma reação que ocorre preferencialmente em sítios metálicos, o que explica a redução da atividade dos catalisadores com o aumento da temperatura de calcinação utilizada durante o processo de síntese.

Em uma perspectiva geral, os resultados mostraram que, para a temperatura de redução do catalisador utilizada, a calcinação a 300 °C é a que proporcionou melhores resultados em relação às propriedades e à atividade catalítica do NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15% m/m de NiO).

## **CAPÍTULO 3: EFEITO DA ADIÇÃO DE ESTANHO EM CATALISADORES NiO/ $\lambda$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA REFORMA EM FASE LÍQUIDA DO GLICEROL**<sup>3</sup>

### **1. INTRODUÇÃO**

O hidrogênio será fundamental na dinâmica energética mundial nos próximos anos, devido aos crescentes problemas ambientais decorrentes do uso de combustíveis fósseis. O hidrogênio é uma fonte de energia inesgotável e não poluente, uma vez que o único subproduto de sua combustão é o vapor de água. Pode ser convertido diretamente em eletricidade, através de células a combustível, além de uma série de outras aplicações. Neste contexto, o hidrogênio se apresenta como uma atrativa fonte de energia para o futuro (WARWZETS, 2008).

O hidrogênio geralmente é produzido a partir de combustíveis fósseis, como o petróleo e o gás natural. Entretanto, este processo apresenta desvantagens, como a grande quantidade de energia exigida, além de um produto com concentrações significativas de dióxido de carbono, o que não é desejável (ROSTRUP; NIELSEN, 2003).

Quando produzido a partir de recursos renováveis, como a biomassa (conversão catalítica) e a água (ação da luz solar), o hidrogênio torna-se um combustível renovável. No entanto, estas tecnologias ainda são limitadas, devido à necessidade do uso de condições operacionais complexas (CORTRIGHT et al., 2002). Dessa forma, é pertinente o desenvolvimento de novos estudos visando à otimização de tais tecnologias.

As reações de reforma de compostos orgânicos oxigenados, como o glicerol, se tornaram uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio. A produção de hidrogênio, através das reações de reforma, pode ser dividida em duas abordagens principais: a reforma em fase líquida (Aqueous Phase Reforming - APR) e a reforma em fase vapor (Stream Phase Reforming - SPR) (WAWRZETS, 2008).

A reforma em fase líquida de hidrocarbonetos oxigenados é realizada em temperaturas entre 205 e 265 °C e pressões entre 25 e 60 bar (CORTRIGHT et al., 2002; HUBER et al., 2003; SHABAKER et al., 2004). Já a reforma em fase vapor é realizada

---

<sup>3</sup> Submetido à revista *Catalysis Today*.

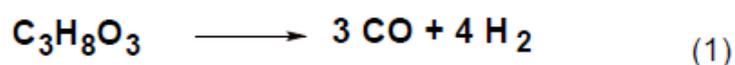
a pressão atmosférica, mas em temperaturas mais elevadas. Em ambos os processos, geralmente, são utilizados catalisadores à base de níquel, de cobalto ou de metais nobres (WAWRZETS, 2008).

A reforma em fase líquida tem a vantagem, em relação a reforma em fase vapor, de ser conduzida a baixas temperaturas, o que minimiza a ocorrência de possíveis reações paralelas. Dessa forma, a partir deste processo é possível gerar um produto rico em hidrogênio, em apenas uma etapa. Por outro lado, a reforma a vapor leva a uma produção elevada de monóxido de carbono. Outra vantagem, da reforma em fase líquida, é a economia de energia, pois não há necessidade de vaporização dos reagentes (DAVDA et al., 2005; WAWRZETS, 2008).

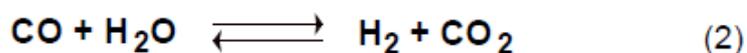
A produção de hidrogênio, a partir do glicerol, é potencialmente atrativa. O glicerol não é tóxico, possui temperatura de ebulição elevada e, devido à alta demanda da produção de biodiesel no mercado mundial, a sua quantidade gerada é muito alta, o que provoca uma diminuição do seu preço (WAWRZETS, 2008).

A reação global de reforma em fase líquida do glicerol, representada pela reação 3, corresponde à soma da reação 1 (Clivagem das ligações C-C) e da reação 2 (Reação de deslocamento do monóxido de carbono com a água - Walter Gas Shift Reaction) (WAWRZETS, 2008).

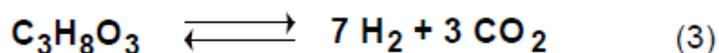
**Clivagem das ligações C-C do glicerol**



**Reação de deslocamento Gás-Água**



**Reação Global**



Segundo Cortright et al. (2002), durante a reação, a pressão do sistema deve ser ajustada a um valor um pouco acima da pressão de vapor da mistura reacional. Uma redução na pressão pode levar à vaporização de uma grande quantidade de água.

De acordo com Huber et al. (2003), a utilização de uma menor temperatura de operação resulta em uma maior seletividade para a produção de hidrogênio.

A seletividade de hidrogênio também depende do catalisador utilizado. A atividade do catalisador tende a diminuir à medida em que a pressão aumenta, levando a uma redução na conversão. Essa perda de atividade é associada à inibição ocasionada pela formação de produtos intermediários (CORTRIGHT et al., 2002; SHABAKER et al., 2004).

Dessa forma, ao manipular os fatores acima mencionados, o processo de reforma em fase líquida pode ser direcionado para produção de hidrogênio ou de outros produtos, como alcanos de cadeia curta (DAVDA et al., 2005).

A Figura 1 mostra uma representação esquemática das vias reacionais que podem estar envolvidas na reação de reforma líquida de hidrocarbonetos oxigenados, quando um catalisador metálico é utilizado (CORTRIGHT et al., 2002).

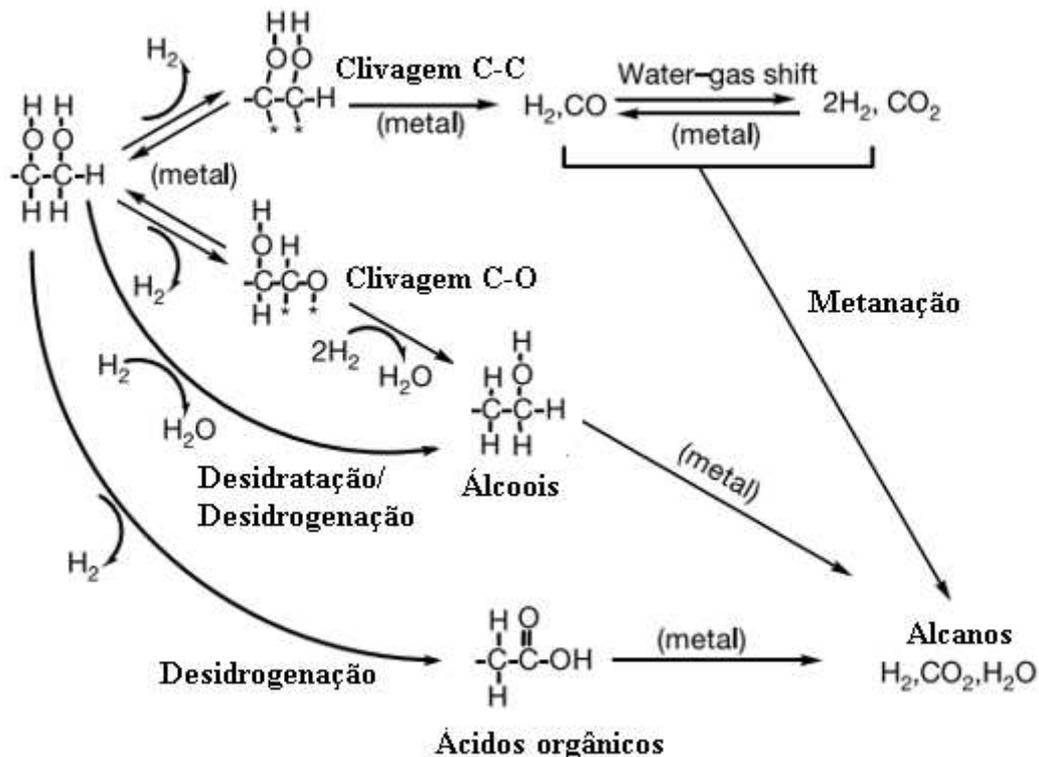


Figura 1 - Vias reacionais que podem estar envolvidas na reação de reforma em fase líquida (Adaptado de CORTRIGHT et al., 2002).

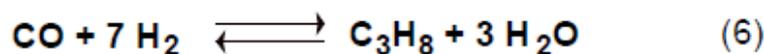
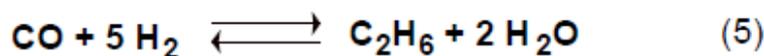
Inicialmente, o reagente é submetido a reações de desidrogenação que ocorrem sobre a superfície do metal, formando espécies intermediárias adsorvidas. Na sequência, ocorre a clivagem das ligações C-O ou C-C (CORTRIGHT et al., 2002).

Na clivagem da ligação C-C, ocorre a formação dos produtos desejados, hidrogênio e dióxido de carbono, além do monóxido de carbono. A clivagem destas ligações ocorre prontamente sobre metais do grupo VIII, como platina e paládio. O monóxido de carbono adsorvido deve passar pela reação de deslocamento gás-água, para formar hidrogênio e dióxido de carbono. No entanto, o monóxido de carbono pode sofrer reações paralelas, levando à formação de outros produtos (CORTRIGHT et al., 2002; HUBER et al., 2003; DAVDA et al., 2005).

A clivagem da ligação C-O ocorre através de reações de desidratação, catalisadas por sítios ácidos (associados ao suporte do catalisador), ou por sítios metálicos. Também podem ocorrer reações paralelas de desidratação e desidrogenação, devido à combinação metal suporte-solução com o hidrogênio gerado, levando à formação de produtos líquidos, como álcoois e ácidos, respectivamente. Os compostos formados podem, ainda, reagir com a solução, ou com o catalisador, formando alcanos (CORTRIGHT et al., 2002).

Segundo Cortright et al. (2002), os principais produtos líquidos detectados na reação são: etanol, 1,2-propanodiol, metanol, 1-propanol, ácido acético, etilenoglicol, acetol, propanol, ácido propiônico, acetona, propionaldeído e ácido láctico.

Em baixas temperaturas, o hidrogênio produzido pode reagir com compostos intermediários, como o monóxido de carbono, levando à formação de alcanos, como demonstrado nas reações 4 a 6. O hidrogênio e o dióxido de carbono também reagem facilmente a baixas temperaturas, formando metano e água, conforme mostrado na reação 7 (WAWRZETZ, 2008).



Dessa forma, para se obter uma elevada seletividade na produção de hidrogênio, o catalisador deve apresentar as seguintes características: ser ativo na clivagem da ligação C-C, facilitar a reação de deslocamento do monóxido de carbono com a água, desfavorecer

a clivagem da ligação C-O, assim como a reação de metanação. Além disso, o catalisador não deve promover rearranjos que permitam a formação de ácidos ou soluções ácidas, nas quais podem ocorrer reações de desidratação (HUBER et al., 2003; DAVDA et al., 2005; SHABAKER et al., 2004; WAWRZETZ, 2008).

Metais nobres, como platina e paládio, são catalisadores seletivos para a produção de hidrogênio, conforme demonstrado por Cortright et al. (2002), Huber et al. (2003) e Shabaker et al. (2004). No entanto, o alto custo e a disponibilidade limitada destes metais torna de extremo interesse o desenvolvimento de catalisadores mais baratos.

Catalisadores a base de níquel são promissores para o processo de reforma líquida, pois promovem a quebra de ligações C-C, presentes em hidrocarbonetos oxigenados. Além disso, apresentam alta atividade para a reação de deslocamento gás-água. Isso é interessante, devido ao baixo custo do níquel. No entanto, estes catalisadores também promovem a quebra de ligações C-O, o que leva à formação de metano, consequentemente reduzindo a seletividade de hidrogênio, além da possibilidade de desativação (SHABAKER et al., 2004).

Outro problema, relacionado aos catalisadores a base de níquel, é que os mesmos podem sofrer desativação durante a reação, devido à sinterização. Além disso, estes catalisadores são vulneráveis à oxidação (pelo oxigênio dissolvido ou pela água) e à perda do metal por lixiviação. Tais catalisadores também podem realizar fortes interações com os reagentes, ou com os produtos intermediários da reação, levando à desativação por formação de coque (SHABAKER et al., 2005).

A adição de metais promotores tem como objetivo prolongar a vida útil de catalisadores metálicos suportados, impedindo sua desativação. A adição de estanho a catalisadores NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reforma líquida do glicerol, foi demonstrada com resultados satisfatórios nos trabalhos apresentados por Nichio et al. (2000), Huber et al. (2003) e Shabaker et al. (2004) e Wawrzetz (2008).

Nichio et al. (2000) estudaram o catalisador NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido com estanho, em diferentes razões atômicas de Ni-Sn. De acordo com os autores, com a adição do estanho ocorreu uma modificação na interação entre o óxido de níquel e o suporte, como consequência de uma forte afinidade entre os íons de níquel e de estanho. Neste trabalho, os catalisadores foram empregados na reforma do metano.

Huber et al. (2003) estudaram o catalisador de níquel Raney promovido com estanho (R-Ni-Sn), na razão molar de R-Ni-Sn de 14:1. Foi verificado que a adição de estanho diminuiu a taxa de formação de metano e aumentou a taxa de formação de hidrogênio, durante a reação de reforma líquida.

Shabaker et al. (2004) reportaram a utilização dos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, R-Ni e R-Ni-Sn. Os catalisadores R-Ni, R-Ni-Sn e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram o melhor desempenho.

Wawrzetz (2008) testou diferentes metais suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na reação de reforma líquida do glicerol. Os melhores resultados foram, na ordem: Pd > Pt > Rh > Ru > Ni.

O objetivo do presente estudo consistiu em avaliar o desempenho de catalisadores bimetalicos do tipo Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sintetizados em diferentes razões molares dos metais, para a reação de reforma em fase líquida do glicerol, em um reator de fluxo contínuo. Buscou-se investigar a estabilidade destes catalisadores para a geração de hidrogênio.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Preparo dos catalisadores

O catalisador monometálico (NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi preparado pelo método de impregnação seca do suporte, com uma solução aquosa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), de modo a se obter um teor mássico em torno de 15% de NiO. Em seguida, realizou-se a secagem, a 100 °C, por 24 h em estufa.

Os catalisadores bimetalicos (Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram preparados a partir da impregnação seca do catalisador NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não calcinado, com uma solução aquosa de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich). Os catalisadores foram calcinados a 300 °C, por 4 h, sob fluxo de ar. Estes foram denominados como Ni-Sn/Al-X (X = 1:1, 2:1 e 1:2), onde X representa a razão molar de Ni/Sn.

O catalisador monometálico de estanho (Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) também foi preparado pelo método de impregnação seca, a partir de uma solução aquosa de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, de modo a se obter um teor em torno de 15% em massa de Sn. O catalisador foi

calcinado a 300 °C, por 4 h, sob fluxo de ar, e, então, denominado como Sn/Al. Este catalisador foi utilizado apenas nos testes de caracterização.

## 2.2 Caracterização dos catalisadores

Foram realizados testes de caracterização após a síntese e após a reação de redução seguida de passivação. Após a síntese, os catalisadores foram analisados por Fluorescência de Raios-X (FRX), Fisissorção de N<sub>2</sub>, Redução à Temperatura Programada (RTP), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia no UV-vis (DRS-UV-vis). Após a redução-passivação, foram feitas análises de Dessorção de Hidrogênio à Temperatura Programada (DTP-H<sub>2</sub>) e Espectrometria Mössbauer. Os espectros de transmissão de <sup>119</sup>Sn foram coletados em um espectômetro modelo S-600, operado em modo de aceleração constante. As demais metodologias estão descritas no Capítulo 2.

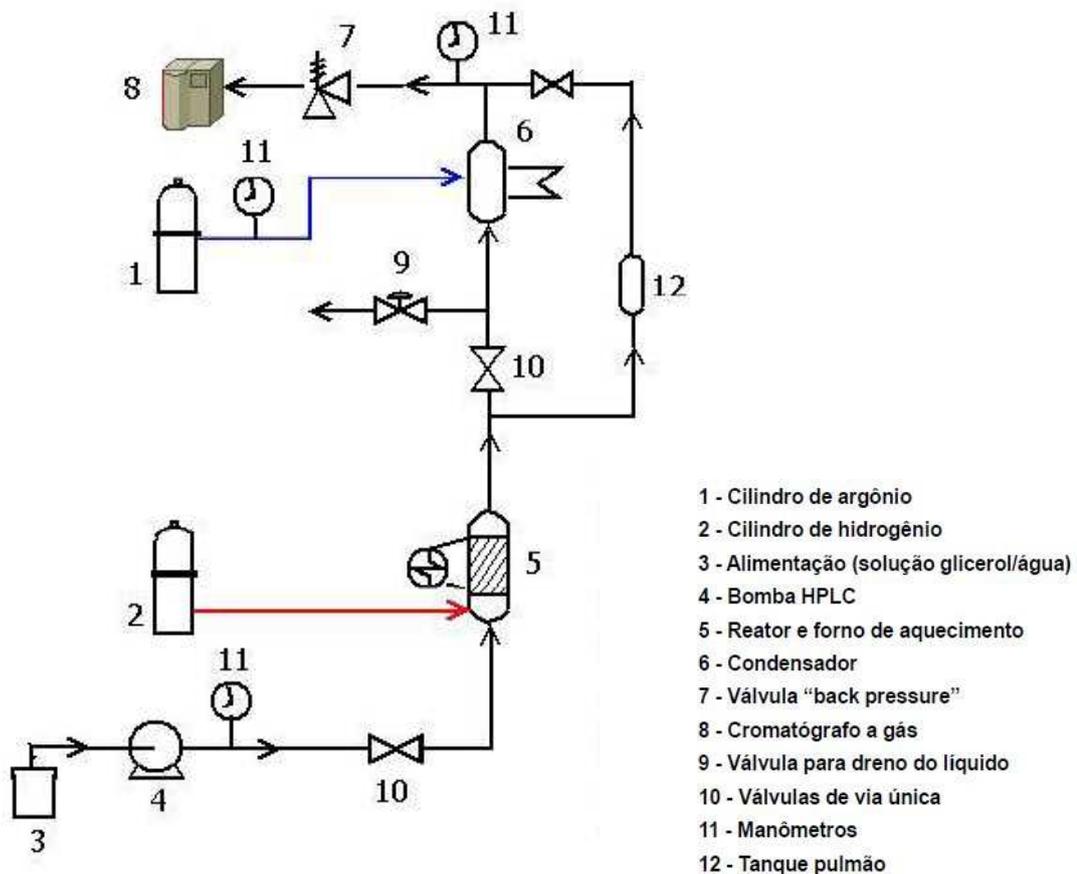
## 2.3 Procedimento experimental da reação de reforma em fase líquida

Para a reação de reforma líquida foi utilizado um reator tubular de aço inoxidável, com volume útil de 25 mL. Antes de cada reação, realizou-se a reação de redução (*in situ*) do catalisador, a pressão atmosférica, conforme procedimento descrito no Capítulo 2. Após a redução, a pressão do sistema foi aumentada com fluxo de argônio, a um valor ligeiramente mais elevado do que a pressão de vapor da mistura, na temperatura da reação. A pressão do sistema foi, então, controlada por uma válvula de contrapressão (back pressure valve). A solução aquosa de glicerol e água foi alimentada continuamente, utilizando uma bomba de HPLC, ao reator aquecido à temperatura de reação desejada. O WHSV (velocidade espacial horária mássica) foi de 1,14 h<sup>-1</sup>. O efluente do reator foi resfriado em um condensador, para liquefazer os vapores condensáveis. O efluente líquido, formado no condensador, foi drenado periodicamente, para a análise de possíveis produtos formados, utilizando um cromatógrafo equipado com detector de ionização em chama (FID). O efluente gasoso, que passa através da válvula de contra-pressão, foi analisado por um cromatógrafo a gás, equipado com detector de condutividade térmica (TCD), acoplado à saída do sistema. Os dados cinéticos foram coletados ao longo da reação. Foram monitoradas a vazão volumétrica

de saída, a pressão do sistema, a temperatura de reação e a temperatura ambiente, antes das injeções do gás efluente no cromatógrafo. As condições reacionais utilizadas foram baseadas no trabalho de Cortright et al. (2002) e são descritas na Tabela 1. Foi também realizado um teste na ausência de catalisador (“teste em branco”), nas mesmas condições reacionais. A Figura 2 mostra o diagrama esquemático da unidade experimental utilizada para a reação de reforma líquida do glicerol.

