



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



**ESTUDO DA HIDRÓLISE CATALÍTICA DO ÓLEO DE  
SOJA EM REATOR DE LEITO FIXO**

**OCINERIA FIDEL DE OLIVERA**

Uberlândia-MG

2020



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



**ESTUDO DA HIDRÓLISE CATALÍTICA DO ÓLEO DE SOJA EM REATOR  
DE LEITO FIXO**

Ocineria Fidel de Oliveira

Orientador: Prof. Dr Ricardo Reis Soares

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia-MG

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

O48 2020	<p>Oliveira, Ocineria Fidel de, 1989- Estudo da hidrólise catalítica do óleo de soja em reator de leito fixo [recurso eletrônico] / Ocineria Fidel de Oliveira. - 2020.</p> <p>Orientador: Ricardo Reis Soares. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: <a href="http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.763">http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.763</a> Inclui bibliografia.</p> <p>1. Engenharia química. I. Soares, Ricardo Reis, 1965-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>
-------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 22/2020, PPGEQ				
Data:	24 de novembro 2020	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:00
Matrícula do Discente:	11812EQU013				
Nome do Discente:	Ocineria Fidel de Oliveira				
Título do Trabalho:	Estudo da hidrólise catalítica do óleo de soja em reator de leito fixo				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Termodinâmica, Cinética Química e Reatores				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de processo catalítico para a conversão do glicerol e/ou sorbitol a combustíveis e insumos químicos.				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Doutores: Vinicius Rossa - IQ/UFF; Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende - PNP/UFVJM/UFU; Prof. Dr. Rubens Gedraite - PPGEQ/UFU e Ricardo Reis Soares - PPGEQ/UFU, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Ricardo Reis Soares apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

**Aprovada.**

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Reis Soares, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/11/2020, às 15:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende, Usuário Externo**, em 24/11/2020, às 15:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Vinicius Rossa, Usuário Externo**, em 24/11/2020, às



15:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Rubens Gedraite, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/11/2020, às 15:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2404176** e o código CRC **1F7AA5BD**.

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças para vencer os mais diferentes desafios.

Agradeço aos meus pais, Rosa e Luiz Henrique, pelo suporte e apoio incondicional.

A minha tia Helena por me acolher durante essa etapa.

Aos meus amigos do mestrado por terem feito parte dessa jornada e tornando-a mais leve.

Aos amigos do laboratório, especialmente a Nina e a Izabela pela amizade e toda a disponibilidade em ajudar.

Aos alunos de iniciação científica, Keven e Vitor por dividirem comigo as vitórias e as dificuldades.

Agradeço aos meus amigos de Uberlândia pelo apoio diário.

A Débora, Eduarda, Juliana, Leonardo, Laiane, Lorena e Victor, que mesmo distantes, sempre me incentivaram e me deram força.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo pela oportunidade. Ao Vinicius Rossa por toda ajuda prestada.

Agradeço a CNPq pelo apoio financeiro a pesquisa e concessão da bolsa.

Ao Laboratório LABPEMOL (Laboratório de Peneiras Moleculares) pelas análises de Difração de Raios X.

A todos, muito obrigada!

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

Martin Luther King

## SUMÁRIO

Sumário	iii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	vii
Lista de Símbolos	ix
RESUMO	x
1. Introdução	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Oleoquímica	17
2.2 Óleo de soja	19
2.3 Triglicerídeos	21
2.4 Monoglicerídeos	22
2.5 Diglicerídeos	23
2.6 Ácidos graxos livres	24
2.7 Glicerol	25
2.8 Combustíveis renováveis	26
• Diesel verde	27
2.9 Reatores químicos	28
2.10 Catálise	30
2.11 Catalisadores	32
• Óxido de Alumínio	34
2.12 Preparação dos catalisadores	36
2.13 Caracterização dos catalisadores	38
2.13.1 Fisissorção	38
2.13.2 Difração de raio-X (DRX)	40
2.14 Hidrólise de Triglicerídeos	41
2.15 Cinética da reação de hidrólise	45
3. Materiais e Métodos	46
3.1 Preparação de Catalisadores	46
3.2 Caracterização dos catalisadores	46
3.2.1 Análise Textural	46
3.2.2 Difração de raio-X (DRX)	47
3.3 Reação de hidrólise	47