**Tabela 1 - Condições reacionais utilizadas na reforma líquida do glicerol**

Temperatura	225 °C
Pressão	28-30 bar
Vazão alimentação	0,06 mL/min
Concentração de glicerol	5 % m/m
Vazão gás arraste	20-30 mL/min
Massa de catalisador	4 g
WHSV	1,14 h <sup>-1</sup>



**Figura 2 - Diagrama esquemático da unidade experimental de reforma líquida.**

## 2.4 Procedimentos analíticos

Para a análise dos produtos líquidos, foi utilizado um cromatógrafo *Shimadzu GC-2010*, equipado com uma coluna capilar RTX-5 e detector FID. Para a análise dos produtos gasosos, foi utilizado um cromatógrafo *Shimadzu GC-17A*, equipado com uma coluna empacotada e detectores FID e TCD. Inicialmente, fez-se a calibração dos possíveis produtos e subprodutos da reação. Os principais produtos gasosos são: H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO. Como subprodutos, pode se ter: metano, etano e propano. Já na fase líquida, podem ser formados subprodutos como: metanol, etanol, propanodiol, ácido propiônico, dentre outros.

Para a calibração dos produtos gasosos, injetou-se uma quantidade conhecida do gás, obtendo-se assim uma relação entre a área cromatográfica (A<sub>i</sub>) e a fração molar do gás (y<sub>i</sub>). A<sub>i</sub> é proporcional à massa da molécula. Com os valores de A<sub>i</sub> e y<sub>i</sub>, fez-se a regressão linear, onde o coeficiente linear representa o fator de resposta (f<sub>i</sub>). Com o valor de f<sub>i</sub> determinado, calculou-se y<sub>i</sub>, pela Equação 1:

$$y_i = A_i \cdot f_i \quad \text{Eq. 1}$$

### Metodologia de cálculo

#### a) Vazões molares (mol/min)

Vazão molar de glicerol ou de água na entrada (F<sub>i</sub>)<sub>0</sub>:

$$F_{i0} = \frac{\rho \cdot v \cdot x}{MM} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

v = vazão volumétrica (0,06 mL/min);

ρ = densidade (glicerol = 1,26 g/mL; H<sub>2</sub>O = 0,98 g/ml);

x = fração mássica na alimentação (glicerol = 0,05; H<sub>2</sub>O = 0,95);

MM = massa molar (glicerol = 92,1 g/mol; H<sub>2</sub>O = 18 g/mol).

Vazão molar total na entrada ( $F_o$ ):

$$F_o = F_{(Gli)_o} + F_{(H2O)_o} \quad \text{Eq. 3}$$

### **b) Produtos gasosos**

Vazão molar total na saída ( $F_{gas}$ ):

$$F_{gas} = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

P = pressão atmosférica;

v = vazão volumétrica total na saída do sistema (medida no bolhometro);

T = temperatura ambiente (em K);

R = 0,082 atm.L.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Vazão molar de cada componente na saída ( $F_i$ )<sub>gas</sub>:

$$F_{i\ gas} = y_i \cdot F_{gas} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

y<sub>i</sub> = fração molar do componente i na saída do sistema.

### **c) Produtos líquidos**

O método de análise dos produtos líquidos é análogo ao usado para a fase gasosa, porém com frações mássicas, ao invés de molares.

$$x_i = A_i \cdot F_i \quad \text{Eq. 6}$$

Vazão molar de cada componente na saída  $(F_i)_{liq}$ :

$$F_{i\ liq} = \frac{x_i \cdot m}{MM \cdot \Delta t} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

$m$  = massa total do produto líquido drenado;

$MM$  = massa molar de cada composto;

$\Delta t$  = Intervalo de tempo de coleta da amostra.

Vazão molar total na saída  $(F_{liq})$ :

$$F_{liq} = \sum F_{i\ liq} \quad \text{Eq. 8}$$

**d) WHSV ( $h^{-1}$ )**

$$WHSV = \frac{m^*}{m_{cat}} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde:

$m_{cat}$  = massa de catalisador usada;

$m^*$  = vazão mássica de glicerol na alimentação (g/h).

$$m^* = \rho \cdot v \quad \text{Eq. 10}$$

$v$  = vazão volumétrica na alimentação (0,06 mL/min);

$\rho$  = densidade do glicerol (1,26 g/mL).

### e) Análise quantitativa dos resultados

Conversão do glicerol ( $X_{gli}$ ) - Fase gasosa e líquida:

$$X_{Gli} = \sum \left( \frac{nc \cdot Fi}{3 \cdot F_{(gli)_o}} \right) * 100 \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

nc: número de carbonos em cada molécula de produto;

Fi: vazão molar de cada produto formado (mol/min);

F gli: vazão molar de glicerol na entrada (mol/min);

Conversão global usando os produtos ( $X_{G1}$ ):

$$X_{G1} = X_{Gli FG} + X_{Gli FL} \quad \text{Eq. 12}$$

Conversão global usando o reagente drenado ( $X_{G2}$ ):

$$X_{G2} = \left( \frac{F_{gli_o} - F_{gli_i}}{F_{gli_o}} \right) * 100 \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:

F gli: vazões molares de glicerol na entrada e na saída, obtidas pelo produto líquido drenado (mol/min).

Rendimento em  $H_2$  ( $Y_{H2}$ ):

$$Y_{H2} = \left( \frac{2 \cdot F_{H2}}{8 \cdot F_{(gli)_o} + 2 \cdot F_{(H2O)_o}} \right) * 100 \quad \text{Eq. 14}$$

Onde:

F  $H_2$ : vazão molar de  $H_2$  na saída (mol/min);

F gli: vazão de glicerol entrada (mol/min);

F  $H_2O$ : vazão de água na entrada (mol/min).

Rendimento (Y<sub>i</sub>) - fase gasosa e líquida:

$$Y_i = \left( \frac{nc \cdot Fi}{3 \cdot F_{(gli)o}} \right) * 100 \quad \text{Eq. 15}$$

Onde:

nc = número de átomos de carbono do componente i formado.

Fi: vazão molar do componente i formado (mol/min).

F gli: vazão molar de glicerol na entrada (mol/min).

Seletividade de H<sub>2</sub> (S<sub>H2</sub>):

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{\sum nc \cdot Fi} \cdot \left( \frac{1}{R} \right) * 100 \quad \text{Eq. 16}$$

$R = 7/3$

Seletividade para produtos com carbono (S<sub>i</sub>) - Fase gasosa e líquida:

$$S_i = \frac{nc \cdot Fi}{\sum nc \cdot Fi} * 100 \quad \text{Eq. 17}$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos catalisadores (após a síntese):

##### 3.1.1 Composição Química e Propriedades Texturais

A Tabela 2 apresenta a composição química e as propriedades texturais dos catalisadores, após a síntese. A adição de estanho causou uma diminuição da área superficial, quando comparado à área do catalisador NiO/Al-300. Essa diminuição

de área superficial pode ter ocorrido devido ao aparecimento de uma interação entre os metais e a alumina. Também pode ter ocorrido o recobrimento dos poros de menor diâmetro da alumina. Após a impregnação do níquel, a diminuição de área foi de 25%, em relação a área do suporte sozinho, enquanto que, após a adição do estanho, essa diminuição foi de cerca de 52%. O catalisador com maior teor de estanho (Ni-Sn/Al-1:2) apresentou a menor área superficial.

**Tabela 2 - Propriedades texturais dos catalisadores após a síntese.**

<b>Catalisador</b>	<b>% Ni<sup>a</sup> (m/m)</b>	<b>% Sn<sup>a</sup> (m/m)</b>	<b>% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>a</sup> (m/m)</b>	<b>S<sub>BET</sub><sup>b</sup> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>poro</sub><sup>b</sup> (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Dp<sup>b</sup> (nm)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (G-250)	-	-	100,00	236,50	0,62	10,21
NiO/Al-300	11,71	-	84,22	192,71	0,46	8,33
Ni-Sn/Al-1:1	9,54	19,14	68,78	147,97	0,27	8,96
Ni-Sn/Al-1:2	7,92	32,23	57,73	136,39	0,26	9,18
Ni-Sn/Al-2:1	10,54	10,21	76,14	154,54	0,30	8,63
Sn/Al	-	15,08	85,03	182,33	0,21	7,84

<sup>a</sup> Obtido por FRX.

<sup>b</sup> Obtido por Fisissorção de N<sub>2</sub>.

Huber et al. (2003) verificaram que adição de Sn ao Ni-Raney (não suportado) não causou nenhuma modificação significativa na área superficial do catalisador. No entanto, o catalisador com maior teor de estanho (31% m/m de Sn) apresentou a menor área superficial.

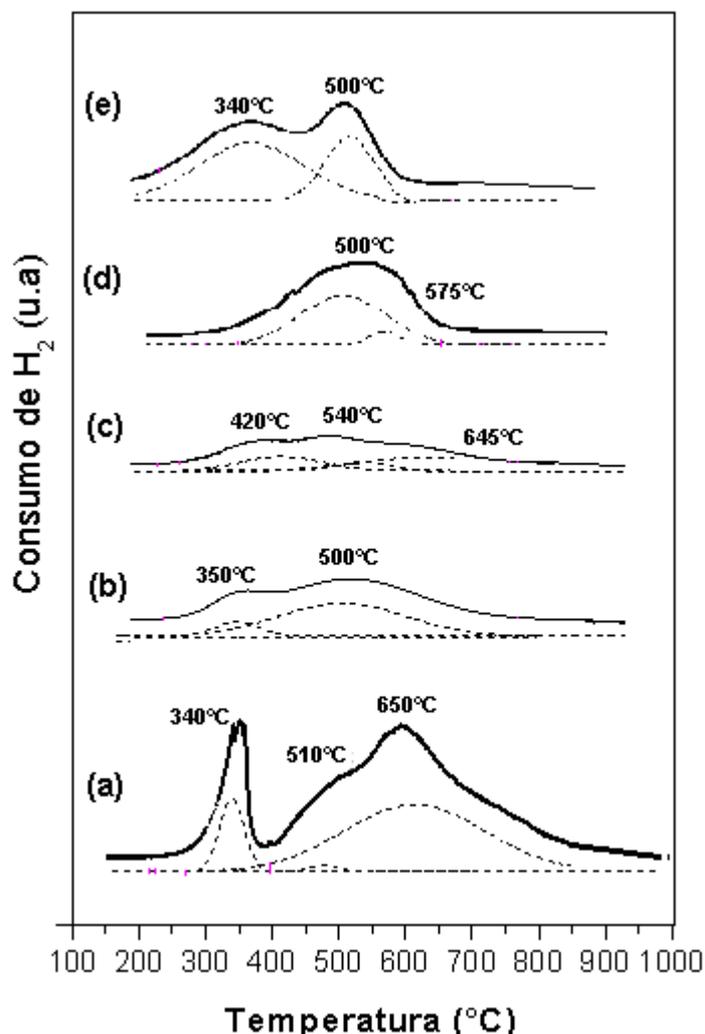
O volume e o diâmetro de poros foram ligeiramente superiores após a adição do estanho, o que também pode ser atribuído ao surgimento de fortes interações entre os metais, ou entre os metais e o suporte. Resultados semelhantes foram reportados por Nichio et al. (2000).

### 3.1.2 Redução à Temperatura Programada (RTP)

Na Figura 3 são apresentados os perfis de RTP dos catalisadores. O catalisador Sn/Al apresentou dois picos de redução, sendo um a 340 °C e outro a 500 °C. O primeiro pico pode ser atribuído à redução de espécies de estanho, fracamente interagidas com o suporte, enquanto que o segundo pico está relacionado à redução destas espécies,

porém presentes no *bulk* do material. A formação de espécies no *bulk* ocorre quando se utiliza uma alta temperatura de calcinação (NICHIO et al., 2000).

Após a adição do estanho, verificou-se uma estreita diminuição na faixa de temperatura de redução, conforme também verificado por Nichio et al. (2000) e Lee et al. (2004). Segundo Nichio et al. (2000), este resultado pode ser consequência de uma modificação na interação entre NiO e o suporte, devido a uma possível interação entre o níquel e o estanho. Para o catalisador Ni-Sn/Al 1:1, observou-se um pico a 340 °C, o qual pode ser atribuído tanto a espécies de NiO (fracamente interagidas com o suporte), quanto à espécies contendo o estanho (possivelmente na forma  $\text{Sn}_y\text{O}_x$ ). Além disso, todos os catalisadores bimetalícos apresentaram picos entre 500 e 600 °C, os quais também podem ser atribuídos tanto a espécies contendo estanho, quanto ao NiO.



**Figura 3 - Perfis de RTP dos catalisadores após a síntese:**  
 (a) NiO/Al-300; (b) Ni-Sn/Al 1:1; (c) Ni-Sn/Al 1:2; (d) Ni-Sn/Al 2:1; (e) Sn/Al.

A Tabela 3 mostra os dados quantitativos das análises de RTP. A adição de estanho diminuiu a redutibilidade. Verificou-se que, quanto maior o teor de Sn, menor é o grau de redutibilidade do catalisador. Tais diminuições também são válidas em relação ao catalisador monometálico Sn/Al.

Nichio et al. (2000) verificaram um aumento no consumo de H<sub>2</sub> e no grau de redutibilidade, após a adição de estanho em catalisadores de NiO suportados em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (teores de 0,1 a 0,4%, m/m de Sn). De acordo com os autores, esse aumento se deve à redução dos metais sem interação.

A adição do estanho causou um decréscimo na faixa de temperatura de redução, em relação ao NiO/Al-300, o que pode ser considerado uma melhoria nas propriedades do catalisador. Nichio et al. (2000) verificaram que a adição de estanho reduziu a temperatura de redução do catalisador em aproximadamente 100 °C. Este comportamento foi atribuído a uma modificação na interação entre o NiO e o suporte, como consequência de uma forte afinidade entre os íons de Ni e Sn.

**Tabela 3 - Dados quantitativos do RTP após a síntese.**

<b>Catalisador</b>	<b>Consumo de H<sub>2</sub><sup>a</sup> (mmol H<sub>2</sub>.g cat<sup>-1</sup>)</b>	<b>Razão molar<sup>a</sup> [H<sub>2</sub>/Me<sup>b</sup>]</b>
NiO/Al-300	1,81	0,90
Ni-Sn/Al-1:1	0,76	0,38
Ni-Sn/Al-1:2	0,65	0,28
Ni-Sn/Al-2:1	0,84	0,49
Sn/Al	1,78	0,73

<sup>a</sup> Obtido pelo somatório das áreas.

<sup>b</sup> Me = Ni + Sn.

### 3.1.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS-UV-vis)

A Figura 4 mostra os resultados das análises de DRS-UV-Vis. Para os catalisadores bimetalicos, as bandas observadas estiveram na faixa de 200-360 nm, assim como nos catalisadores monometálicos. Tais bandas de absorção são características de bandas de transições eletrônicas permitidas. Os espectros dos catalisadores Ni-Sn/Al 1:1 e 1:2 apresentaram maior semelhança com o do catalisador Sn/Al, do que com o catalisador monometálico NiO/Al, provavelmente devido ao maior teor de Sn. Observou-se que

a banda próxima a 260 nm tornou-se mais pronunciada no espectro do catalisador Ni-Sn/Al 2:1. Contudo, de forma geral, a adição de Sn não provocou mudanças significativas na absorção.

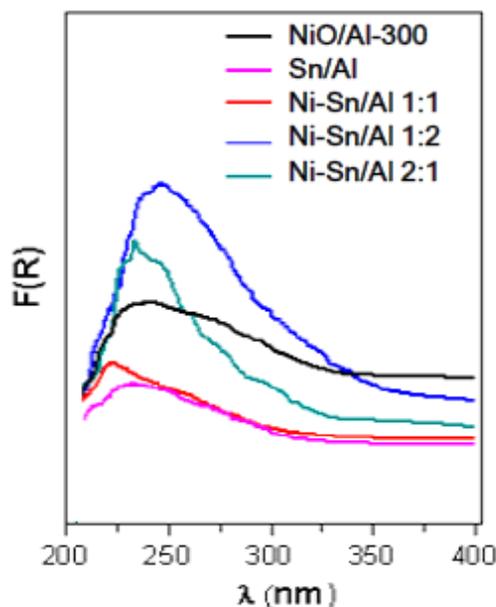


Figura 4 - DRS-UV-Vis dos catalisadores após a síntese.

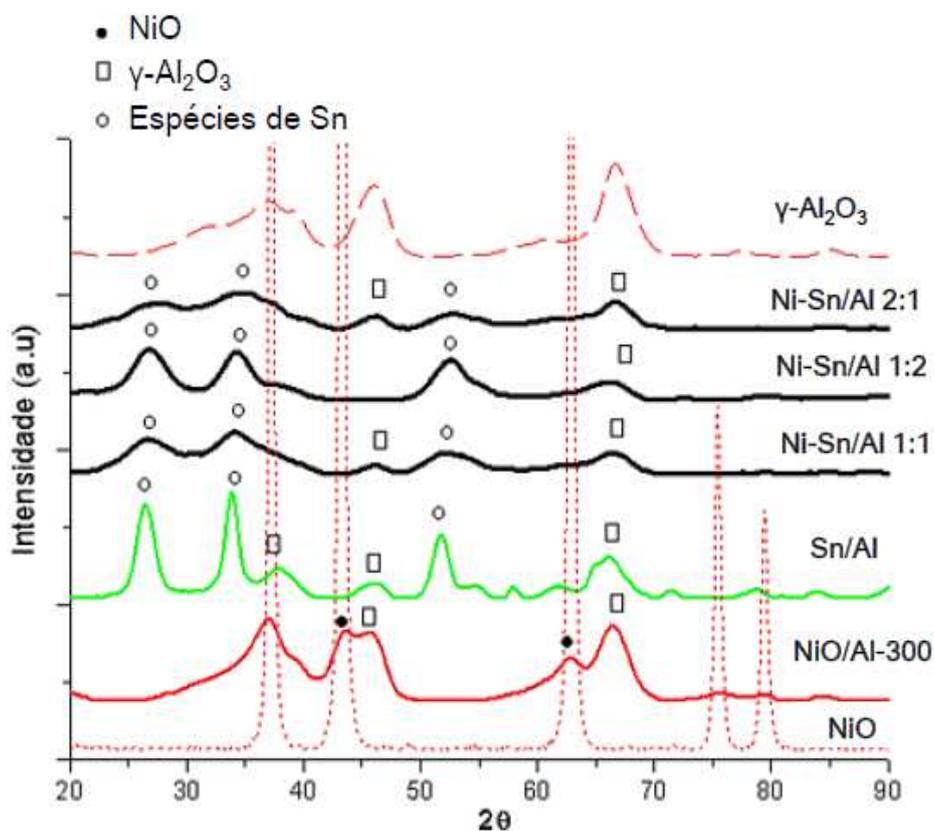
### 3.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de DRX dos catalisadores são apresentados na Figura 5. Os difratogramas dos catalisadores bimetálicos apresentaram diferenças significativas em relação ao NiO/Al-300.

No catalisador Sn/Al, a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser identificada nas posições  $2\theta = 46,2^\circ$  e  $66,6^\circ$ , assim como nos catalisadores NiO/Al-X. Os picos nas posições  $2\theta = 26,5^\circ$ ,  $34,3^\circ$  e  $52,4^\circ$ , podem ser atribuídos à espécie de estanho.

Após a adição de estanho, as bandas referentes ao NiO (antes identificáveis no catalisador NiO/Al-300) não foram mais detectadas. Isso pode indicar que a adição do estanho melhorou a dispersão do níquel na superfície do catalisador, além de evitar a sinterização ou a aglomeração dos cristais de Ni, tornando-os menores e, assim, não detectáveis através da análise de DRX. Por outro lado, este resultado corrobora os demais resultados obtidos, os quais indicam a formação de uma interação entre os metais, ou entre

os metais e o suporte. As bandas relacionadas à  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ainda foram visualizadas nos catalisadores bimetálicos, porém tiveram a intensidade reduzida.



**Figura 5 - Difratogramas de DRX dos catalisadores após a síntese.**

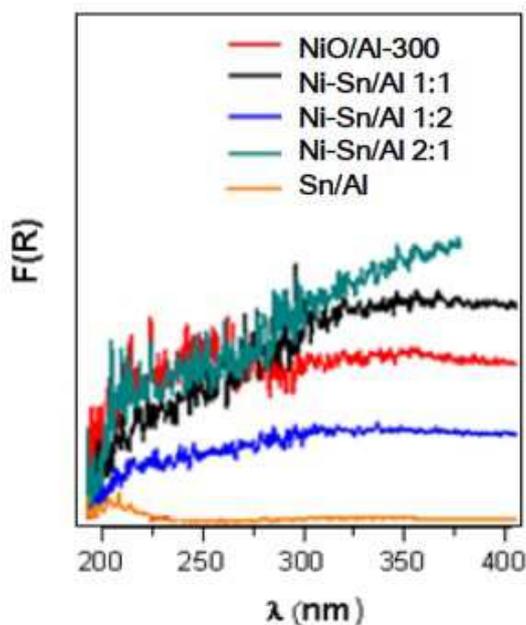
Huber et al. (2003) detectaram picos referentes apenas ao níquel, em catalisadores de níquel Raney promovidos com estanho (R-Ni-Sn, não suportado), na razão molar Ni/Sn de 14:1. O baixo teor de Sn, em relação ao Ni, pode ter dificultado sua detecção.

### 3.2 Caracterização dos catalisadores (após redução-passivação):

#### 3.2.1 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS-UV-vis)

A Figura 6 mostra os resultados das análises de DRS-UV-Vis dos catalisadores reduzidos/passivados. Após a redução-passivação, as absorções eletrônicas do NiO,

assim como das espécies contendo Sn, não foram mais observáveis, sendo detectada apenas uma absorção contínua estendendo-se por toda a região de análise. Segundo Garbarino et al. (2013), isso se deve à redução de pelo menos parte das espécies presentes à forma metálica, cujo comportamento de absorção e reflexão anulam a absorção das espécies não reduzidas, caso estas estejam presentes no catalisador.



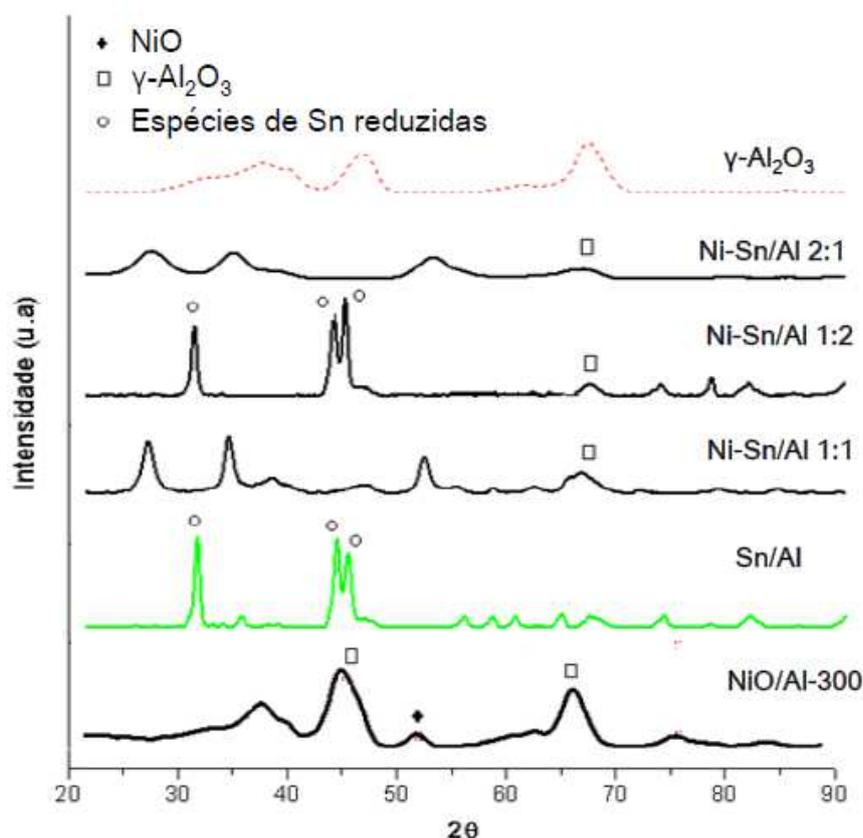
**Figura 6 - DRS-UV-Vis dos catalisadores reduzidos-passivados.**

### 3.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores Ni-Sn/Al-X, após a redução-passivação, são mostrados na Figura 7. Apesar de a fase NiO não ter sido detectada antes da redução, o níquel metálico pode ter sido formado nos catalisadores Ni-Sn/Al 1:1 e 2:1, indicado em  $2\theta = 52^\circ$ . No catalisador Ni-Sn/Al 1:2, a fase do níquel metálico não foi identificada, sendo verificado, possivelmente, o aparecimento da fase referente ao estanho metálico, na posição  $2\theta = 32,4^\circ$  e entre  $44,6^\circ$  e  $46,1^\circ$ , não observada nos demais catalisadores. Esta atribuição foi feita com base no difratograma do catalisador Sn/Al.

Os picos referentes às possíveis espécies de Sn (antes da redução) desapareceram nos difratogramas dos catalisadores Sn/Al e Ni-Sn/Al 1:2 (maior teor de Sn), dando origem a novos picos. No entanto, nos demais catalisadores, tais picos ainda foram detectáveis.

Esse resultado sugere que o estanho está menos interagido (com o níquel ou o suporte) nos catalisadores Sn/Al e Ni-Sn/Al 1:2. Também mostra que, possivelmente, o estanho metálico provém das espécies identificadas em  $2\theta = 26,5^\circ$ ,  $34,3^\circ$  e  $52,4^\circ$ .



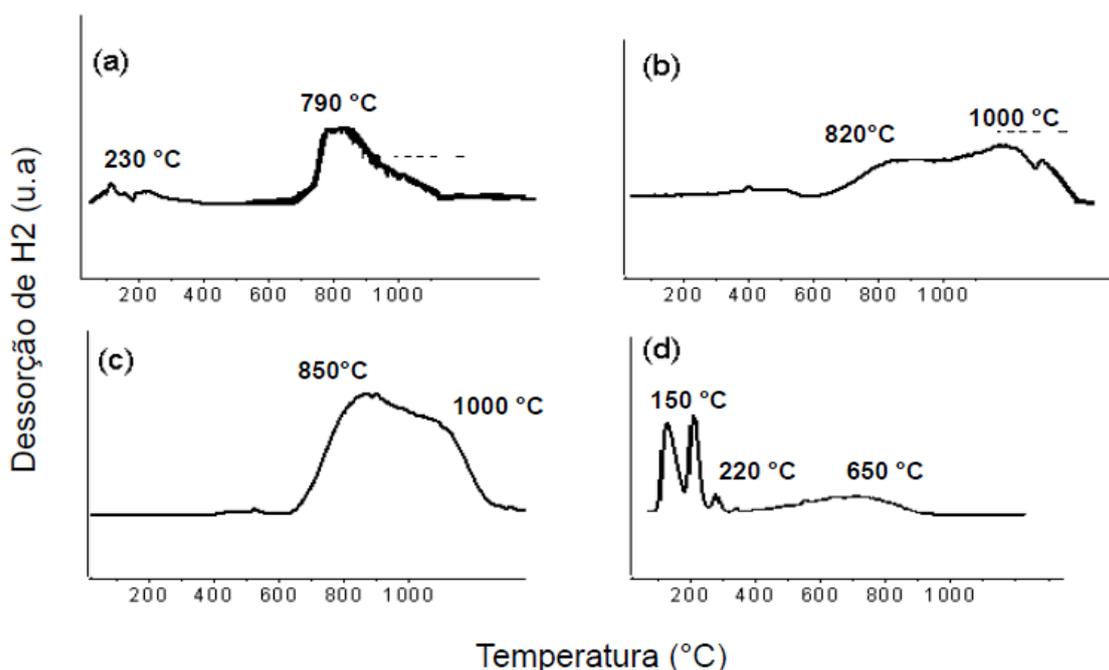
**Figura 7 - Difratomogramas de DRX dos catalisadores reduzidos-passivados.**

Devido à ausência de picos de difração bem definidos, não foi possível calcular o tamanho dos cristalitos das amostras, após a adição do estanho. No entanto, caso a fase do níquel metálico tenha realmente sido formada, nos catalisadores Ni-Sn/Al 1:1 e 2:1, a adição do estanho pode ter ocasionado uma maior dispersão do níquel.

De acordo com Lee et al. (2004), a adição de metais promotores pode modificar a estrutura do níquel, através da formação de uma liga. No entanto, Kim et al. (2000), Lee et al. (2004) e Boudjahem et al. (2004) não verificaram a formação de liga, por DRX, em um catalisador do tipo Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reduzido/passivado. Foi observado somente a fase do níquel metálico, em  $2\theta = 44,5$  e  $52,1^\circ$ .

### 3.2.3 Dessorção de Hidrogênio à Temperatura Programada (DTP-H<sub>2</sub>)

Os perfis de DTP-H<sub>2</sub> são mostrados na Figura 8. Os catalisadores bimetálicos apresentaram uma faixa de dessorção de hidrogênio em temperaturas mais elevadas, quando comparados aos catalisadores monometálicos. O catalisador Sn/Al apresentou vários picos a baixas temperaturas, o que pode estar relacionado a diferentes morfologias e tamanho de partículas. Contudo, para todos os catalisadores bimetálicos, foi observado que a maior parte da dessorção ocorre próxima a 1000 °C, quando a análise permanece isotérmica. A adição do estanho levou a um aumento da dessorção de hidrogênio, em altas temperaturas. Logo, o estanho, provavelmente, aumenta o “spillover” de hidrogênio. Grandes quantidades de hidrogênio também podem ter migrado para o suporte.



**Figura 8 - Perfis de DTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores reduzidos-passivados:**  
 (a) Ni- Sn/Al 1:1; (b) Ni- Sn/Al 1:2; (c) Ni-Sn/Al 2:1; (d) Sn/Al.

A Tabela 4 apresenta os dados quantitativos obtidos das análises de DTP-H<sub>2</sub>. Os catalisadores bimetálicos apresentaram maior quantidade de hidrogênio dessorvido. Utilizando um maior teor de níquel, essa quantidade foi o dobro da obtida com o catalisador NiO/Al-300. Esse resultado pode indicar que a adição do estanho aumentou a força dos sítios dos catalisadores e fez com que a adsorção de H<sub>2</sub> seja facilitada, e que

a dessorção ocorra a altas temperaturas, devido ao “spillover”. Dessa forma, estes resultados sugerem a presença de sítios ativos envolvendo o Ni, e o Ni interagido com o Sn e/ou com o suporte.

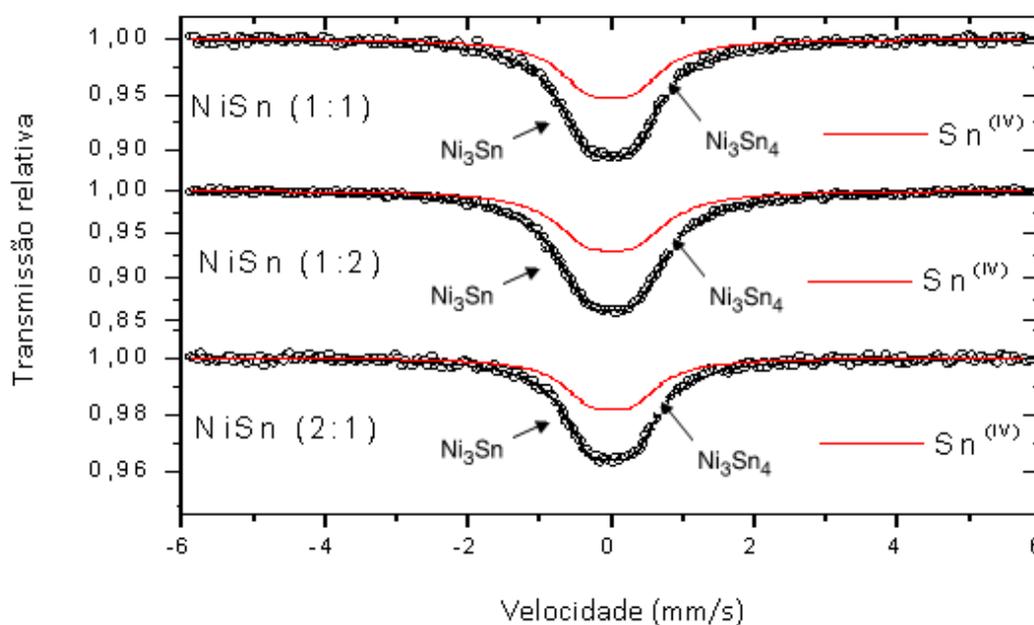
**Tabela 4 - Dados quantitativos do DTP-H<sub>2</sub> após redução.**

Catalisador	Faixa de Temperatura (°C)	Dessorção de H <sub>2</sub> <sup>a</sup> (μmol H <sub>2</sub> .g cat <sup>-1</sup> )
NiO/Al-300	100 - 410 430 - 1000	5,09
Ni-Sn/Al-1:1	70 - 360 650 - 1000	8,23
Ni-Sn/Al-1:2	610 - 1000	6,98
Ni-Sn/Al-2:1	630 - 1000	12,10
Sn/Al	50 - 290 340 - 750	6,14

<sup>a</sup> Obtido pelo somatório das áreas.

### 3.2.4 <sup>119</sup>Sn Mössbauer

Os espectros Mössbauer de <sup>119</sup>Sn dos catalisadores bimetálicos são apresentados na Figura 9.



**Figura 9 - Espectros de <sup>119</sup>Sn Mössbauer dos catalisadores reduzidos-passivados.**

Os resultados mostram que os catalisadores reduzidos contêm, provavelmente, o estanho em três estados:  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  e Sn metálico. Estas atribuições foram feitas de acordo com os resultados apresentados por Huber et al. (2003) e Shabaker et al. (2004). Tais resultados reforçam a hipótese, levantada no presente estudo, sobre a formação de fortes interações entre os metais, durante o processo de síntese e de redução.

### 3.3. Reforma em Fase Líquida do Glicerol

A Figura 10 mostra a conversão global do glicerol em fase gasosa ( $\text{XG}$ )<sup>1</sup>. O catalisador NiO/Al-300 apresentou uma elevada conversão de glicerol em produtos gasosos (cerca de 90%) entre 12-24 h de reação, no estado estacionário. Após esse período, a conversão diminuiu para em torno de 15%.

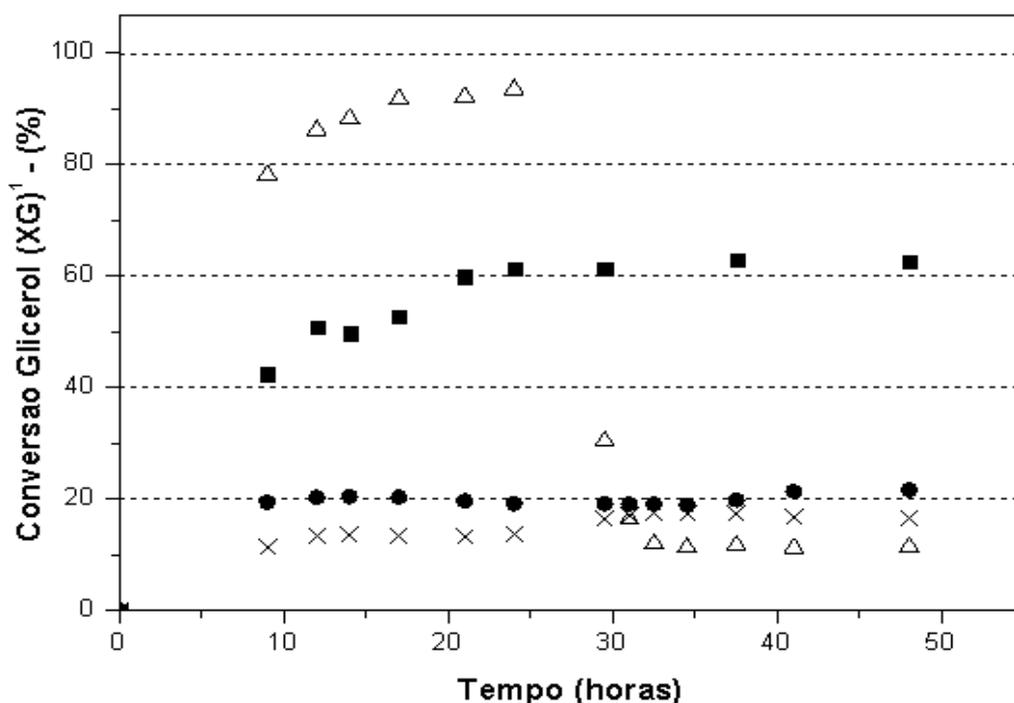


Figura 10 - Conversão do glicerol na fase gasosa ( $\text{XG}$ )<sup>1</sup>: ( $\Delta$ ) NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (X) Ni-Sn 1:1, (●) NiSn 1:2, (■) Ni-Sn 2:1.

A conversão diminuiu após a adição de estanho. Contudo, essa diminuição foi ocasionada pela redução na taxa de produção de metano e de outros produtos. Tendências semelhantes foram observadas por Huber et al. (2003) e Shabaker et al. (2004).

A Tabela 5 mostra a composição dos produtos líquidos e gasosos, no estado estacionário. O catalisador NiO/Al-300 produziu, além de H<sub>2</sub> e CO, uma significativa quantidade de metano, além de propano. A parcela de H<sub>2</sub> no produto gasoso foi alta no início da reação, mas decaiu após 24 h, provavelmente devido à desativação do catalisador, em decorrência da formação de metano. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos de Iriondo et al. (2008) e Wen et al. (2008).

**Tabela 5 - Composição dos produtos no estado estacionário**

Catalisador	NiO/Al-300	Ni-Sn/Al 1:1	Ni-Sn/Al 1:2	Ni-Sn/Al 2:1
<b>Produtos na Fase Gasosa (%)</b>				
H <sub>2</sub>	42,54	56,43	48,16	62,26
CO <sub>2</sub>	27,22	41,87	50,54	36,64
CO	-	-	-	-
CH <sub>4</sub>	25,87	2,7	1,3	2,1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4,37	-	-	-
<b>Produtos na Fase Líquida (%)</b>				
Metanol	54,61	-	-	-
Etanol	16,78	-	-	-
1,2 Propanodiol	32,06	-	-	-
Ac Propiônico	28,61	100,0	-	-

Iriondo et al. (2008) verificaram que o catalisador NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou alta atividade durante os instantes iniciais da reação de reforma líquida do glicerol, mas desativou após determinado tempo. A razão da desativação foi atribuída à transformação gradual do estado metálico para o estado oxidado. Foram obtidas conversões entre 25-35%.

Wen et al. (2008) verificaram a estabilidade de catalisadores de níquel, suportados em dois tipos de alumina, na reforma líquida da glicose. Os catalisadores exibiram baixa conversão e rendimento em hidrogênio, devido à desativação, que, segundo os autores, pode ser atribuída à fatores como a cristalização do suporte, a sinterização de partículas metálicas, a oxidação dos sítios metálicos, ou a deposição de carbono.

Os catalisadores bimetálicos Ni-Sn/Al-X não apresentaram desativação, durante o tempo de reação estudado. Com o catalisador Ni-Sn/Al 2:1 foi obtida a maior conversão de glicerol (em torno de 60%) e maior produção de hidrogênio.

Todos os catalisadores bimetálicos produziram baixos níveis de CO e alcanos durante a reação no estado estacionário, mostrando que a adição do estanho realmente inibe a formação de metano e de outros produtos, impedindo a desativação. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos reportados por Trimm, (1999); Nichio et al. (2000); Huber et al. (2003) e Shabaker et al. (2004).