3.3.1 Equipamentos	47
3.3.2 Reação	50
3.4 Procedimentos analíticos	51
• Análises da fase oleosa	51
3.5 Estudo da influência do WHSV	53
3.6 Determinação de Parâmetros cinéticos	53
Resultados e Discussões	56
4.1 Caracterização do catalisador $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56
4.1.1 Fisissorção de N <sub>2</sub>	56
4.1.2 Difração de raio X (DRX)	58
4.2 Testes Catalíticos	60
4.3 Determinação dos parâmetros cinéticos	62
5.CONCLUSÕES	64
6. Sugestões para trabalhos futuros	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema básico da oleoquímica .....	18
Figura 2: Estrutura dos Triglicerídeos.....	21
Figura 3: Estrutura geral dos ácidos graxos.....	24
Figura 4: Diferentes aplicações do glicerol .....	26
Figura 5: Etapas de uma reação catalítica. (DOMINGUES, 2014).....	31
Figura 6: Representação esquemática do efeito do catalisador na energia de ativação .	33
Figura 7: Transformação de fase de hidróxido de alumínio .....	35
Figura 8: Hidrólise de triglicerídeos .....	41
Figura 9: Linha do tempo de alguns estudos de hidrólise de triglicerídeos. ....	44
Figura 10: Esquema de associação de catalisadores no reator PBR.....	48
Figura 11 : Imagem da unidade de hidrólise do óleo de soja. ....	48
Figura 12: Fluxograma de processo de hidrólise.....	49
Figura 13: Amostra após passar pelo reator .....	50
Figura 14: Curva de calibração dos triglicerídeos .....	52
Figura 15: Difratoograma Alumina e Boemita.....	58
Figura 16: Difratoograma da Alumina gerado no Crystallographica Search-Match.....	59
Figura 17:Difratoograma da Boemita gerado no Crystallographica Search-Match .....	59
Figura 18: Difratoograma da Alumina e Boemita de Adamowska e Costa (2015).....	60
Figura 19: Conversão de triglicerídeos em função do tempo de reação para cada WHSV explorado. ....	61
Figura 20: Variação do $\ln(k_1)$ em função do inverso da temperatura.....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porcentagem mássica de TG e DG em diferentes óleos comestíveis .....	20
Tabela 2: Composição de ácidos graxos presentes no óleo de soja.....	25
Tabela 3: Condições experimentais das reações do estudo da influência do WHSV.....	53
Tabela 4: Análises da textura do catalisador $\gamma$ - alumina, empregado nas reações de hidrólise catalítica do óleo de soja.....	56
Tabela 5: Análises da textura de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e o Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e o NbOPO <sub>4</sub> e conversão obtidas na reação de hidrólise de triglicerídeos em reator batelada no trabalho de Crisóstomo (2018) .....	57
Tabela 6: Seletividade dos ácidos graxos, monoglicerídeos e diglicerídeos em função do WHSV comparada aos dados de seletividades obtidos pelo trabalho de Crisóstomo (2018) .....	62
Tabela 7: Temperatura, conversão e constantes da reação.....	63

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

AGL - Ácido graxos livres

Al - Alumínio

Ar - Argônio

ASAP - Sistema de Área Superficial e Porosimetria

BET - Brunauer, Emmett e Teller

BJH - Barrett, Joyner, Halenda

C-01 - Condensador 1

C-02 - Condensador 2

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

CG - Cromatógrafo Gasoso

CGEE - Centro de Gestão de Estudos Estratégicos

CO<sub>2</sub> - Dióxido de Carbono

CSTR - *Continuous stirred-tank reactor*

DG - Diglicerídeos

DHA - Ácido docosaheptaenoico

DRX - Difração de Raio-X

EMAG - Ésteres metílicos de ácidos graxos

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPA - Ácido eicosapentaenoico

Fe - Ferro

FID - Detector por ionização em chama

GRAS - *Generally Recognized as Safe*

HIV - *Human Immunodeficiency Virus*

HPLC - *High performance liquid chromatography*

LABPEMOL - Laboratório de Peneiras Moleculares

MG - Monoglicerídeo

MSTFA - N-Trimethylsilyl-N-methyl trifluoroacetamide

OH – Hidroxila

PBR - *Packed Bed Reactor*

PRF – *Plug Flow Reactor*

R-01 – Reator

TG - Triglicerídeos

UFU - Universidade Federal de Uberlândia

USA - United States of America

WHSV - *Weight Hourly Space Velocity*

Zn - Zinco

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Gama Alumina

## LISTA DE SÍMBOLOS

Os principais símbolos utilizados neste trabalho foram:

Å	Angström
A <sub>0</sub>	Fator pré-exponencial
k <sub>x</sub>	Constante da taxa de reação
X <sub>TG</sub>	Conversão de triglicerídeos
E <sub>A</sub>	Energia de ativação
γ	Gama
g	Grama
g/mL	Grama por mililitro
°C	Graus Celsius
°C/min	Graus Celsius por minuto
h <sup>-1</sup>	Por hora
=	Igual
K	Kelvin
λ	Lambda
>	Maior
W	Massa de catalisador
m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Metro quadrado por grama
μL	Microlitro
mA	Miliampére
mL	Mililitro
mL/min	Mililitro por minuto
nm	Nanômetro
%	Porcentagem
kV	Quilovolts
rx	Taxa da reação
θ	Teta
ΔH	Varição de entalpia

## RESUMO

Grande parte da produção mundial de energia é gerada a partir de combustíveis fósseis sendo que o problema vai além da escassez dos recursos fósseis abrangendo também a emissão de poluentes. A oleoquímica é um segmento industrial que engloba diversos processos de transformação de óleos vegetais e gorduras animais em produtos de alto valor agregado, inclusive biocombustíveis. A reação de hidrólise, visando à produção de ácidos graxos livres, é de grande importância para a indústria. O processo pode ser realizado termicamente, como uma reação líquido-líquido ou gás-líquido, ou utilizando catalisadores heterogêneos que aceleram a reação e possibilitam que o processo seja realizado em condições moderadas de temperatura e pressão. Um dos reatores mais comuns da indústria química, usados em processos catalíticos é o reator de leito fixo, por ser um reator versátil e indicado para grandes quantidades de matérias. O presente trabalho tem o objetivo de estudar a reação de hidrólise ácida do óleo de soja, utilizando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como catalisador em um reator de leito fixo. O catalisador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi preparado por meio da calcinação da boemita a  $500^\circ\text{C}$  e caracterizado quanto a sua estrutura pelo método de difração de raio-X (DRX) e as propriedades texturais do catalisador foram determinadas por Fisissorção de  $\text{N}_2$ . Estudou-se a influência do WSHV na conversão dos triglicerídeos no reator leito fixo na temperatura de  $250^\circ\text{C}$  e pressão de 50 bar. Para o WSHV de  $0,41\text{h}^{-1}$ , foi obtida uma conversão de 97%. Determinou-se a constante de velocidade, a energia de ativação e fator pré-exponencial da primeira etapa da reação de hidrólise. Foram estudadas diferentes temperaturas a fim de se obter parâmetros cinéticos da reação. Para as temperaturas de 240, 250 e  $260^\circ\text{C}$ , as constantes de velocidades obtidas, foram de 0,0371; 0,0713;  $0,1427\text{ min}^{-1}$ , respectivamente. A energia de ativação encontrada foi de 153,06 KJ/mol e o fator pré-exponencial  $A_0$  igual a  $1,41 \times 10^{14}$ . A determinação da energia de ativação e da constante da taxa de reação da primeira etapa da reação levando em conta as considerações feitas na presente Dissertação, é um importante ponto de partida para a determinação do mecanismo de hidrólise do óleo de soja em leito fixo.

Palavras-chaves: hidrólise,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , reator de leito fixo, triglicerídeos

## ABSTRACT

Much of the world's energy production is generated from fossil fuels. The problem goes beyond the scarcity of fossil resources to include the emission of pollutants. Oleochemistry is an industrial segment that encompasses several processes for transforming vegetable oils and animal fats into products with high added value, including biofuels. The hydrolysis reaction, aiming at the production of free fatty acids, is of great importance for the industry. The process can be carried out thermally, as a liquid-liquid or gas-liquid reaction, or using catalysts, which accelerates the reaction and allows the process to be carried out under moderate conditions of temperature and pressure. One of the most common reactors in the chemical industry, used in catalytic processes is the packed bed reactor, because it is a versatile reactor and suitable for large quantities of materials. The present work aims to study the acid hydrolysis reaction of soybean oil, using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalyst in a packed bed reactor. The  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was prepared by calcination of the bohemite at 500 °C and characterized in terms of its structure by the X-ray diffraction method (DRX) and the textural properties were determined by N<sub>2</sub> Fisisorption. The influence of WHSV on the conversion of triglycerides in the pecked bed reactor at a temperature of 250 °C and a pressure of 50 bar was studied. For the WSHV of 0.41 h<sup>-1</sup>, a 97% conversion was obtained. The rate constant, activation energy and pre-exponential factor of the first stage of the hydrolysis reaction were determined. Different temperatures were studied in order to obtain kinetic parameters of the reaction. For the temperatures of 240 °C, 250 °C and 260 °C rate constants obtained, respectively, were 0.0371; 0.0713; 0.1427 min<sup>-1</sup>. The activation energy found was 15306 KJ /mol and the pre-exponential factor equal to 1.41 \* 10<sup>14</sup>. The determination of the activation energy and the reaction rate constant of the first reaction step, with the considerations made in this Dissertation are an important starting point for the determination of the hydrolysis mechanism of soybean oil in a fixed bed.