Trimm (1999) testou catalisadores NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, promovidos com pequenas quantidades de Sn (0,5 a 1,7%, m/m), e verificou que os catalisadores apresentaram comportamento semelhante ao catalisador sem promotor, na reação de reforma a vapor do metano. Entretanto, para todos os catalisadores promovidos, a taxa de formação de alcanos foi muito menor em relação ao catalisador sem promotor.

Nichio et al. (2000) verificaram que o catalisador NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, promovido com estanho (razão molar Ni/Sn igual a 10:1), apresentou boa resistência à desativação, com alta seletividade para a reação de reforma a vapor do metano.

Huber et al. (2003) estudaram a reforma líquida, utilizando um catalisador de níquel *Raney* (não suportado), promovido com estanho, e verificaram que a adição de estanho, ao níquel, diminuiu a taxa de formação de metano, mantendo elevadas taxas de clivagem das ligações C- C, necessárias para a formação de hidrogênio.

Shabaker et al. (2004) relataram que o catalisador Ni<sub>9</sub>Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta o conteúdo mínimo de Sn (3,2% m/m de Sn), necessário para minimizar a formação de metano e maximizar a produção de hidrogênio. A produção de metano foi praticamente nula ao utilizar o catalisador contendo mais de 10% em peso de Sn.

Apenas na reação com o catalisador NiO/Al-300 foi verificada a formação de subprodutos líquidos, sendo estes, em ordem crescente de concentração: metanol < ácido acético < etanol < etileno glicol < 1,2 propanodiol. Neste caso, verifica-se a ocorrência da clivagem de ligações C-O, seguida por hidrogenação das espécies adsorvidas resultantes.

A Tabela 6 mostra as conversões globais (XG)<sup>1</sup> e (XG)<sup>2</sup>, e o rendimento em hidrogênio (Y<sub>H2</sub>). Observa-se que a adição do estanho aumentou o rendimento em hidrogênio, sendo que um menor teor de estanho, no catalisador, favoreceu a reação. Em relação ao balanço de massa, a diferença entre as duas conversões foi mínima, o que significa que houve uma boa identificação dos produtos.

**Tabela 6 - Conversão e rendimento em hidrogênio (%) no estado estacionário**

<b>Catalisador</b>	<b>(XG)<sup>1</sup> (%)</b>	<b>(XG)<sup>2</sup> (%)</b>	<b>Y H<sub>2</sub> (%)</b>	<b>[(XG)<sup>1</sup>-(XG)<sup>2</sup>]</b>
NiO/Al-300	15,22	86,09	1,12	5,17
Ni-Sn/Al 1:1	17,14	17,98	2,75	0,82
Ni-Sn/Al 1:2	19,84	18,94	2,26	0,90
Ni-Sn/Al 2:1	62,83	56,12	3,37	5,53

A Tabela 7 mostra a seletividade de hidrogênio ( $S_{H_2}$ ) e a Tabela 8 apresenta a seletividade de produtos com carbono (Si). A seletividade de produtos com carbono fechou em torno de 100%, mostrando que o balanço de carbono foi praticamente completo no produto formado. O catalisador NiO/Al-300 apresentou alta seletividade de hidrogênio, antes da desativação. A formação de metano acabou por reduzir a seletividade, além de causar a desativação do catalisador. Utilizando os catalisadores bimetálicos, a seletividade de hidrogênio aumentou para em torno de 60 a 70%.

**Tabela 7 - Seletividade de hidrogênio (%)**

<b>NiO/Al-300</b>	<b>Ni-Sn/Al 1:1</b>	<b>Ni-Sn/Al 1:2</b>	<b>Ni-Sn/Al 2:1</b>
31,20	61,35	65,02	72,96

**Tabela 8 - Seletividade global de produtos com carbono (%)**

<b>Catalisador</b>	<b>NiO/Al-300</b>	<b>Ni-Sn/Al 1:1</b>	<b>Ni-Sn/Al 1:2</b>	<b>Ni-Sn/Al 2:1</b>
<b><u>Produtos na Fase Gasosa (%)</u></b>				
CO <sub>2</sub>	47,34	96,72	92,20	97,64
CO	-	-	-	-
CH <sub>4</sub>	45,09	3,97	6,54	3,22
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7,61	-	-	-
<b><u>Produtos na Fase Líquida (%)</u></b>				
Metanol	0,66	-	-	-
Etanol	0,55	-	-	-
1,2 Propanodiol	1,42	3,28	-	-
Ac Propiônico	0,97	-	-	-

Huber et al. (2003) verificaram que o catalisador Raney-Ni (não suportado), promovido com estanho (R-Ni-Sn, razão molar R-Ni/Sn = 14:1), apresentou uma seletividade

de hidrogênio em torno de 80%, a 225 °C e 26 bar, utilizando o glicerol como reagente. A fração molar de alcanos, no produto gasoso, foi inferior a 11%.

Shabaker et al. (2004) mostraram que a adição de estanho, a uma razão molar de 270:1, aumentou a conversão para a fase gasosa, em relação ao R-Ni sozinho. Contudo, utilizando um maior teor de Sn (razão molar de R-Ni-Sn 14:1 e 4:1), foi verificado que a conversão diminuiu. Usando o catalisador R-Ni-Sn 14:1 (12% m/m de Sn), o resultado foi comparável ao obtido por Cortright et al. (2002), com o catalisador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ainda segundo Shabaker et al. (2004), a adição de quantidades moderadas de estanho pode retardar a formação de monóxido de carbono. A adição de grandes quantidades reduz a conversão, como verificado pelo autor com o catalisador R-Ni<sub>4</sub>Sn (contendo 31% m/m de Sn). A conversão obtida com este catalisador foi em torno de 5%. No entanto, a seletividade de hidrogênio foi maior que 100%, com produção praticamente nula de alcanos.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização indicaram que, possivelmente, ocorreu uma modificação na interação entre o NiO e a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, devido à adição do estanho. A adição do estanho, em teores mais elevados, pode levar a formação de espécies, nas quais os metais estão mais fortemente interagidos do que nos respectivos catalisadores monometálicos. A diminuição da redutibilidade pode estar relacionada à diminuição na dispersão das espécies metálicas, que pode ter sido ocasionada pelo surgimento desta interação. Os espectros de Mössbauer mostraram que os catalisadores bimetálicos (após redução), provavelmente, contêm o Sn em três estados: Ni<sub>3</sub>Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> e Sn metálico.

O catalisador monometálico (NiO/Al-300) apresentou uma elevada conversão de glicerol nas primeiras horas de reação, no estado estacionário. No entanto, este catalisador também promoveu a formação de metano, o que pode ter causado a desativação do mesmo. A desativação também pode ser ocasionada pela cristalização do suporte, pela sinterização de partículas metálicas, pela oxidação dos sítios metálicos, ou pela deposição de carbono.

A adição de estanho, ao catalisador NiO/Al-300, inibiu a formação de metano e de outros alcanos, evitando a desativação. O catalisador Ni-Sn/Al 2:1 apresentou a maior conversão de glicerol, em torno de 60%. O rendimento e a seletividade de hidrogênio também aumentaram após a adição do estanho, sendo que um menor teor de estanho favoreceu a reação. O efeito benéfico proporcionado pelo estanho pode ser devido à presença do mesmo em sítios defeituosos no níquel, ou pela formação de uma liga do tipo Ni-Sn ( $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ). Para o caso específico da reação de reforma líquida, o efeito primário pode estar relacionado à inibição da clivagem da ligação C-O, assim como da reação de metanação, o que acaba por manter a atividade catalítica elevada, com alto rendimento em hidrogênio.

## **CAPÍTULO 4: EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO E DA ADIÇÃO DE ESTANHO EM CATALISADORES NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA HIDRÓLISE-HIDROGENAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**<sup>4</sup>

### **1. INTRODUÇÃO**

Atualmente existe um crescente interesse no desenvolvimento de tecnologias de modificação de óleos vegetais e gorduras animais, para adequá-los a uma determinada aplicação. A estrutura destes materiais pode ser modificada por meio de processos como a reversão da ligação éster (hidrólise), a modificação química dos ácidos graxos (hidrogenação), a reação com um álcool (transesterificação) ou, ainda, a reorganização dos ácidos graxos na cadeia principal do triacilglicerídeo (interesterificação) (HEIZIR, 2004; DIAZ, 2012).

Os processos convencionais de hidrólise utilizados industrialmente, como o processo Twitchell e o processo de fluxo contínuo (Colgate-Emery), geram um produto com a mesma constituição, em ácidos graxos, do óleo utilizado como reagente (DIAZ et al., 2014).

A hidrogenação é empregada em larga escala para o processamento de óleos comestíveis, graxas lubrificantes, sabão e óleos industriais. O processo industrial geralmente é realizado em temperaturas entre 150 e 220 °C, a uma pressão de 15 bar. Contudo, nos últimos anos, a hidrogenação vem encontrando outras aplicações, visando à obtenção de produtos não alimentares, se apresentado, dessa forma, como importante opção para a indústria oleoquímica (PINHO; SUAREZ, 2013).

Estudos recentes mostraram que a solução aquosa contendo glicerol, formada após a hidrólise de óleos ou gorduras, pode sofrer a reação de reforma em fase líquida (aqueous phase reforming- APR), levando a geração, *in situ*, de hidrogênio e dióxido de carbono. O hidrogênio formado pode reagir com os ácidos graxos insaturados (gerados na hidrólise) levando à formação de ácidos graxos saturados ou menos insaturados. Esse processo, denominado hidrólise-hidrogenação simultânea, pode ser realizado em um mesmo reator, utilizando-se um catalisador adequado, permitindo a obtenção de um produto com a constituição, em ácidos graxos, diferente do óleo reagente (DIAZ et al., 2011).

---

<sup>4</sup> Submetido à revista *Green Chemistry*.

A grande vantagem em se realizar ambos os processos em um mesmo sistema, é que a formação de glicerol pode ser minimizada, devido à sua conversão em hidrogênio. Além disso, a hidrogenação pode melhorar a qualidade dos ácidos graxos livres formados, ou permitir a obtenção de um ácido graxo específico. Outro fator importante, é que matérias primas pouco valorizadas, como óleos residuais, podem ser utilizadas (DIAZ et al., 2014).

O processo envolve basicamente três etapas, as quais são: hidrólise dos glicerídeos, reforma em fase líquida do glicerol e hidrogenação dos ácidos graxos livres insaturados (DIAZ et al., 2014).

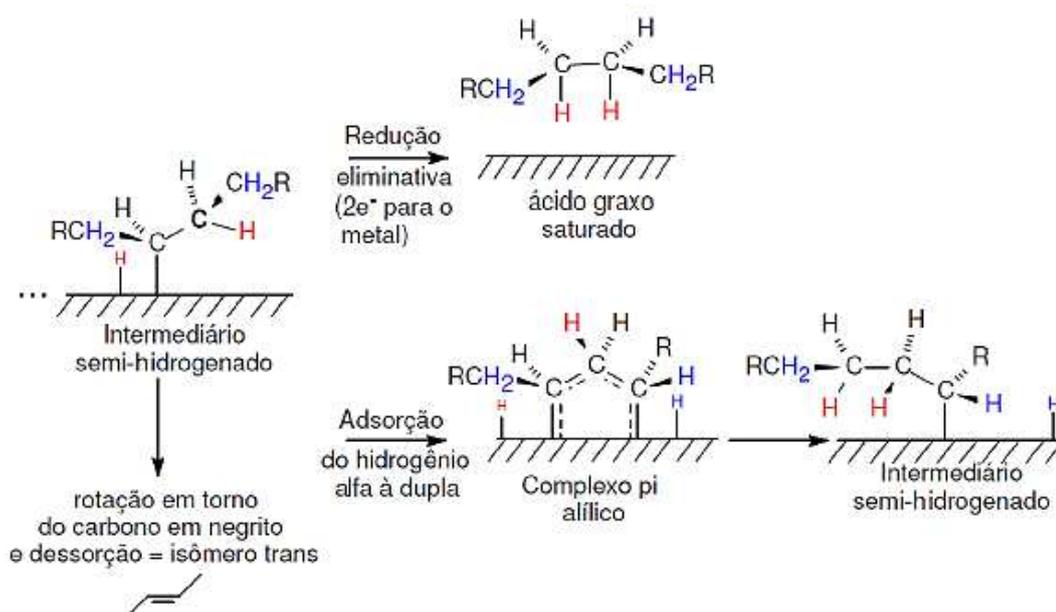
A primeira etapa, a hidrólise dos glicerídeos, pode ocorrer com ou sem catalisador. Se for adicionado um catalisador básico, este reage com o óleo, produzindo ésteres inorgânicos de ácidos graxos e glicerol. Se a reação for realizada sem catalisador, ou na presença de um catalisador ácido, os produtos da reação são ácidos graxos livres e glicerol (GLASS, 1961 apud SILVA et al., 2013).

Na segunda etapa, o hidrogênio é produzido (*in situ*) através da reação de reforma em fase líquida da solução de glicerol e água, formada após a hidrólise. A reação ocorre, preferencialmente, na presença de um catalisador metálico (IRIONDO et al., 2008).

Na terceira etapa, o hidrogênio gerado na etapa anterior reage com as duplas ligações das cadeias de carbonos dos ácidos graxos livres insaturados, formando ácidos graxos saturados ou menos insaturados. Simultaneamente à reação de reforma, o uso de catalisadores metálicos favorece a hidrogenação (SILVA et al., 2013).

O mecanismo da reação de hidrogenação propõe que os reagentes, o hidrogênio e o glicerídeo (ou ácido graxo), devem interagir com o metal presente no catalisador. O catalisador adsorve os reagentes sobre a sua superfície, rompendo parcialmente as duplas ligações entre os carbonos e a ligação simples entre os hidrogênios, efetivando, em seguida, a adição dos hidrogênios e a dessorção do produto (MARIA, 2007; DIAZ, 2012). Nos metais, os orbitais  $3d$  (deficientes de elétrons) permitem que a superfície do metal seja suscetível à ataques nucleofílicos de outras moléculas. Muitas moléculas de hidrogênio são dissociadas quando interagem com uma superfície metálica (BRUCE, 2003). Primeiramente, a molécula de glicerídeo é adsorvida na forma de um intermediário semi-hidrogenado, e, em seguida, pode passar por quatro rotas mecanísticas, sendo estas: dessorção sem nenhuma mudança; reação com outro átomo de hidrogênio,

seguida de dessorção na forma saturada; isomerização de *cis* para *trans* e, por fim, isomerização de posição da dupla ligação. O tempo de vida do intermediário semi-hidrogenado depende da concentração de átomos de hidrogênio adsorvidos. Se estes estão presentes em grande quantidade, o intermediário será completamente hidrogenado e se dissolverá na superfície do metal, na forma saturada (COENEN, 1976 apud DIAZ, 2012). A Figura 1 descreve o mecanismo da hidrogenação utilizando um catalisador de níquel (HITZLER, 1998).



**Figura 1 - Mecanismo da hidrogenação com catalisador de níquel (Hitzler, 1998).**

Chernad et al. (2009) estudaram o processo da hidrólise-hidrogenação simultânea do sebo bovino e do óleo de soja, a temperaturas de 250 a 270 °C. Os autores utilizaram um catalisador comercial contendo 54% (m/m) de NiO, sem previa redução.

Diaz et al. (2011) estudaram a hidrólise-hidrogenação do óleo de soja e do sebo bovino. Neste trabalho, foram utilizados catalisadores de níquel suportados em alumina, contendo teores de 5, 10 e 25% (m/m) de NiO.

Diaz et al. (2014) avaliaram a reação de hidrólise-hidrogenação do óleo de soja utilizando catalisadores de níquel e de paládio suportados em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou sílica ( $\text{SiO}_2$ ). As reações foram realizadas no intervalo de temperatura de 250 a 290 °C.

A etapa de calcinação é fundamental para controlar o grau de interação entre o níquel e a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o que influencia diretamente na atividade e na estabilidade do catalisador (CHEN et al., 2009). O níquel suportado em alumina pode não ser completamente reduzido ao estado metálico, devido à uma forte interação que pode existir entre o suporte e a fase oxidada. Esta interação, por sua vez, depende do teor do metal e da temperatura de calcinação, utilizados na síntese do catalisador (SATTERFIELD, 1980).

Para o caso específico da reforma em fase líquida do glicerol (etapa fundamental do processo de hidrólise-hidrogenação), estudos já demonstraram que catalisadores  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam altas atividades nos momentos iniciais da reação, porém desativam após algum tempo em operação (SUN et al., 2007; IRIONDO et al., 2008; WEN et al., 2008; VALIENTE et al., 2010; CHO; MOON, 2011).

A adição de metais promotores tem como objetivo prolongar a vida útil de catalisadores metálicos suportados, impedindo sua desativação através de mudanças significativas na atividade e/ou seletividade do mesmo.

Nesta perspectiva, o emprego de um catalisador bimetálico do tipo Ni-Sn, metais de custo baixo em relação aos metais nobres, surge como uma alternativa potencial para a reação de hidrólise-hidrogenação simultânea de óleos vegetais e gorduras animais.

O presente Capítulo apresenta o desempenho de catalisadores  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (calcinaos a diferentes temperaturas), e de catalisadores bimetálicos  $\text{Ni-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (em diferentes razões molares de Ni-Sn), na reação de hidrólise-hidrogenação simultânea do óleo de soja, visando à produção de ácido esteárico.

## **2. METODOLOGIA**

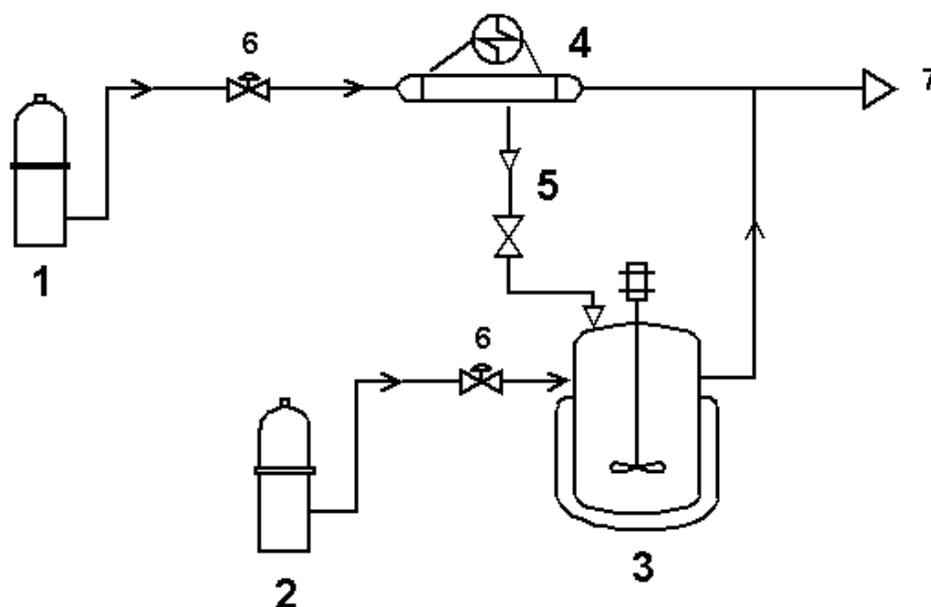
### **2.1 Preparo dos catalisadores**

A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (G-250-BASF), utilizada como suporte, foi obtida pela calcinação em mufla, a 500 °C, por 4 h. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação seca do suporte, descritos nos Capítulos 2 e 3.

## 2.2 Procedimento experimental da reação

Para a reação, foi utilizado um reator batelada de 500 mL (*Snipe-Tite*), equipado com um coletor de amostras, sistema de agitação e controlador de aquecimento. Antes de cada reação, realizou-se a reação de redução do catalisador (exceto a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a qual foi introduzida diretamente com os reagentes, conforme descrito no Capítulo 1). O procedimento de redução foi apresentado no Capítulo 2. A redução (*ex situ*) foi feita em outro reator, sendo este de fluxo contínuo. Primeiramente, a mistura reacional foi introduzida no reator batelada, e, em seguida, iniciou-se a redução do catalisador. Após a redução, o catalisador foi transferido para o reator batelada, através de um tubo acoplado entre os reatores, sem exposição ao ar atmosférico, evitando, assim, a oxidação do catalisador. As condições reacionais utilizadas foram as mesmas descritas no Capítulo 1.