Keywords: hydrolysis,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, packed bed reactor, triglycerides.



## 1. INTRODUÇÃO

O consumo de energia é fundamental para a existência humana. Grande parte da produção mundial de energia é gerada a partir de combustíveis fósseis, que apresentam reservas finitas. O problema vai além da escassez dos recursos fósseis abrangendo também a emissão de poluentes, tais como CO, CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> e a consequente degradação ambiental (CARIOCA et al. 2009).

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. Entretanto, existem debates principalmente envolvendo a segurança alimentar, sobre a utilização de parte destas matérias-primas para fins energéticos. 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 oleoquímica é um segmento industrial que engloba diversos processos de transformação de óleos vegetais e gorduras animais em produtos de alto valor agregado, inclusive biocombustíveis. Os ácidos graxos livres (AGL) e os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) são considerados os compostos oleoquímicos básicos mais importantes.

Estes compostos podem ser utilizados diretamente, ou processados por diversas rotas reacionais, tais como a hidrólise, hidrogenação, esterificação, etoxilação, sulfatação e amidação, gerando outros produtos, os quais são designados como derivados oleoquímicos (GERVAJIO, 2005).

A reação de hidrólise, visando à produção de ácidos graxos livres, é de grande importância para a indústria oleoquímica. O processo pode ser realizado termicamente, como uma reação líquido-líquido ou gás-líquido, ou utilizando catalisadores heterogêneos.

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).

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo geral o estudo da hidrólise catalítica de óleo de soja, e como objetivos específicos preparar e caracterizar o catalisador utilizado na reação de hidrólise; estudar a conversão em função da velocidade espacial - WHSV e determinar alguns parâmetros cinéticos da reação de hidrólise.

## 2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo desse capítulo é apresentar conceitos fundamentais para a realização desta presente Dissertação.

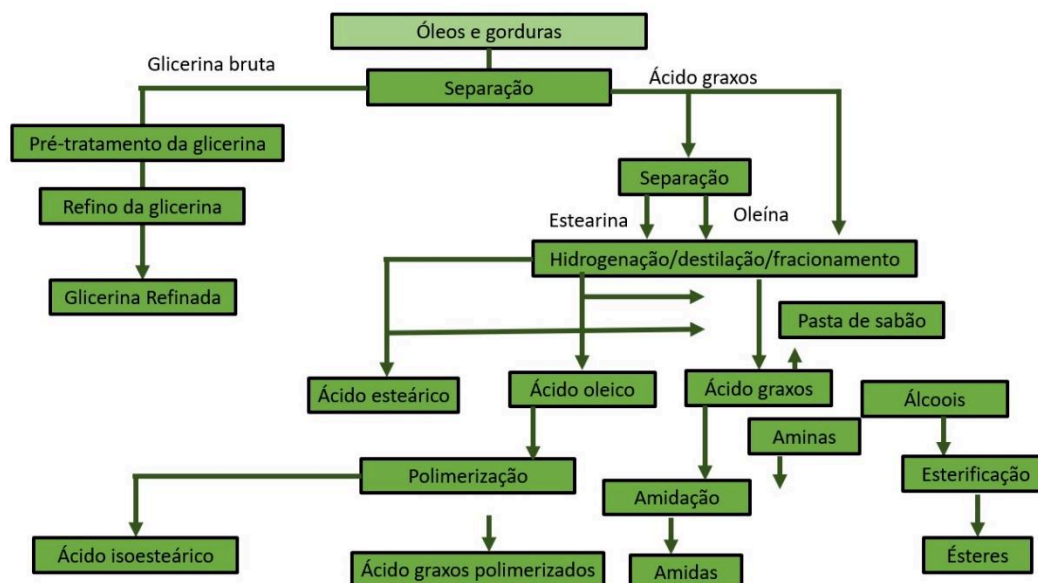
### 2.1 Oleoquímica

A oleoquímica engloba processos de transformação de óleos vegetais e gorduras animais em produtos de alto valor agregado, alimentícios e não-alimentícios. A oleoquímica vinha perdendo prestígio frente aos avanços da petroquímica que apresentava aumento de escala e preços relativamente mais baixos dos derivados do petróleo. Com a preocupação crescente com a preservação do meio ambiente e a busca pela sustentabilidade em termos de matérias-primas e processos, a oleoquímica passou a ser requisitada, passando a disputar algumas aplicações industriais (FIGUEIRA, 2010;CGEE, 2010).

Os compostos oleoquímicos são derivados de recursos sustentáveis que são principalmente óleos e gorduras. Esses recursos são amplamente disponíveis, possuem baixo custo e podem ser facilmente cultivados ou facilmente obtidos da pecuária. Essas vantagens ecológicas e econômicas são responsáveis pela crescente importância dos oleoquímicos como recursos energéticos e intermediários na fabricação de produtos químicos industriais, impulsionando o interesse na pesquisa desses como um dos substitutos economicamente e amplamente disponíveis para vários produtos químicos e combustíveis fósseis (ADEMOLA RABIU; OYEKOLA, 2016)

Os compostos da oleoquímica incluem ácidos graxos, ésteres metílicos, álcoois graxos e glicerol. Com uma melhor compreensão da oleoquímica, tem-se empregado os triglicerídeos de maneiras diversas para fabricar diferentes produtos tais como lubrificantes, surfactantes, emulsificantes e biocombustíveis. (TAN; CHOW, 2010). No diagrama de blocos apresentado na Figura 1 é mostrado o esquema básico da indústria oleoquímica.

Figura 1: Esquema básico da oleoquímica



Fonte: (CGEE,2010)

Os óleos vegetais e gorduras animais encontradas na natureza são triglicerídeos constituídos por ácidos graxos saturados e insaturados e glicerol.

Normalmente os triglicerídeos são constituídos por diferentes ácidos graxos. Os principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais são os ácidos láurico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico, mirístico entre outros (CGEE, 2010).

O uso tradicional das matérias-primas vegetais, sobretudo soja, milho, girassol, dendê, tem sido para a alimentação humana e animal. Por isso, a destinação de parcela substancial da sua produção para fins diversos, sobretudo para fins energéticos vem suscitando debates sobre a segurança alimentar. Entretanto, no Brasil não há temor de que áreas destinadas a produção de alimentos sejam substituídas para produção visando fins energéticos. Há certa tranquilidade em relação à disponibilidade de áreas para o cultivo dessas matérias-primas, além de deter uma boa oferta de tecnologia agrícola. Por outro lado, a pressão mundial voltada para a proteção ao meio ambiente também vem intensificando, e forçando, o uso de técnicas mais sustentáveis de produção e o desenvolvimento de processos ecologicamente mais corretos de tratamento e transformação das matérias-primas (SUAREZ et al., 2009).

## 2.2 Óleo de soja

A soja possui cerca de 40% de proteína, 20% de lipídios, 5% de minerais (potássio, cálcio, fósforo, ferro, cobre, magnésio e sódio) e 30% de carboidratos. É a mais importante oleaginosa do mundo em termos de produção total e comércios internacionais e domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

De acordo com a EMBRAPA o principal produtor de soja em 2019 foram os Estados Unidos, ficando o Brasil em segundo lugar.

A produção de soja no país para 2018/19 foi estimada em 114,3 milhões de toneladas/ano. A produção foi liderada pelos estados de Mato Grosso, com 28,1% da produção nacional; Paraná, com 14,2%; Rio Grande do Sul, com 16,8%; Goiás, 9,9%; Mato Grosso do Sul, 7,4% (CONAB, 2019).

A projeção de soja em grão para 2028/29 é de 151,9 milhões de toneladas. Esse número representa um acréscimo de 32,9% em relação à produção de 2018/19.