A Figura 2 mostra o diagrama esquemático da unidade experimental utilizada.



- 1 - Cilindro de hidrogênio
- 2 - Cilindro de argônio
- 3 - Reator autoclave com sistema de aquecimento e agitação
- 4 - Reator de fluxo contínuo e forno de aquecimento (para redução do catalisador)
- 5 - Tubulação para transferência do catalisador
- 6 - Válvulas reguladoras de fluxo
- 7 - Saída dos gases

Figura 2 - Diagrama esquemático da unidade experimental.

### **2.3 Procedimentos analíticos**

Os procedimentos analíticos, utilizados na análise dos produtos da reação, estão descritos no Capítulo 1.

### **2.4 Determinação do percentual de triglicerídeos e de ácidos graxos livres**

A metodologia de cálculo, para determinação do percentual de triacilglicerídeos e de ácidos graxos livres, está descrita no Capítulo 1.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 Estudo cinético da hidrólise catalítica do óleo de soja**

#### **3.1.1 Efeito da calcinação**

A Figura 1 apresenta os resultados da conversão de triacilglicerídeos (TG), obtidos nas reações utilizando os catalisadores NiO/Al.

Nas condições reacionais estudadas, a conversão de TG, na reação sem catalisador, foi em torno de 55%, com formação, em maior parte, de monoacilglicerídeos (MG) e diacilglicerídeos (DG). Utilizando os catalisadores de níquel, a conversão de TG foi próxima em todas as reações, estando em torno de 70%, após aproximadamente 90 min, não se alterando até o final da reação. Tais resultados foram inferiores ao obtido utilizando o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador direto na reação, conforme apresentado no Capítulo 1. Observou-se, também, que a reação prosseguiu mais lentamente com os catalisadores metálicos, em relação à reação catalisada apenas pelo suporte.

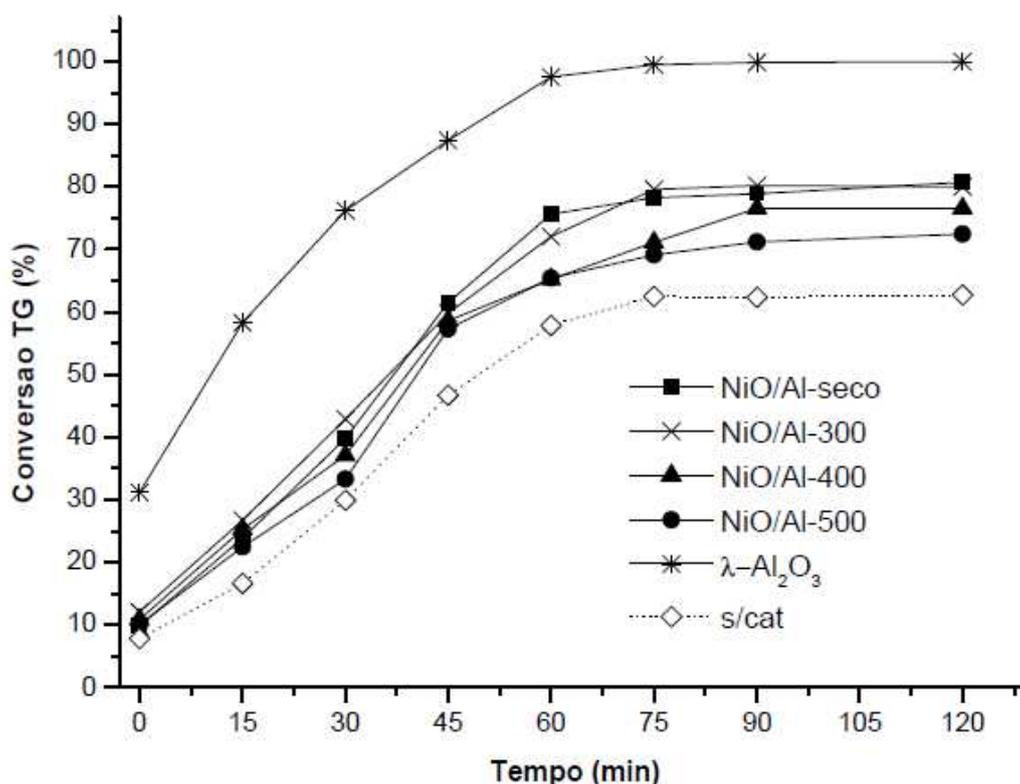


Figura 1 - Conversão de triacilglicerídeos (TG) nas reações com os catalisadores NiO/Al-X.

Na Figura 2 são apresentados os rendimentos em mono e diacilglicerídeos (MG+DG). Em todas as reações, o rendimento em MG+DG (e de baixas quantidades de AGL) aumentou até 60 min de reação. A partir de 60 min o rendimento passou a diminuir, indicando a ocorrência da 2ª e 3ª etapas da reação, ou seja, a conversão de DG e MG, respectivamente. Contudo, a conversão de MG, formando ácidos graxos livres e glicerol, foi aparentemente baixa. Dessa forma, nota-se que a reação, com estes catalisadores, ocorreu de forma incompleta, sendo que a maior parte dos ácidos graxos livres formados foi proveniente da conversão de TG.

Na Figura 3 são mostrados os rendimentos em ácidos graxos livres totais (AGL). O rendimento, em todas as reações, foi superior ao rendimento obtido na reação sem catalisador. O sistema aparentemente entrou em equilíbrio após 90 min de reação. De uma forma geral, não foi verificada nenhuma alteração significativa no desempenho dos catalisadores NiO/Al-X para a reação de hidrólise, devido à temperatura de calcinação empregada na síntese dos mesmos.

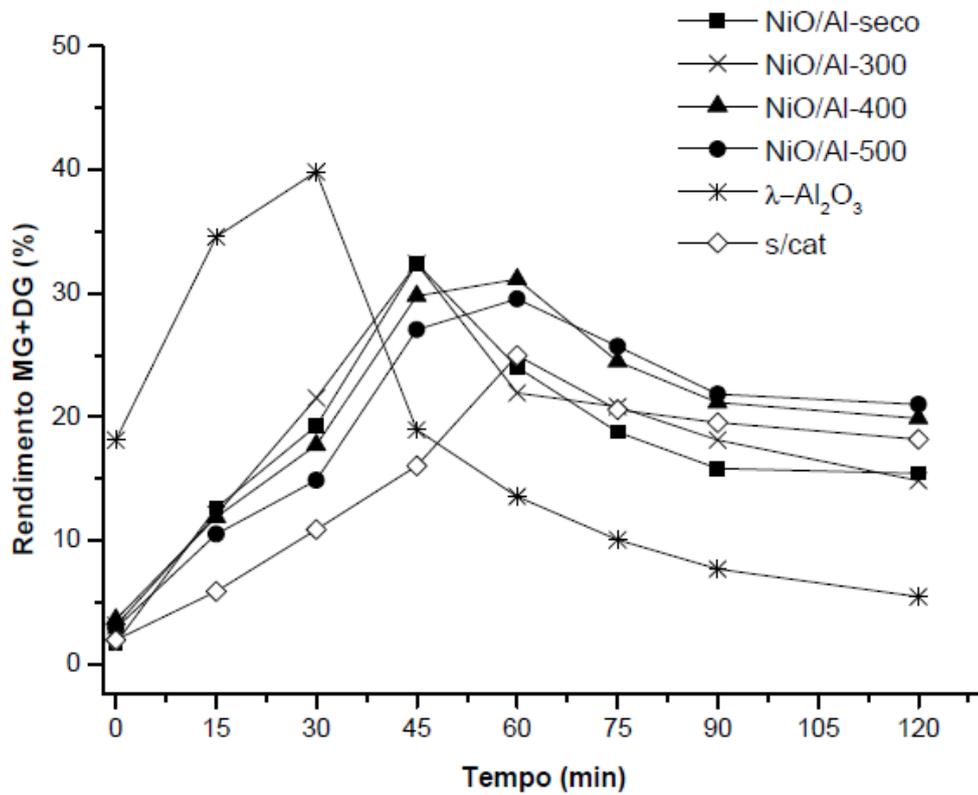


Figura 2 - Rendimento em mono e diacilglicerídeos (MG+DG) nas reações com os catalisadores NiO/Al-X.

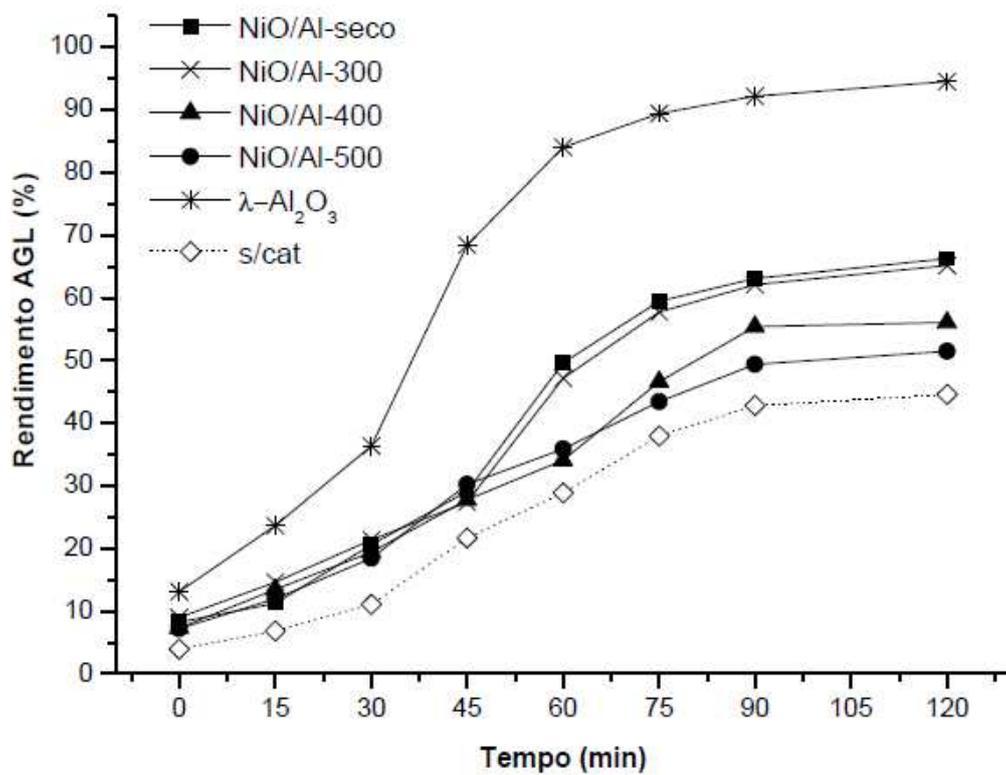


Figura 3 - Rendimento em ácidos graxos livres totais (AGL) nas reações com os catalisadores NiO/Al-X.

A Figura 4 mostra a quantidade (em mols) de glicerol formada e que permanece na fase aquosa. Nas reações sem catalisador e utilizando a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , não foi verificada a conversão do glicerol em hidrogênio. Apesar da baixa produção de glicerol, nas reações com os catalisadores NiO/Al-X, foi verificado que ocorreu a geração *in situ* de hidrogênio, assim como a subsequente reação, a hidrogenação dos AGL insaturados, produzidos na hidrólise. A análise cromatográfica dos produtos confirmou a presença do glicerol. A concentração do glicerol passou a diminuir a partir de 90 min de reação, mostrando que o mesmo foi convertido em hidrogênio.

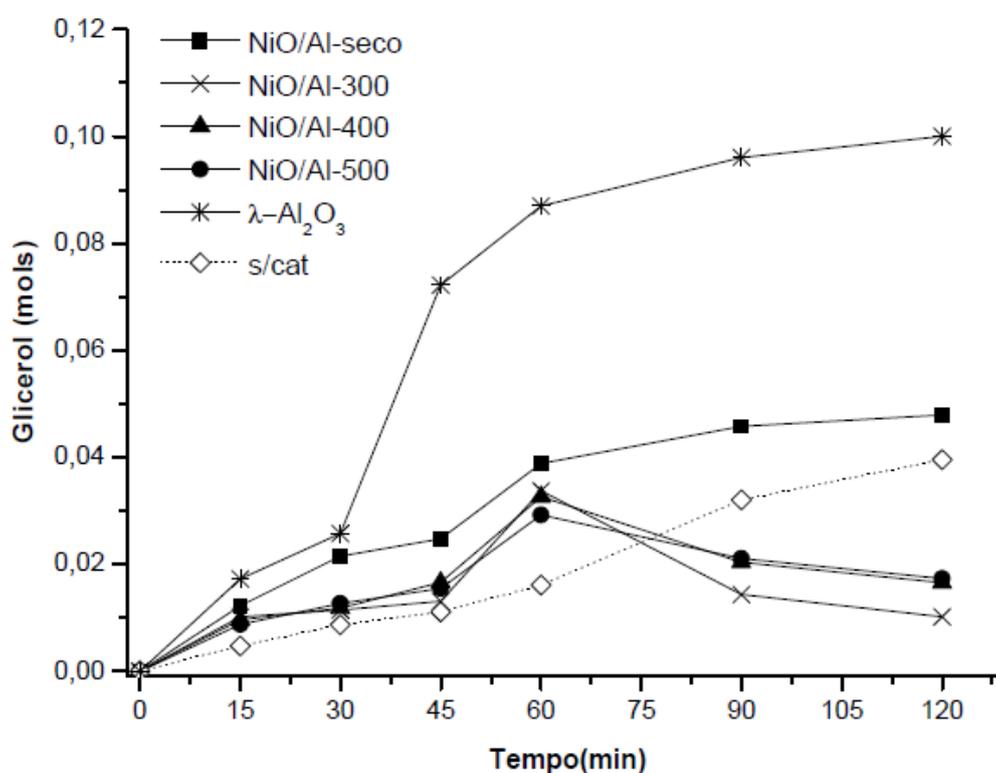


Figura 4 - Mols de Glicerol (na fase aquosa) nas reações com os catalisadores NiO/Al-X.

A seletividade dos produtos é apresentada na Tabela 1. O ácido linolênico (C18:3) só foi detectável, por cromatografia, nos momentos iniciais da reação. Pelos resultados obtidos, acredita-se que esse ácido é prontamente hidrogenado, após a geração *in situ* de hidrogênio, formando o ácido linoleico (C18:2) ou o ácido oleico (C18:1). A hidrogenação também pode ser evidenciada pelo aumento da seletividade para o ácido esteárico (C18:0), acompanhado da diminuição da seletividade para os ácidos insaturados.

Tabela 1 - Seletividade dos produtos (% m/m)

Catalisador	C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	MG+DG
S 100% <sup>a</sup>	11,9	4,10	23,30	54,30	6,40	-
-	8,23	3,68	19,69	31,63	6,03	29,96
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,19	3,92	23,14	50,55	6,16	5,41
NiO/Al-seco	10,15	3,86	21,31	38,68	4,90	18,86
NiO/Al-300	9,88	30,62	22,69	19,11	-	18,53
NiO/Al-400	9,98	20,28	19,91	23,67	-	26,16
NiO/Al-500	10,7	21,41	20,88	18,12	-	29,22

<sup>a</sup> Considerando 100% de conversão em AGL (sem hidrogenação).

A Figura 5 mostra a seletividade para o ácido esteárico (C18:0), ao longo da reação.

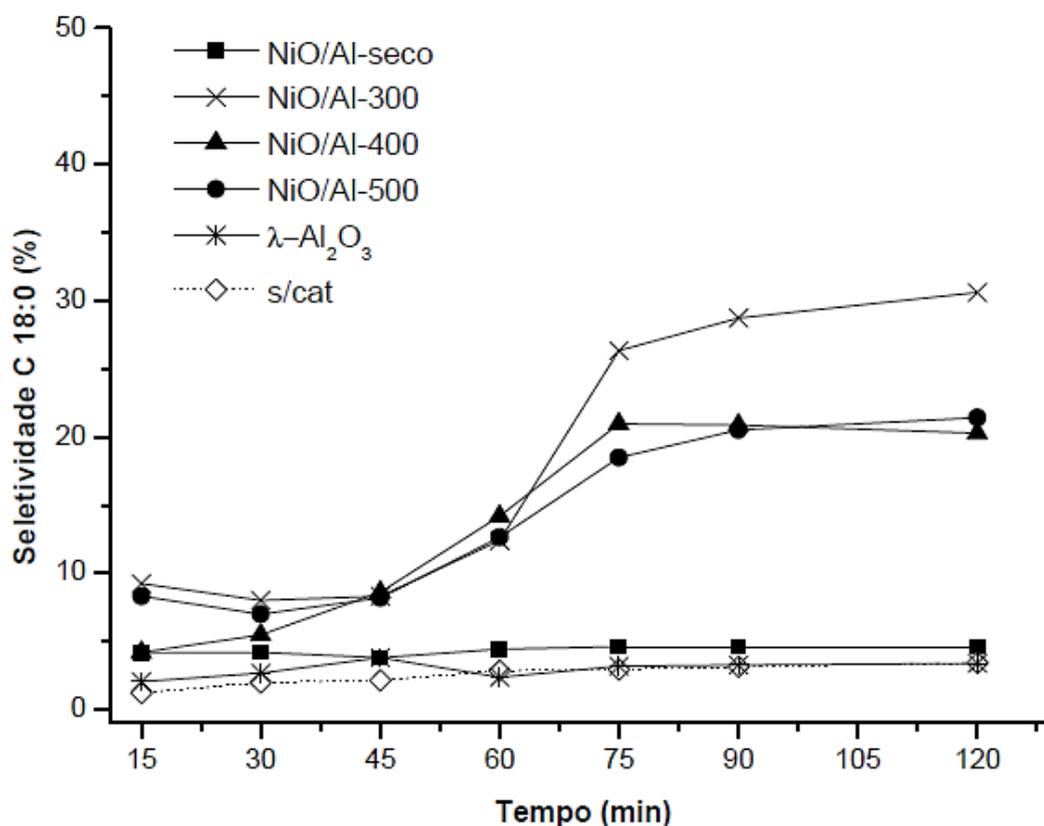


Figura 5 - Seletividade para o ácido esteárico na reação com os catalisadores NiO/Al-X.

A seletividade aumentou à medida em que o glicerol hidrolisado foi convertido em hidrogênio. Para a temperatura de redução utilizada, o catalisador NiO/Al-300 apresentou o melhor desempenho para a reação de hidrólise-hidrogenação simultânea. A maior atividade dos catalisadores calcinados está em concordância com os resultados

dos testes de caracterização, apresentados no Capítulo 1. As reações de reforma do glicerol e de hidrogenação dos AGL insaturados ocorrem, preferencialmente, sobre os sítios metálicos (CORTRIGHT et al., 2002; WAWRZETZ, 2008).

Após a reação, a remoção dos MG e DG (através de destilação, por exemplo), pode levar à obtenção de um produto com uma seletividade 5 vezes maior em ácido esteárico. Um maior tempo de reação pode levar à conversão dos MG e DG restantes, aumentando, conseqüentemente, a seletividade para os AGL.

Os resultados obtidos estão de acordo com os trabalhos de Chernad et al. (2009), Diaz et al. (2011), (2014) e Costa et al. (2014).

Chernad et al. (2009) obtiveram uma elevada conversão de ácidos graxos insaturados em ácido esteárico, a 270 °C, em 3 h de reação, com um catalisador NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As conversões foram de 80% usando o óleo de soja e de 74% utilizando o sebo bovino.