A área de soja deve aumentar 9,5 milhões de hectares nos próximos 10 anos, chegando em 2029 a 45,3 milhões de hectares. É a lavoura que mais deve expandir em área na próxima década, seguida pela cana-de-açúcar com cerca de 1,6 milhão de hectares adicionais. Representa um acréscimo de 26,6% sobre a área que se tem no Brasil com soja em 2018/19.

A soja deve se expandir por meio de uma combinação de expansão de fronteira em regiões onde ainda há terras disponíveis, ocupação de terras de pastagens e pela substituição de lavouras onde não há terras disponíveis para serem incorporadas. Porém, a tendência no Brasil é que a expansão ocorra principalmente sobre terras de pastagens naturais.

O óleo de soja mostra moderado dinamismo da produção nos próximos anos. A produção do óleo de soja deve aumentar em 23,3%. O consumo do óleo de soja deve aumentar em 27,1%. (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2019).

No Brasil, além de ser utilizado na alimentação e em diversos outros setores, o óleo de soja vem se destacando na produção de biocombustíveis, pois tem como vantagem o baixo preço aliado à sua boa qualidade em relação a outros óleos. (ALMEIDA, 2016).

O teor de óleo encontrado no grão de soja está em torno de 15 a 22% dependendo das condições ambientais durante a maturação das sementes (ISSARIYAKUL; DALAI,

2014). A produtividade baixa em lipídeos exige grandes extensões de terra para suprir os mercados de biocombustíveis. Entretanto, a soja corresponde hoje a aproximadamente 90% da produção brasileira de óleos, o que faz com que seja a matéria-prima preferencial da indústria de biocombustíveis (SUAREZ et al., 2009).

O óleo de soja é composto quase exclusivamente de triglicerídeos (TG), porém, traços de diglicerídeos (DG) também são encontrados no óleo. Na Tabela 1 é apresentada a porcentagem mássica de TG e DG em diferentes óleos comestíveis (YANAI et al., 2007).

Tabela 1: Porcentagem mássica de TG e DG em diferentes óleos comestíveis

<b>Óleo</b>	<b>TG</b>	<b>DG</b>
Soja	97,9	1,0
Algodão	87,0	9,5
Palma	93,1	5,8
Milho	95,8	2,8
Açafroa	96,0	2,1
Oliva	93,3	5,5
Colza	96,8	0,8
Banha	97,9	1,3

Fonte: (YANAI et al., 2007)

Um importante fator no mercado emergente do uso dos óleos é o preço. Em 2020 foi observado um aumento no preço do óleo devido ao aumento do dólar e da demanda externa. Mesmo assim o óleo de soja possui menor custo que os óleos de milho, girassol e cártamo.

O óleo de soja apresenta outras vantagens comparadas a outros óleos vegetais:

- Possui um alto teor de ácido linoleico e baixo teor de ácidos graxos saturados;
- Alto nível de insaturação;
- Permanece líquido em uma faixa de temperatura relativamente ampla;
- Pode ser hidrogenado seletivamente para misturar com produtos semissólidos ou líquidos;
- O óleo parcialmente hidrogenado pode ser usado como um óleo semissólido facilitando o envase;
- Pode ser processado prontamente para remover fosfatos, traços de metais e sabões, melhorando assim a estabilidade;

- Apresenta antioxidantes naturais que contribuem para sua estabilidade. (ALMEIDA, 2016).

## 2.3 Triglicerídeos

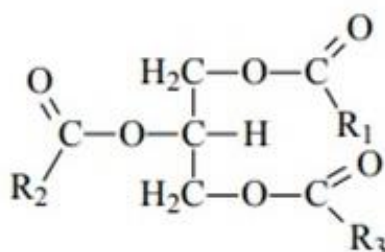
Os óleos e gorduras e seus derivados foram de grande importância na história da humanidade. Este grupo caracteriza-se por apresentar como principais componentes ácidos graxos e seus derivados. Essas substâncias estão entre os primeiros insumos naturais que o homem usou com fins não alimentares, tanto na forma natural como a partir de modificações químicas. Por exemplo, desde a civilização egípcia até o século XIX os óleos e gorduras eram uma das principais fontes de combustíveis líquidos para uso em sistemas de iluminação, como as lamparinas, ou de lubrificantes para engrenagens mecânicas. Os primeiros grupos humanos também usavam os óleos e gorduras para a produção de sabões e tintas (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

As gorduras são chamadas de triglicerídeos, triglicérides ou triacilgliceróis. Elas podem ser sólidas ou líquidas em temperatura ambiente, dependendo da sua estrutura e composição. Usualmente o termo “gordura” se refere aos triglicerídeos em estado sólido e o termo “óleo” em estado líquido (MORETTO; FETT, 1986).

Devido às diferentes funcionalidades presentes em sua estrutura química os triglicerídeos, que são derivados de ácidos graxos, exibem uma grande versatilidade reacional. Este potencial químico pode ser aproveitado para preparação de vários materiais com diferentes aplicações comerciais (SUAREZ et al., 2009)

Estas moléculas correspondem a 98% da composição química dos óleos. Cada triglicerídeo contém três cadeias de ácidos graxos ligadas a uma molécula de glicerol. Na Figura 2 é apresentada a estrutura do triglicerídeo. Estas cadeias de ácidos graxos podem ser saturadas, monoinsaturadas e poli-insaturadas. As unidades acilas, correspondentes aos ácidos graxos, correspondendo a aproximadamente 95% do peso molecular dos triglicerídeos. A parcela restante é formada por mono (MG) e diglicerídeos (DG), ácidos graxos livres (AGL), fosfatídeos e substâncias lipídicas, como esteróis, carotenoides e ceras (MORETTO, FETT 1998).

Figura 2: Estrutura dos Triglicerídeos.



A natureza física destes compostos é definida pelo comprimento da cadeia, pelo grau de insaturação e pela distribuição dos grupos acila. Dependendo da origem do óleo, o conteúdo em ácidos graxos e a quantidade de triglicerídeos podem variar significativamente (HARES JÚNIOR, 2017).

## 2.4 Monoglicerídeos

Os monoglicerídeos são surfactantes não iônicos, que possuem o status GRAS (*Generally Recognized as Safe*) pela FDA (*Food and Drugs Administration-USA*), isto significa que é uma substância segura para ser adicionada a alimentos. Não apresentam efeitos colaterais quando ingeridos ou postos em contato com a pele. São basicamente monoésteres formados por ácidos graxos e glicerol (SILVA, 2002).

Normalmente, os monoglicerídeos são sintetizados quimicamente via glicerólise de triglicerídeos. Entretanto, esse processo apresenta duas principais desvantagens: dificuldade de se obter componentes puros e o uso de altas temperaturas (BELLOT et al., 2001).

Os monoglicerídeos são empregados nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, cosméticas, por não provocarem efeitos colaterais quando ingeridos ou irritações na pele. Na indústria farmacêutica, os monoglicerídeos são utilizados como ligantes em comprimidos e como emolientes para medicamentos transdérmicos de liberação lenta. Na indústria de alimentos, os monoglicerídeos são os emulsificantes alimentares mais comuns para panificação, margarinas, produtos lácteos, doces e molhos. Na indústria de cosméticos, são empregados como agentes de texturização e para melhorar a consistência de cremes e loções. São também excelentes lubrificantes, possuem propriedades plastificantes e encontram uso também na indústria têxtil, no processamento e produção de plásticos e na formulação de óleos lubrificantes para máquinas (HARES JÚNIOR, 2017).

No Quadro 1 são apresentados alguns diferentes tipos de monoglicerídeos e as respectivas aplicações.



Quadro 1: Monoglicerídeos e respectivas aplicações

<b>Monoglicerídeos</b>	<b>Aplicações</b>
Monoglicerídeos dos ácidos EPA e DHA	Previnem efeitos danosos em pessoas que possuem desordens vasculares.
Monopentanoglicerol	Tratamento de cabelos.
Monocaprína	Possui propriedades antivirais, bacterianas e microbianas, sendo utilizada em emulsões para mucosa bucal, reduzindo os prejuízos causados por bactérias.
Monolaurina	Possui propriedade antiviral, bacteriana, protozoal e microbiana. Em medicamentos é usada para destruir a gordura revestida dos vírus como, por exemplo, HIV, herpes e algumas bactérias patogênicas.
Acetato de monoglicerila	Pode melhorar a qualidade das gorduras, como, por exemplo, a margarina.
Lactato de monoglicerila	Usado para produção de bolos e sobremesas e cremes industriais.
Sucinato de monoglicerila	Usado como agente modificador de massas emulsificantes para a produção de bolos industriais.
Citrato de monoglicerila	É emulsificante altamente hidrofílico, sendo usado para a produção de margarinas e produtos lácteos. Também é utilizado como estabilizante de emulsões para maioneses e molhos.