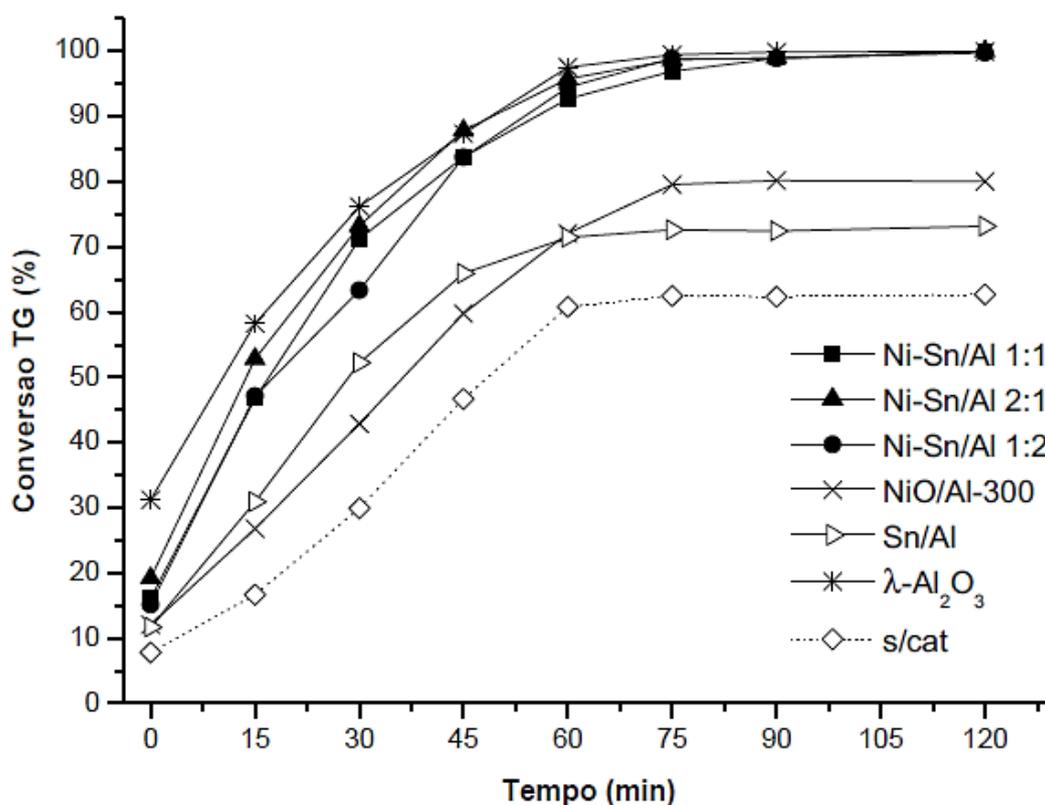
Diaz et al. (2011) verificaram que os melhores resultados foram obtidos com o catalisador 25% (m/m) NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a 270 °C, em 3 h de reação. No entanto, não foi observada a hidrogenação durante os experimentos com os catalisadores contendo 5 e 10% (m/m). Estudos da cinética de hidrogenação mostraram que a taxa de hidrogenação do ácido linoleico é maior do que a do ácido oleico. O aumento da temperatura de reação diminuiu a seletividade de hidrogenação do ácido linoleico e aumentou a seletividade do ácido linolênico.

Costa et al. (2014) realizaram a hidrólise do óleo de rícino, usando catalisadores à base de níquel. A conversão de TG máxima foi atingida em 3 h de reação, utilizando o catalisador NiO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a 280 °C. Contudo, não foi verificada a ocorrência de hidrogenação dos AGL formados.

### **3.1.2 Efeito da adição do estanho**

A Figura 6 apresenta os resultados da conversão de triacilglicerídeos (TG), obtidos nas reações utilizando os catalisadores Ni-Sn/Al. A adição de estanho, em todas as razões molares estudadas, aumentou a conversão de TG para quase 100%, além de acelerar consideravelmente a reação de hidrólise, em relação ao catalisador monometálico. Em 20 min de reação, a conversão de TG foi de 50%,

enquanto que, com o monometálico, esta foi de cerca de 30%, no mesmo tempo de reação. A conversão total de TG foi atingida em 60 min de reação com os catalisadores Ni-Sn/Al. Os resultados obtidos com estes catalisadores foram próximos ao obtido utilizando o suporte como catalisador. Na reação com o catalisador Sn/Al, também foi verificada a conversão de MG e DG em ácidos graxos livres e glicerol, sendo esta próxima à obtida com o catalisador NiO/Al-300.



**Figura 6 - Conversão de triacilglicerídeos (TG) nas reações com os catalisadores Ni-Sn/Al-X.**

Na Figura 7 são apresentados os rendimentos em mono e diacilglicerídeos (MG+DG). Na Figura 8 são mostrados os rendimentos em ácidos graxos livres totais (AGL). A adição de Sn acelerou a formação de ácidos graxos livres, devido ao aumento na conversão de MG e DG. Após 90 min, foi obtido um rendimento de AGL em torno de 90%. O catalisador Ni-Sn/Al 2:1 (menor teor de estanho) apresentou o maior rendimento, sendo este próximo ao obtido na reação com o suporte.

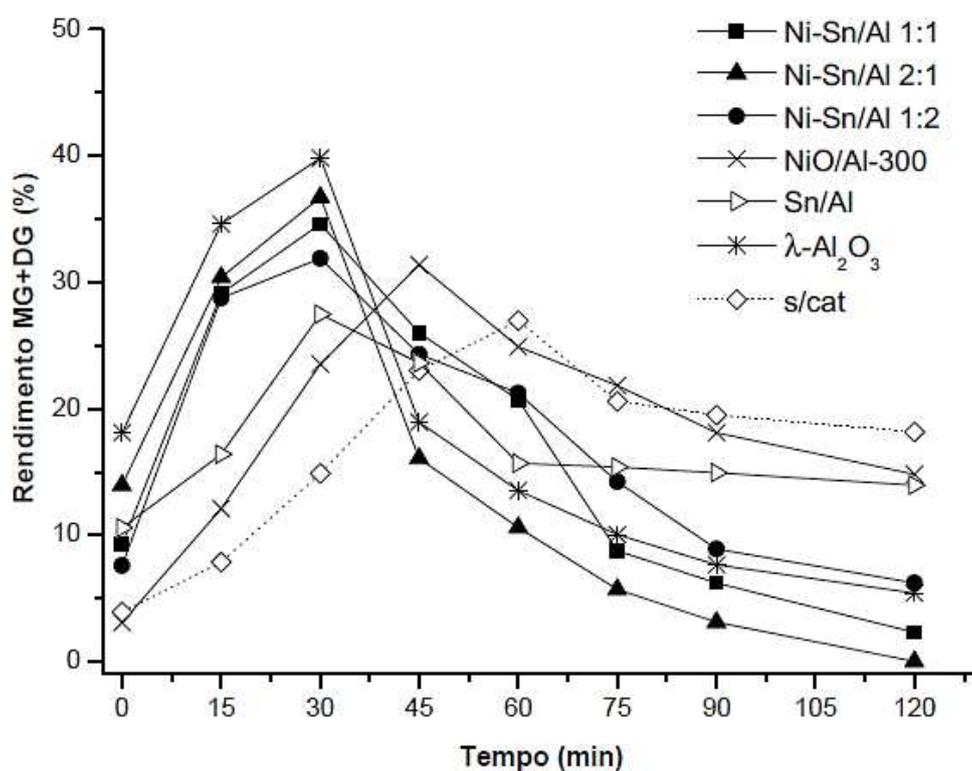


Figura 7 - Rendimento em mono e diacilglicerídeos (MG+DG) nas reações com os catalisadores Ni-Sn/Al-X.

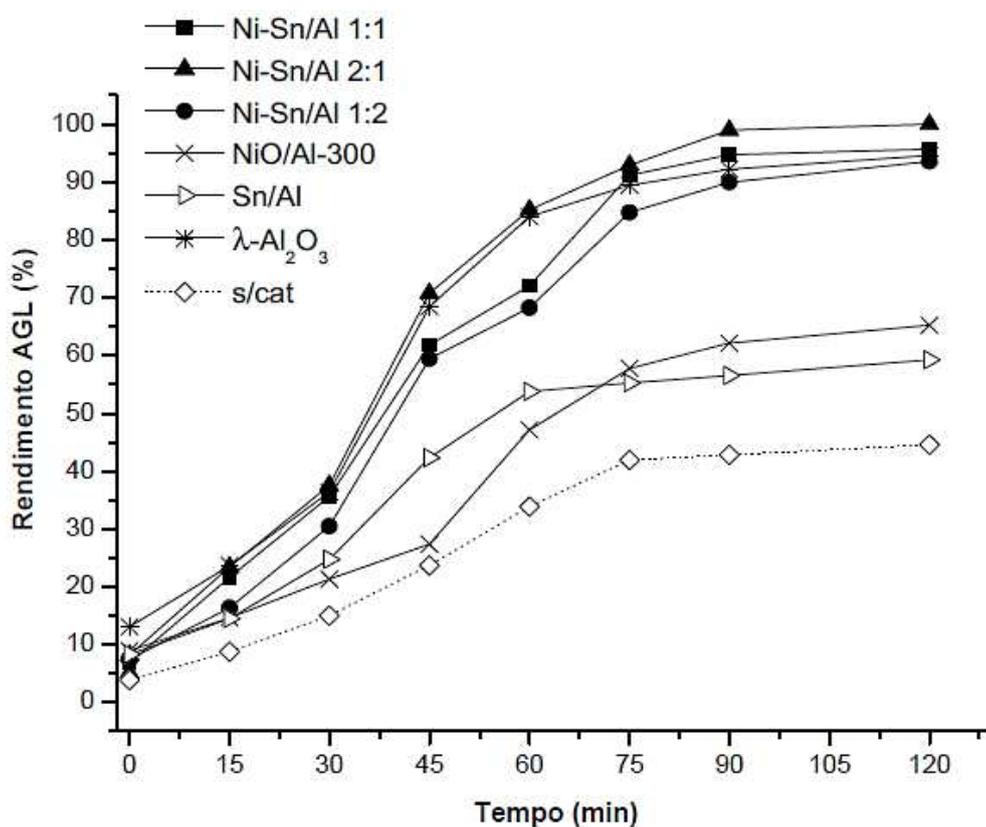


Figura 8 - Rendimento em AGL nas reações com os catalisadores Ni-Sn/Al-X.

A Figura 9 mostra a quantidade (em mols) de glicerol formada e que permanece na fase aquosa. Assim como na reação com o catalisador NiO/Al-X, foi verificado que ocorreu a conversão do glicerol, por reforma líquida, e a subsequente reação, a hidrogenação dos AGL insaturados. Na reação com o catalisador Sn/Al não foi observada a geração de hidrogênio.

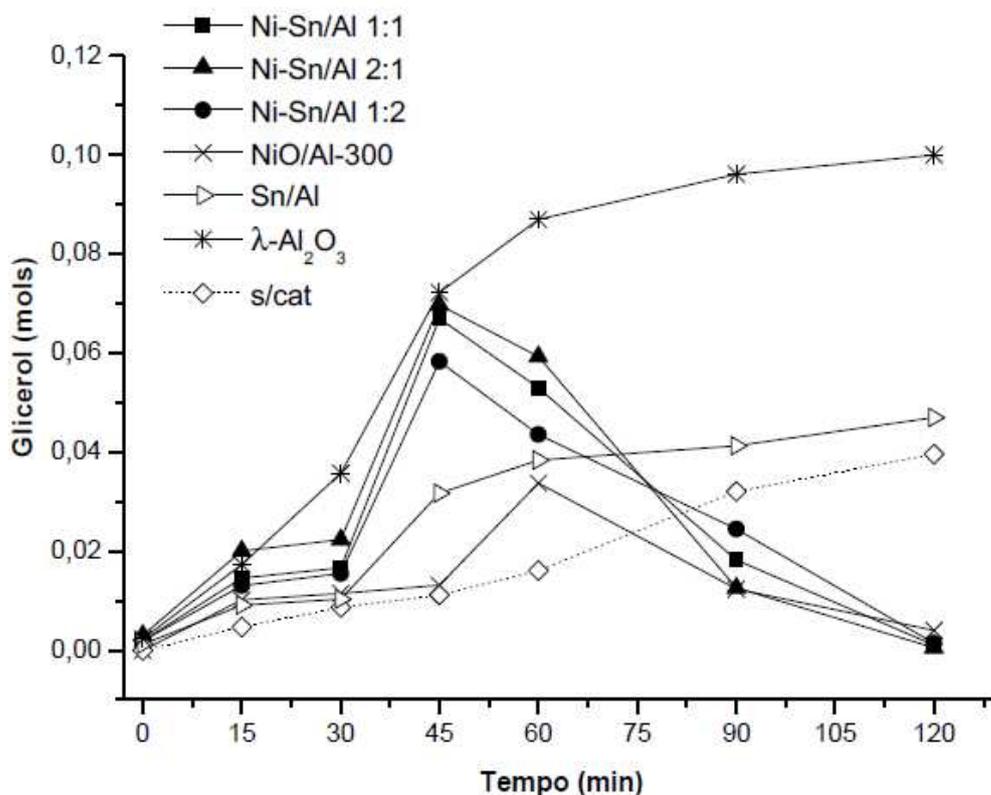


Figura 9 - Mols de glicerol (fase aquosa) nas reações com os catalisadores Ni-Sn/Al-X.

A formação do glicerol foi bastante acelerada ao se utilizar os catalisadores bimetalicos, uma vez que o grau completo de hidrólise foi atingido em um menor tempo de reação. Além disso, a quantidade de glicerol formada foi bastante superior à obtida com o catalisador NiO/Al-300. Aproximadamente todo o glicerol foi convertido ao final das reações com todos os catalisadores, exceto com o catalisador Sn/Al.

Os resultados mostram que a adição do estanho melhorou o desempenho, em relação ao catalisador monometálico, para a geração *in situ* de hidrogênio. O catalisador bimetalico com menor teor de Sn (Ni-Sn 2:1) foi o mais seletivo para a produção de hidrogênio.

Na Tabela 2 é apresentada a seletividade dos produtos. Conforme já mencionado, o ácido linolênico (C18:3) só foi detectável, por cromatografia, nos momentos iniciais da reação.

**Tabela 2 - Seletividade dos produtos (% m/m)**

<b>Catalisador</b>	<b>C 16:0</b>	<b>C 18:0</b>	<b>C 18:1</b>	<b>C 18:2</b>	<b>C 18:3</b>	<b>MG+DG</b>
S 100% <sup>a</sup>	11,92	4,10	23,30	54,30	6,40	-
s/cat (250 °C)	8,23	3,66	19,69	31,63	6,03	29,96
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,19	3,98	23,14	50,55	6,16	5,41
Sn/Al	9,25	3,74	22,82	36,93	6,13	20,55
NiO/Al-300	9,88	30,62	22,69	19,11	-	18,53
Ni-Sn/Al 1:1	11,62	39,18	28,76	18,67	-	2,32
Ni-Sn/Al 2:1	11,70	47,21	17,83	23,73	-	-
Ni-Sn/Al 1:2	11,35	35,67	22,73	24,51	-	6,23

<sup>a</sup> Considerando 100% de conversão em AGL (sem hidrogenação).

A adição do estanho levou a um aumento na seletividade para o ácido esteárico (C18:0) e diminuiu consideravelmente a seletividade em MG+DG, resultando em um produto final com elevado teor de AGL totais. O ácido esteárico foi o produto mais seletivo em todas as reações catalisadas, exceto na reação utilizando o catalisador Sn/Al. No entanto, verificou-se uma grande parcela de ácidos graxos insaturados presentes no produto final. Os resultados sugerem que os catalisadores foram mais seletivos para a conversão do ácido linoleico (C18:2). Um maior tempo de reação pode levar a hidrogenação de todo o ácido linoleico, assim como do ácido oleico (C18:1), aumentando a seletividade em ácido esteárico (C18:0).

A Figura 10 mostra a seletividade para o ácido esteárico (C18:0), ao longo da reação. A seletividade é mais alta no início das reações usando os catalisadores bimetálicos e, aparentemente, tende a aumentar. Como os catalisadores Ni-Sn/Al-X apresentaram boa atividade e estabilidade para a geração *in situ* de hidrogênio, e para a subsequente reação de hidrogenação dos AGL formados, espera-se que um maior tempo de reação, ou uma maior temperatura, possam levar à conversão completa dos MG e DG, assim como dos AGL insaturados.

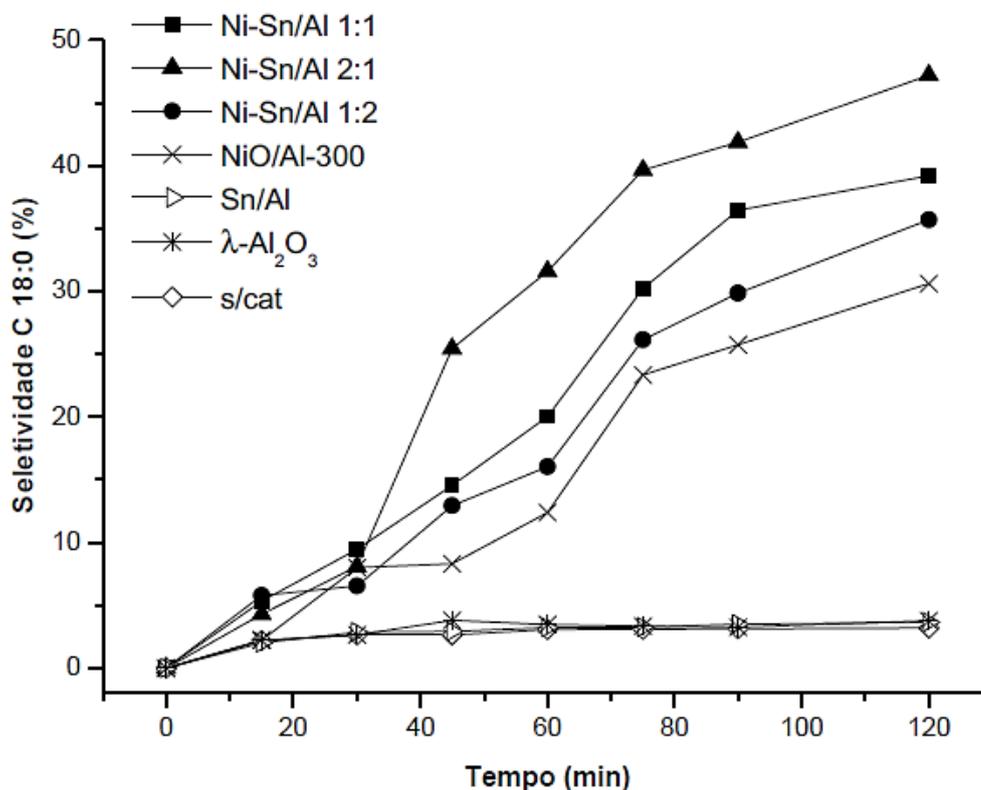


Figura 10 - Seletividade para o ácido esteárico na reações com os catalisadores Ni-Sn/Al-X.

#### 4. CONCLUSÕES

Não foi verificada nenhuma alteração significativa no desempenho dos catalisadores NiO/Al-X para reação de hidrólise, devido à temperatura de calcinação empregada na síntese. A impregnação do NiO à alumina pode ter diminuído a atividade catalítica da mesma, provavelmente devido à alterações em sua área superficial. A calcinação pode ter promovido uma interação entre a fase NiO e o suporte, o que, por sua vez, pode reduzir a disponibilidade do sítio ácido, e, conseqüentemente, o rendimento em AGL.

Foi verificado, nas reações com os catalisadores monometálicos, que ocorreu a geração *in situ* de hidrogênio, assim como a subsequente reação, a hidrogenação dos AGL insaturados, produzidos a partir da hidrólise. A hidrogenação foi evidenciada por um pequeno aumento na seletividade para o ácido esteárico (C 18:0),

acompanhado da diminuição da seletividade para os ácidos insaturados. Os ácidos graxos insaturados são hidrogenados rapidamente, logo após a geração *in situ* de hidrogênio.

A adição de estanho, em todas as razões molares estudadas, aumentou a conversão de TG para quase 100%, além de acelerar consideravelmente a reação de hidrólise. Também melhorou o desempenho, em relação ao catalisador monometálico, para a geração *in situ* de hidrogênio e para a produção de ácido esteárico. Os catalisadores foram mais seletivos para a hidrogenação do ácido linoleico. O catalisador Ni-Sn/Al-2:1 (menor teor de estanho) apresentou o melhor resultado.

## 2. CONCLUSÕES GERAIS

No Capítulo 1 foi demonstrado que, na reação sem catalisador, é possível obter uma conversão de TG foi em torno de 60%, nas condições reacionais estudadas. Realizando a reação a uma temperatura inferior, a conversão diminuiu, evidenciando que a temperatura tem influência direta sobre a reação. Já utilizando o  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador, a conversão de TG foi completa, com alto rendimento em AGL totais.

No Capítulo 2 foi verificado que o aumento da temperatura de calcinação promoveu um aumento na interação entre as fases NiO e  $\lambda$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que levou à diminuição da redutibilidade do catalisador. Para a temperatura de redução do catalisador utilizada, a calcinação a 300 °C foi a que proporcionou melhores resultados em relação às propriedades e atividade do catalisador NiO/ $\lambda$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

No Capítulo 3 foi verificado que a adição do estanho ocasionou uma modificação na interação entre o NiO e a  $\lambda$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, possivelmente devido à interação entre o Ni e o Sn, formando uma liga. Os catalisadores Ni-Sn/Al-X não desativaram durante a reação de reforma líquida do glicerol, em fluxo contínuo. A adição do estanho aumentou o rendimento e a seletividade de hidrogênio.

No Capítulo 4 foi constatado que realmente ocorre a geração *in situ* de hidrogênio na presença de catalisadores metálicos, assim como a subsequente reação, a hidrogenação dos AGL insaturados. A hidrogenação foi evidenciada pelo aumento da seletividade para o ácido esteárico (C18:0), acompanhado da diminuição da seletividade para os ácidos insaturados. A adição de estanho, em todas as razões molares estudadas, acelerou consideravelmente a reação de hidrólise, aumentando o rendimento em AGL. O efeito benéfico, proporcionado pelo estanho, pode ser devido a presença do Sn em sítios defeituosos no Ni, ou pela formação de uma liga do tipo Ni<sub>3</sub>Sn. Assim, como na reação de reforma líquida, um menor teor de Sn, no catalisador, favoreceu a reação.

De uma forma geral, os catalisadores bimetálicos (Ni-Sn/Al-X) apresentaram um bom desempenho. Estes resultados podem ser considerados satisfatórios, pois mostram que é possível a obtenção de produtos de alto valor agregado, utilizando catalisadores de baixo custo. Contudo, alguns parâmetros, como outras condições reacionais e novos tipos de catalisadores (possivelmente bimetálicos), ainda devem ser investigados, para uma melhor otimização do processo.

### 3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE - Associação Brasileira das indústrias de óleos vegetais: Disponível em: <http://www.tecnologiademateriais.com.br/portal/associacao-brasileira-das-industrias-de-oleos-vegetais.html>. Acessado no dia 15/03/2017.

ABREU, A, J. Desenvolvimento e caracterização de catalisadores de níquel suportados em matrizes CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avaliados para as reações de reforma do metano. Tese de doutorado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012. <https://doi.org/10.11606/T.75.2012.tde-24072012-135713>.

ACKELSBERG, O.J. Fat splitting, Journal Am. Oil Chem. Soc. 35, p. 635–640, 1958. <https://doi.org/10.1007/BF02633824>.

ALVES, M, B. Cadmium and tin magnetic nanocatalysts useful for biodiesel production. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 25, n. 12, p. 2304-2313, 2014. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140238>.

ALVES, M, B. Desenvolvimento de sistemas catalíticos para produção de biodiesel a partir de matérias primas com elevados teores de AGL. Dissertação de mestrado, UNB, Brasília, 2011.

AKAD, M. T., Kem, Y., Kozlemenyei, T. O. *Caplus* 14, 23-53, 1960.

BALLINGER, T, H., YATES, J, T. *Langmuir*, 7 (12), pp 3041–3045, 1991. <https://doi.10.1021/la00060a022>.

BAJAJA, A. Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 62, n. 1, p. 9-14, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2009.09.018>.

BARNEBEY H, L. Continuous fat splitting plants using the Colgate–Emery process. J Am Oil Chem Soc., 25:95–9, 1948. <https://doi.org/10.1007/BF02579733>.

BAILEY, A. *Industrial oil and fat products*. New York: Interscience Publishers, 1945.

BENTALEB, F., MARCEAU, E. Influence of the textural properties of porous aluminas on the reducibility of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Microporous and Mesoporous Materials 156, 40–44, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.02.018>.

BLUMENAU, S. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. Mestrado em Engenharia Ambiental, Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade Regional de Blumenau – FURB, p. 18-26, 2004.

BOHON, M, D., METZGER B.A., LINAK W, P., KING C, J., ROBERTS W, L. Glycerol combustion and emissions. Proc Combust Inst., 33:2717–24, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.154>.

BRUICE, P.Y. *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Washington, 2003.

BRAVO, C. A. F., ASSAF, J. M. Supressão da deposição de carbono em catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados à Reforma do Metano com CO<sub>2</sub>: efeito da adição de cério. Actas do: XVII Simpósio Iberoamericano de Catálise, Porto/Portugal. FEUP Edições, v. CD\_ROM. p. 99, 2000.

CÁRDENAS, D, A, V. Produção de biodiesel de óleo de macaúba (Acrocomia aculeata) via hidroesterificação. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

CARVALHO, M. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2008.

CASTRO, H, F., ADRIANO A. MENDES, A, A., SANTOS, J, C. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. Quim. Nova, Vol. 27, No. 1, 146-156, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000100025>.

CHARY, K, V, R., RAO, P, V, R., RAO V, V. Catalytic functionalities of nickel supported on different polymorphs of alumina. Catal Commun, 2004.

CHEMICAL BOOK. Disponível em: <http://www.chemicalbook.com>. Acessado no dia 13/07/2016.

CHEN, J., QING M, A., RUFFORD, T, E., LI, Y., ZHU, Z, A. Influence of calcination temperatures of Feitknecht compound precursor on the structure of Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and the corresponding catalytic activity in methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers. Applied Catalysis A: General 362, p 1–7, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.025>.

CHENARD, G.D.; ALMARALES A.A, PEREZ L; ARANDA D.G.A. Hidroesterificación del aceite de Jatropha Curcas puro y mezclado com aceite Ricino para la producción de biodiesel. In 6º Congresso Brasileiro de plantas Oleaginosas, Óleos y Gorduras e Biodiesel. Montes Claros, 28 de Agosto 2009.

CHUN-HUI, Z., BELTRAMINI, J, N., FANA, Y, X., LU, G, Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. Chem. Soc. Rev., 37, 527–549, 2007.

CHURCH, J, S., CANT, N, W., D.L TRIMM, D, L. Stabilisation of aluminas by rare earth and alkaline earth ions. Applied Catalysis A: General, 101, 105-116, 1993. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)80141-C](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)80141-C).

CHO, S, H., MOON, D, J. Aqueous Phase Reforming of Glycerol over Ni-Based Catalysts for Hydrogen Production. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11, 7311–7314, 2011. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4799>.

CHOI, Y, H; LEE, W, Y. Effect of second metals and Cu content on catalyst performance of Ni–Cu/SiO<sub>2</sub> in the hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethane into vinyl chloride monomer. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 174 (2001) 193–204, 2001.

COENEN, J, W, E. Hydrogenation of edible oils. J. Am. Oil Chem. Soc., v.53, n.6, p.382-389, 1976. <https://doi.org/10.1007/BF02605727>.

CORTRIGHT R, D., DAVDA R, R., DUMESIC J, A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. Nature, 418: 964–967, 2002. <https://doi.org/10.1038/nature01009>.

DAVDA R, R., SHABAKER J, W., HUBER G, W. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. App Catal B-Environ, 56(1–2): 171–18, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.027>.

DAVDA, J.W. SHABAKER, G.W. HUBER, R.D. CORTRIGHT, J.A. DUMESIC, Appl. Catal. B 43, 2002.

DATTA, A. Evidence for Cluster Sites on Catalytic Alumina. Journal of Physical Chemistry, V. 93, p. 7053 – 7054, 1989. <https://doi.org/10.1021/j100357a006>.

DELLANEY, D. Hydrocarbon conversion utilizing a nickel-tungsten-phosphorus catalyst. US patente number: 5277794 A, 1994.

DIECKELMANN, G., HEINZ, H.J. The basics of industrial oleochemistry. A comprehensive survey of selected technologies based on natural oils and fats. 1ra edição. Mulheim/Ruhr, Germany: Peter Pomp. p. 13 –37 e 177 – 180, 1988.

DÍAZ, G.C.; SALAZAR R.P.; OM N.T.; ARANDA D.G.A.; ALMARALES A.A. Hydrolysis Hydrogenation of soybean oil and tallow. Natural Science, Vol.3, No.7, p. 530-534, 2011. <https://doi.org/10.4236/ns.2011.37074>.

DÍAZ, G, C. Hidrólise e Hidrogenação simultânea (óleo de soja e de sebo bovino) - efeito do metal suportado. Tese de Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

DÍAZ, G, C., TAPANES, N, D, L., CÂMARA, L, D, T., ARANDA, D, A, G. Glycerol conversion in the experimental study of catalytic hydrolysis of triglycerides for fatty acids production using Ni or Pd on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SiO<sub>2</sub>. Renewable Energy, v 64, p 113-122, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.11.006>.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Tecnologias de produção de soja, região central do Brasil: a importância da soja. Londrina, 2004.

FAIRBANKS, M. Revista Química e Derivados. Editora QD. Disponível em: <http://www.quimica.com.br/revista/qd419/graxo1.htm>. Acessado em: 20/5/2016.

FREGOLENTE, P, B, L., PINTO, G, M, F., MACIEL, M, R, W., FILHO, R, M., BATISTELLA, C, B. Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular. Quim. Nova, Vol. 32, No. 6, 1539-1543, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600034>.

FRÈ, N, C, D. Obtenção de Ácidos Graxos a Partir da Acidulação de Borra de Neutralização de Óleo de Soja. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

FRÉ, N. C., RECH, R., MARCÍLIO, N. R. Otimização do processo de obtenção de ácidos graxos a partir da borra do refinamento do óleo de soja, subproduto das indústrias de refino de óleo e biodiesel. Revista Liberato, v 14, n. 22, p 113-238, 2013.

GARBARINO, G., SERENA CAMPODONICO, S., PEREZ, A. R., CARNASCIALI, M. M., BUSCA, N. Spectroscopic characterization of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic materials for the steam reforming of renewables. Applied Catalysis A: General 452, p.163– 173, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.039>.

GERVAJIO, C. G. Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil. In Bailey's Industrial Oil and Fat Products. New York, pp 1-56, 2005.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química. Química Nova, 30 (5), p.1369-1373, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500053>.

HARTMAN, L. Kinetic of Twitchell process. Nature, 1951. <https://doi.org/10.1038/167199a0>.

HARALDSSON, G.G. The applications of lipases for modification of fats and oils, including marine oils. Marine Lipids Biotechnology, cap. 7, p. 337 – 352, 1991.

HEIZIR, F. C.; ADRIANO A, M.; JÚLIO C, S. Modificação de óleos e gorduras por Biotransformação. Quim. Nova, Vol. 27, No. 1, p. 146-156, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000100025>.

HITZLER, M. G.; Poliakoff, M., Chem. Commun. p.1667, 1998.

HOUGEN, O. A; WATSON, K. M. Chemical Process Principles Part three Kinetics and catalysis. New York: John Wiley, 1959.

HOLLAK, S. A. W; ARIËNS, M. A., JONG, K. P. 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>.

HUBER G, W; SHABAKER J, W; DUMESIC J, A. Raney. Ni-Sn Catalyst for H<sub>2</sub> Production from Biomass-Derived Hydrocarbons. Science, 300 (5628): 2075–2077, 2003. <https://doi.org/10.1126/science.1085597>.

ITTNER M, H. Hydrolysis of fats and oils. US patent application number: 2139589, 1936.

INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA. Joint Commite on Powder Diffraction Standars (JCPDS). Pensilvânia: JCPDS, 1994.

IRIONDO, V. L., BARIO, J. F., CAMBRA, P. L., ARIAS, M. B., GUEMEZ, R. M., NAVARRO, M. C., SANCHEZ-SANCHEZ, J. L. G. Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by Mg, Zr, Ce or La. Top. Catal 49, 46–58, 2008. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9060-9>.

JUAN-JUAN, M. C., ROMÁN-MARTÍNEZ, M. J., GÓMEZ, I. Catalytic activity and characterization of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methane reforming. Applied Catalysis A: General 264, p 169–174, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.040>.

JINXIANG L., LIXIN Y., SHIUYING G., LIJUAN H., RENYUAM T., DONGBAI L. Characterization of supported ruthenium catalysts by thermal analysis. Thermochemical Acta. n. 123 p. 121, 1988.

KING, J. W., HOLLIDAY, R. L., LIST, G. R. Hydrolysis of Soybean Oil in a Subcritical Water Flow Reactor. Green Chem. 1, 261–264, 1999. <https://doi.org/10.1039/a908861>.

KIS, E., NEDUCIN, R., LOMIC, G., BOSKOVIC, G., OBADOVIC, D.Z., KIURSKI, J., PUTANOV, P. Structural and textural properties of the NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Polyhedron. v.17. n.1. p. 27-34, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(97\)00263-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(97)00263-5).

KIM, J. H., SUH, S. J., PARK, T. J., KIM, K. L. Effect of metal particle size on coking during CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni-alumina aerogel catalysts. Appl. Catal. A. 197, 191–200, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00487-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00487-1).

KREUTZER, U. R. Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils. J. Amer. Oil Chem. Soc., 61 (2), 343–348, 1984. <https://doi.org/10.1007/BF02678792>.

LASCARAY, L. Mechanism of fat splitting. Eng. Chem. v 47, p 486-489, 1949. <https://doi.org/10.1021/ie50472a025>.

LASCARAY, L. Industrial fat splitting. J. Am. Oil Chem. 29, p 362-366, 1952. <https://doi.org/10.1007/BF02631459>.

LEE, J. C., KIM, B. S., LEE, H. S., YOO, J. M. Leaching of Nydrodesulphurization spent catalyst wuith ammonium sulfate. Journal of Chem Eng of Japan, v 37, n 9, p 1129-1134, 2004. <https://doi.org/10.1252/jcej.37.1129>.

LEHNERT, K., CLAUS, P. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. Catalysis Communications, 9(15):2543-2546, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.07.002>.

LI, C., CHEN, Y. W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. Thermochemical Acta 256, p 457-465, 1994. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02177-P](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02177-P).

LISBOA, J. S., SANTOS, C. R. M. D., PASSOS, F. B., NORONHA, F. B. Influence of additin of promoters to steam reforming catalysts. Catalysis Today, v. 101, p. 15-21, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.005>.

LOWELL, S., SHIELDS, J. Powder surface area and porosity. New York: JohnWiley & Sons, p. 462, 1979.

LUO N, FU X, CAO F, XIAO T, EDWARDS P, P. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst–effect of catalyst composition and reaction conditions. Fuel: 87, p. 3483–9, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.021>.

- MACHADO, S. A. Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba pela rota etílica. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.
- MANFRO, R. L., RIBEIRO, N. F. P., SOUZA, M. M. V. Production of hydrogen from steam reforming of glycerol using nickel catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. Catalysis for sustainable energy. 201, p 60–70, 2013.
- MALONCY, L. M.; ASSAF. in Anais do 9º Congresso Brasileiro de Catálise, Águas de Lindóia, 1997.
- MARIA, B.F.; GABRIELA, M.T.; GUILLERMO H.C.; DANIEL, E.D. Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst. Journal of food engineering, 2007.
- MARKLEY, K.S. Fatty acids: Their chemistry, properties, production, and uses. 2º edição. New York: Interscience Publishers, p. 714, 1960.
- MENG, Y., WANG, G., ZHOU, Z., LI, Y., LIANG, X., CHEN, J., LI, Y., LI, J. Two step synthesis of fatty acid ethyl ester from soybean oil catalyzed by Yarrowia lipolytica lipase. Biotechnology for Biofuels, v 4, p. 1-9, 2011. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-4-6>.
- MIAO, C., MARIN-FLORES, O. M., DAVIDSON, S. D., LI, T., DONG, T., GARCIA-PÉREZ, M., CHEN, S. Hydrothermal catalytic deoxygenation of palmitic acid over nickel catalyst. Fuel 166, p 302–308, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.120>.
- MILLS, V., MCCLAIN, H. K. Fat Hydrolysis. Znd. Eng. Chem, p 47, 1949.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Assessoria de Gestão Estratégica. Projeções do agronegócio, mundial e Brasil. Brasília, 1993.
- MINAMI, E; SAKA, S. Kinetics of hydrolisis and methyl esterifications for biodiesel productions in two-step supercritical methanol process. Fuel. V. 85. p. 2479 - 2483, 2006.
- MORENO, E. L., RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. Química Nova, Vol. 32, Número 2, 2009.
- MORETTO, E., FETT, R. Tecnologia de óleos de gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo, Varela, V.150, 1998.
- MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 639-648, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300008>.
- NASSOS, E. E., SVENSSON, M. E., BOUTONNET, S. G. The influence of Ni load and support material on catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia in gasified biomass. Appl. Catal. B: 74, 92–102, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.01.015>.
- NGAOSUWAN, K., LOTERO, E., SUWANNAKARN, K., GOODWIN J. R., PRASERTHDAM, P. Hydrolysis of Triglycerides Using Solid Acid Catalysts. Ind. Eng. Chem, 48, 4757, 2009.

NGAOSUWAN, K., LOTERO, E., SUWANNAKARN, K., GOODWIN J, R., PRASERTHDAM, P. Reaction kinetics and mechanisms for hydrolysis and transesterification of triglycerides on Tungstated Zirconia. Top Catal 53:783–794, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9464-1>.

NORONHA, F. B. The promoting effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition to Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyts on propane oxidation. Catalysis Today, 57, p. 275-282, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00337-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00337-5).

NICHIO, N, N., CASELLA, M, L., SANTORI, G, F., PONZI, E, N., FERRETTI, O, A. Stability promotion of Ni/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyts by tin added via surface organometallic chemistry on metals application in methane reforming processes. Catalysis Today 62, 231–240, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00424-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00424-7).

PARIZOTO, N, V., LIBERATORI, J, W, C., MARQUES, C, M, P., BUENO, J, M, C. Catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes teores metálicos: influência do tamanho de partículas nas propriedades catalíticas. XX Sicut – Simpósio Ibero Americano de Catálise, 2006.

PATCAS, F., PATCAS, F, C. Reaction pathways and kinetics of the gas-phase oxidation of cyclohexane on NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Catal. Today 117, p 253–258, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.052>.

PATIL, T, A., BUTALA, D, N., RAGHUNATHAN, T, S., SHANKAR, H, S. Thermal Hydrolysis of Vegetable Oils and Fats - Reaction-Kinetics. Ind. Eng. Chem, v 27, p 727–735, 1988. <https://doi.org/10.1021/ie00077a001>.

PATIL, T, A., BUTALA, D, N., RAGHUNATHAN, T, S., SHANKAR, H, S. Thermal Hydrolysis of Vegetable Oils and Fats - Hydrolysis in Continuous Stirred Tank Reactor. Ind. Eng. Chem, v 27, p 735–739, 1988. <https://doi.org/10.1021/ie00077a002>.

PINHO, D, M, M., SUAREZ, P, A, Z. A. Hidrogenação de Óleos e Gorduras e suas Aplicações Industriais. Rev. Virtual Quim.5 (1), p 47-62, 2013.

PINTO, J, S., LANCAS, F, M. Hydrolysis of corn oil using subcritical water. J Brazil Chem Soc, 17:85–9, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000100013>.

RAMALHO, H, F., SUAREZ, P, A, Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. Rev. Virtual Quim, 5 (1), 2-15, 2013.

RITTNER, H. Tecnologia das matérias graxas: derivados óleoquímicos. São Paulo: Livraria Triângulo Editora, v.3, 2002.

RICHARDSON, J, T., LEI, B, T., TURK, K., TWIGG, M, V. Reduction of model steam reforming catalyts: NiO/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Appl. Catal.110, p 217, 1994. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80198-3](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80198-3).

ROCHA, L, L, L., RAMOS, A, L, D., FILHO, N, R, A., FURTADO, N. C., TAFT, C.A., ARANDA, D. A. G. Production of biodiesel by a two-step niobium oxide catalyzed hydrolysis and esterification. Letters in Organic Chemistry, v.7, p. 571-578, 2010. <https://doi.org/10.2174/157017810793362343>.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalytic steam reform. Catalysis, Science and Technology, 5, p 1-117, 1984.

RYNKOWSKI, J., JOLANTA, R., GRZECHOWIAK, A., WERESZCZAKO ZIELINSKA, I., MARIA ZIÓŁEK, M. Hydrodesulphurisation catalysts supported on alumina-titania. Applied Catalysis A: General 250, 95–103, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00237-0).

SABARENSE C, P. Avaliação dos efeitos dos ácidos graxos trans sobre o perfil dos lipídios teciduais de ratos que consumiram diferentes teores de ácidos graxos essenciais. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos), Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, 2003.

SANTOS, L. K., CALERA, G. C., TAGIAROLLI, J. C. Estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade. Revista Principia, v 28, João Pessoa, 2015.

SATYARTHI, J. K., SRINIVAS, D., RATNASAMY, P. Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts. Apl. Catalysis A: General, v. 391, n. 1-2, p. 427-435, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.047>.

SATTERFIELD, N. C. Heterogeneous in catalysis in practice. McGraw Hill, p. 286-289, 1980.

SCHEFFER, B., MOLHOEK, P., MOULIJN J, A. Temperature-programmed reduction of NiOWO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulphurization catalysts. Appl. Catal. 46, p.11, 1989. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81391-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81391-3).

SEIDL, P., LAGO, R, C, A. Química verde no Brasil: 2010-2030. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

SHREVE, R. N., BRINK, J, A. Chemical Process Industries. Ed. McGraw-Hill: New York, 1997.

SHABAKER J, W., HUBER, G, W., DUMESIC J, A. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. J Catal, 222:180–191, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.10.022>.

SILVA, C., WESCHENFELDER, T, A., ROVANI, S., CORAZZA, F, C., CORAZZA, M, L., DARIVA, C., OLIVEIRA, J, V. Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 46(16), p. 5304–5309, 2009. <https://doi.org/10.1021/ie070310r>.

SMEDS, S., SALMI A, A, T., LINDFORS B, L, P., KRAUS, O. Chemisorption and TPD studies of hydrogen on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Applied Catalysis A: General v.144, p.177-194, 1996. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00103-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00103-2).

SOLED, S. The  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> viewed as a defect oxihydroxide. Journal of Catalysis 81, 252, 1983. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90163-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90163-X).

SONNTAG, N, O, V. Glycerolysis of fats and methyl esters-status, review and critique. J. Am. Chem.Soc., 59,795, 1982. <https://doi.org/10.1007/BF02634442>.

SOUSA, J, S., CAVALCANTI-OLIVEIRA, E, A., ARANDA B, D, A, G., FREIRE, D, M, G. Application of lipase from the physic nut (*Jatropha curcas* L.) to a new hybrid (enzyme/chemical) hydro esterification process for biodiesel production. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 65, 133–137, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2010.01.003>.

STURZENEGGER, A., STURM, H. Hydrolysis of fat at high temperature. Eng. Chem. 43 (2), p 510-515, 1951. <https://doi.org/10.1021/ie50494a054>.

SUN, J., QIU, X, P., WU, F., ZHU, W, T. H<sub>2</sub> from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for fuel-cell application. International Journal of Hydrogen Energy 30, 437-445, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.11.005>.

SUTTON W, J, L., MOORE H, E. Catalysis of fat hydrolysis by an acid regenerated cation exchange resin. J Am Oil Chem Soc, 11:449 e51, 1953.

SUZUKI, T., MORIKAWA, A., SUDA, A., SOBUKAWA, H., SUGIURA, M., KANAZAWA, T., SUZUKI, J., TAKADA T. Alumina-ceria-zirconia composite oxide for three-way catalyst. R&D Review of Toyota CRDL; 37, 28–33, 2002.

STOYANOVA, P, M., KONOVA, P., NIKOLOV, A., NAYDENOV, S, T., CHRISTOSKOVA, D., MEHANDJIEV, D. Alumina-supported nickel oxide for ozone decomposition and catalytic ozonation of CO and VOCs. Chem. eng. j. 122 (2006) 41–46, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.05.018>.

TING, W, J., HUANG, C, M., GIRIGHAR, N., WU, W, T. An enzymatic/acid-catalyzed hybrid process for biodiesel production from soybean oil. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, v. 39, n. 3, p. 203-210, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jcice.2008.01.004>.

TRIMM, D, L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. Catalysis Today 49, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00401-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00401-5).

TORRALES, R. P. Modelo experimental para a reação de lipólise com lipase pancreática. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande, p. 121, 1998.

TWITCHELL, E. Twitchell Process of Decomposing Fats or Oils into Fatty Acids and Glycerin. Thereof. U.S. Patent 601,603, 1898.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE, FOREIGN AGRICULTURE SERVICE. Oil seeds: world market and trade. Washington: USDA, 2008.

VALENTINI, A. Estudo microestrutural do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - efeito da adição de CeO<sub>2</sub> na reforma do metano com dióxido de carbono. Química Nova, v.26, n.5, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000500005>.

VALIENTE, A., MEDRANOY, J.A., OLIVAZ, M. Bioenergy II: hydrogen production by aqueous-phase reforming. Int J Chem Reactor Eng, 2010. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1924>.

VASCONCELOS, N. Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbio. Dissertação de mestrado - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2006.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Fuel Processing Technology 90, 770, 2009.

ZHU, S, H., OULD-CHIKH, D., ANJUM, M, H., SUN, G., BIAUSQUE, G., BASSET, J, M. Nb effect in the nickel oxide-catalyzed low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane. J. catal.285, p 292–303, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.005>.

ZIELINSKI, J. Morphology of nickel/alumina catalysts. Journal of Catalysis, v. 76, p 157-161, 1982.

WANG, A, W, C., THAPALIYA, N., CAMPOS, A., STIKELEATHER, L, F., ROBERTS, W. Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and thermo-catalytic decarboxylation. Fuel 95, p. 622–629, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.041>

WANG, S, Z., TATSUMI, I. Improvement of the performance of fuel cells anodes with Sn<sup>3+</sup> doped CeO<sub>2</sub>. Acta Phys.-Chim. Sin. V.19, p. 9, 2003.

WARD O, P., SINGH, A. Omega-3/6 fatty acids: alternative sources of production. Process Biochem 40: p. 3627–3652, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.020>.

WAWRZETZ, A. Aqueous Phase Reforming of Glycerol over Supported Catalysts. Tese de doutorado - Universidade Técnica de Munique, 2008.

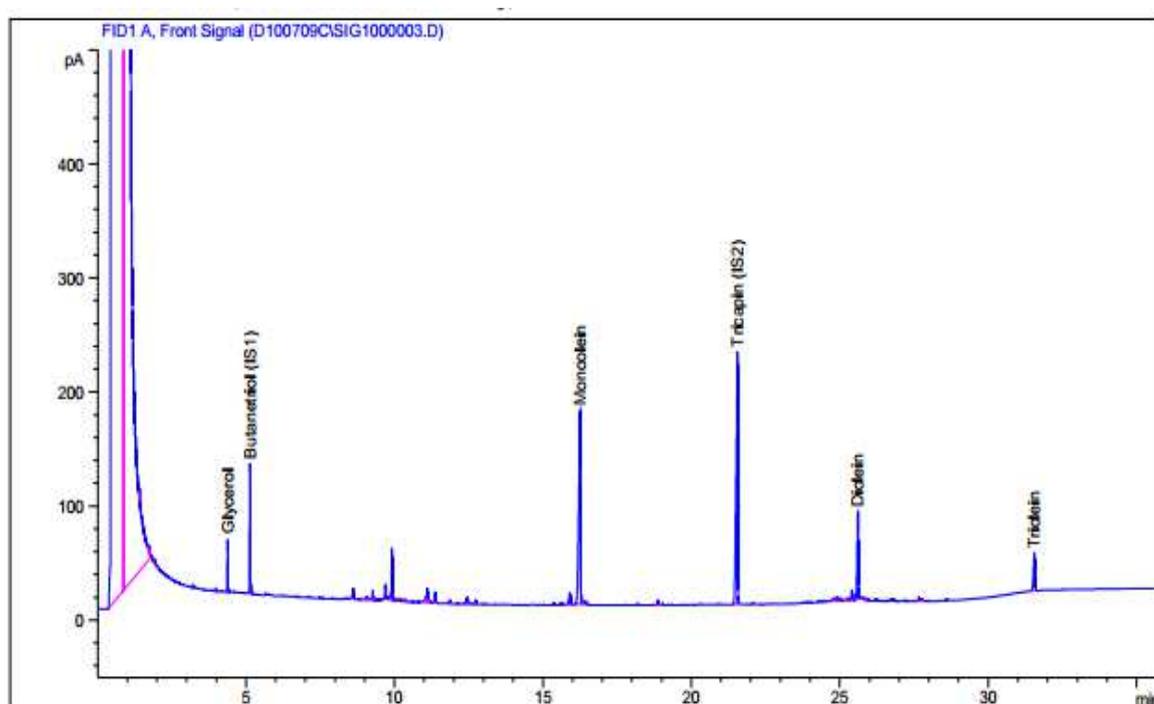
WEN, G., XU, Y., MA, H. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. Int. Journal Hydrogen Energy. 33 (22), 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.072>.

## ANEXO 1 - Análise cromatográfica de glicerídeos

### 1.1 Condições cromatográficas (Metodologia EN 14105):

<b>Injetor</b>	
Temperatura	390 °C
<b>Programação de Temperatura da Coluna</b>	
Temperatura inicial	50 °C (1 min)
Taxa 1	15 °C/min até 190 °C
Taxa 2	7 °C/min até 230 °C
Taxa 3	30 °C/min até 390 °C (10 min)
<b>Detector (FID)</b>	
Temperatura	390 °C

### 1.2 Cromatograma da análise de padrões de glicerídeos:

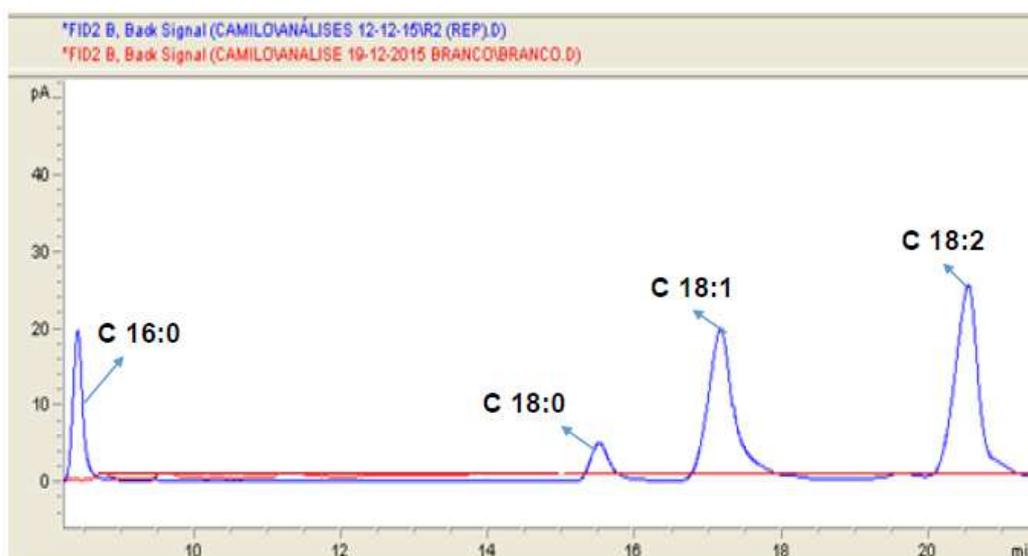


## ANEXO 2 - Análise cromatográfica de ácidos graxos livres

2.1 Condições cromatográficas (Metodologia EN 14103):

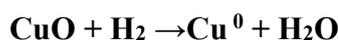
<b>Injetor</b>	
Temperatura	250 °C
<b>Programação de Temperatura da Coluna</b>	
Temperatura	225 °C (20 min)
<b>Detector (FID)</b>	
Temperatura	250 °C

2.2 Cromatograma da análise de padrões de ácidos graxos livres:

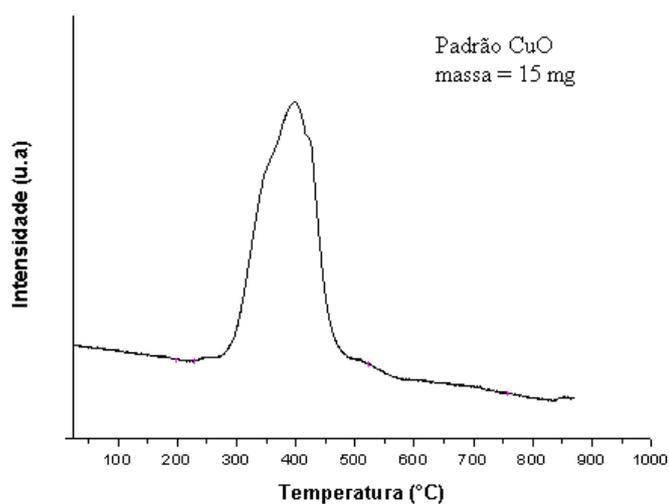


### ANEXO 3 - Cálculo da análise de RTP

Para a determinação do consumo de H<sub>2</sub>, foi utilizado o padrão de CuO, conforme apresentado por Abreu (2012). Através da reação a seguir, observa-se que é necessário um mol de H<sub>2</sub> para promover a redução de um mol de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup>.



A Figura abaixo mostra o perfil de RTP obtido para o CuO. Observa-se um consumo de H<sub>2</sub> entre 300-465 °C, com máximo em 360 °C.



#### Perfil de TPR do padrão CuO utilizado para cálculo do consumo de H<sub>2</sub>

Como a reação é 1 mol CuO: 1 Mol de H<sub>2</sub>, sabendo que a massa molar do óxido de cobre é 79,75 g/mol e que a massa de CuO utilizada foi 0,015 g, determina-se a quantidade de mols de H<sub>2</sub> (n H<sub>2</sub>) necessária para reduzir a amostra.

$$n \text{ CuO} = n \text{ H}_2 = \frac{0,015}{79,5} = 1,886 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Para uma massa de 0,015 g de CuO, têm-se  $1,886 \times 10^{-4}$  mols de CuO e, de acordo com a estequiometria da reação,  $1,886 \times 10^{-4}$  mols de H<sub>2</sub> consumidos. Com esses dados e utilizando a área total encontrada para cada catalisador, calcula-se a quantidade real de H<sub>2</sub> consumido (em mols) através da Equação a seguir:

$$N_{H_2} = \frac{A \times n}{A_p}$$

Onde:

- N<sub>H<sub>2</sub></sub> é a quantidade real de H<sub>2</sub>, em mol, consumido para redução;
- A é a área total obtida na análise da amostra;
- n é a quantidade de H<sub>2</sub> consumido na redução do CuO ( $n = 1,886 \times 10^{-4}$  mol);
- A<sub>p</sub> é a área total obtida na redução do CuO.

Com a massa de catalisador utilizada na análise ( $m = 0,10$  g) e a massa molar, é possível obter a quantidade teórica de H<sub>2</sub> consumido, através da Equação a seguir.

$$N_T = n_{\text{óxido}} \times n_{H_2 \text{ reação}}$$

N<sub>T</sub> = número de mols teórico consumido na redução

n<sub>óxido</sub> = massa de óxido utilizada dividida pela massa molar do mesmo

n<sub>H<sub>2</sub> reação</sub> = número de mols de H<sub>2</sub> estequiométricos na reação

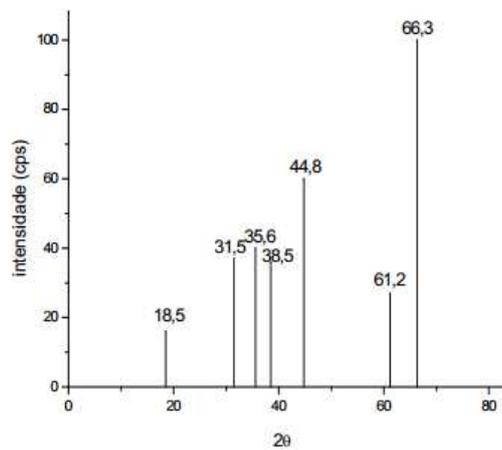
Como o teor (% m/m) de Ni e Sn varia, a quantidade teórica de H<sub>2</sub> consumido é diferente para cada catalisador, conforme apresentado na Tabela a seguir.

O grau de redutibilidade, ou razão [H<sub>2</sub>/Metal], é obtido pela razão entre a quantidade real de H<sub>2</sub> consumido e a quantidade teórica, conforme mostra a Equação abaixo:

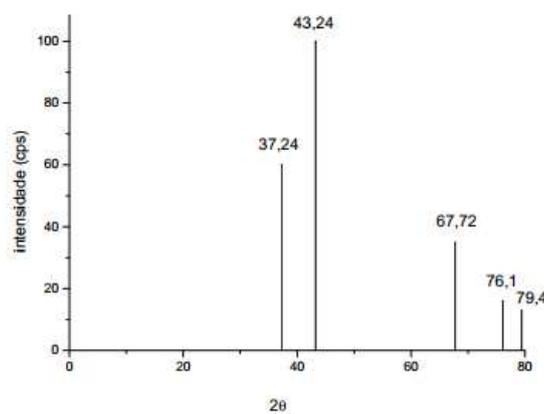
$$\text{Redutibilidade} \left[ \frac{H_2}{\text{metal}} \right] = \frac{n_{H_2 \text{ real}}}{n_{H_2 \text{ teórico}}} * 100$$

Metal = Ni+ Sn

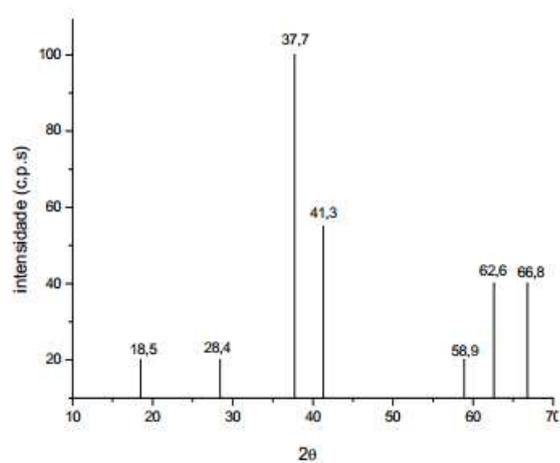
## ANEXO 4 - Padrões de DRX



Padrão JCPDS para  $\text{Al}_2\text{O}_3$



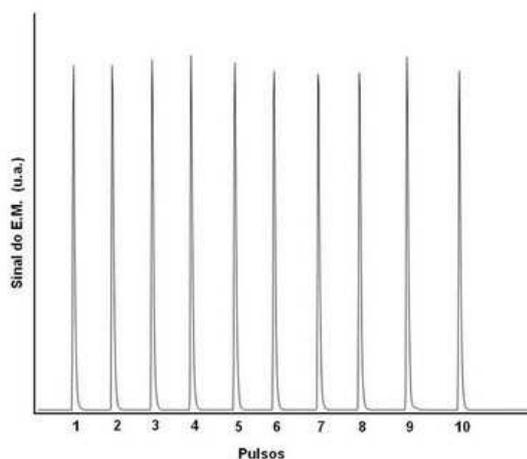
Padrão JCPDS para  $\text{NiO}$



Padrão JCPDS para  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

## ANEXO 5 - Cálculos da análise de DTP-H<sub>2</sub>

1. Calcular a área de cada um dos pulsos (Figura) e obter a média dessas áreas.



2. Calcular a área de desorção através da integração do pico.
3. Com a massa de catalisador que foi utilizada ( $m=0,300$  g) e o valor do volume do loop do equipamento, obter a quantidade, em  $\mu$  moles, de H<sub>2</sub> no loop, através da equação de gás ideal:

$$PV = nRT$$

$$P = 700 \text{ mmHg}$$

$$V (\text{loop}) = 1,1103 \text{ mL } (1,11 \times 10^{-3} \text{ L})$$

$$R = 62,36 \text{ L} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$n \text{ H}_2 = 4,181 \text{ e-}05 \text{ mol} = \mathbf{41,81 \mu \text{ mol}}$$

6. Por fim, calcular a quantidade de H<sub>2</sub> que foi desorvido (em  $\mu\text{mol/g}$  catalisador), pela Equação:

$$Q = \frac{(\mu\text{moles loop H}_2) \times (\text{Área de H}_2 \text{ da análise})}{\frac{\text{Média da área de calibração}}{\text{massa do catalisador (g)}}}$$