(FREITAS et al., 2008)

## 2.5 Diglicerídeos

Os diglicerídeos assim como os monoglicerídeos são utilizados na indústria alimentícia, cosmética (como estabilizantes de emulsões) e farmacêutica (como ligantes em comprimidos e como emolientes). Os diglicerídeos podem ser aplicados em emulsões tais como maioneses e molhos para salada, e em emulsões como margarinas e cremes vegetais, recheios cremosos, confeitos, gordura culinária, alimentos fritos (batata frita, bolos fritos e donuts), glacês e sorvetes (TAN; CHE MAN, 2002).

Atualmente, a produção de DGs em escala industrial é realizada pela reação de glicerólise a partir de glicerol e triglicerídeos (TGs) de óleos vegetais, empregando-se altas temperaturas e catalisadores químicos. Os rendimentos obtidos são relativamente baixos e os produtos são geralmente de baixa qualidade. Comumente, o produto apresenta cor escura e de odor desagradável, devido à formação de produtos indesejáveis. (HARES JÚNIOR, 2017).

Os monoglicerídeos e diglicerídeos são os produtos de maior valor obtidos nas reações de hidrólise/glicerólise. Por apresentarem parte da molécula hidrofílica (glicerol) e parte hidrofóbica (ácido graxo), os monoglicerídeos ou misturas destes com os diglicerídeos possuem importantes aplicações industriais, representando de 70 a 75% de todos os emulsificantes sintéticos.

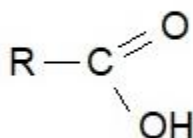
Recentemente, estudos apontam que produtos lipídicos contendo mais que 80% de diglicerídeos adicionados aos alimentos trazem diversos benefícios à saúde. (FREITAS et al, 2008)

Os diglicerídeos, em especial o 1,3-DG, atuam no combate ao colesterol, na prevenção de obesidade e na redução do acúmulo de gordura corporal. Isso ocorre uma vez que os DGs são metabolizados de forma diferente da dos triglicerídeos (HARES JÚNIOR, 2017).

## 2.6 Ácidos graxos livres

Os ácidos graxos são encontrados na natureza como substância livre e esterificada. Na Figura 3 é apresentada a estrutura geral dos ácidos graxos. Os ácidos graxos são os ácidos carboxílicos com cadeia carbônica longa sendo que os números de carbonos podem variar entre 4 e 22 átomos. A grande maioria dos ácidos graxos naturais não apresentam ramificações e contêm um número par de carbonos devido à rota bioquímica de síntese. Os ácidos graxos diferem entre si pelo número de carbonos da cadeia e pelo número de insaturações (RAMALHOH; SUAREZ, 2013).

Figura 3: Estrutura geral dos ácidos graxos



O ácido graxo é lipossolúvel devido à cadeia de carbono que o forma e o grupo carboxila terminal presente no mesmo que provoca propriedades ácidas. São subdivididos em cadeia curta (C4 a C10), média (C12 a C14), longa (C16 a C22) e muito longa (> C22). O aumento da solubilidade é inversamente proporcional ao aumento do número de

carbonos. A diferença entre os ácidos graxos é dada pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada e pelo número e posição das duplas ligações.

Os principais ácidos graxos que compõem o óleo de soja são: linoleico (C18:2), oleico (C18:1) e palmítico (C16:0). Na Tabela 2 são apresentados os ácidos graxos presentes no óleo de soja (ARAÚJO, 2011).

Tabela 2: Composição de ácidos graxos presentes no óleo de soja

Ácido graxo	Fórmula	(%)
Saturado		
Palmítico	C16:0	10,1
Estearico	C18:0	4,3
Monoinsaturado		
Oleico	C18:1	22,3
Poli-insaturado		
Linoleico	C18:2	53,7
Linolênico	C18:3	8,1

Fonte: Adaptado de ISSARIYAKUL; DALAI, 2014

Os ácidos graxos são amplamente aplicados em produção de sabões surfactantes, lubrificantes, margarinas, cosméticos, produtos farmacêuticos, etc. (TAN; CHE MAN, 2002).

## 2.7 Glicerol

O glicerol (1,2,3 propanotriol ou glicerina) foi descoberto por Scheele em 1779 durante o processo de saponificação de azeite de oliva. (REHM, 1988)

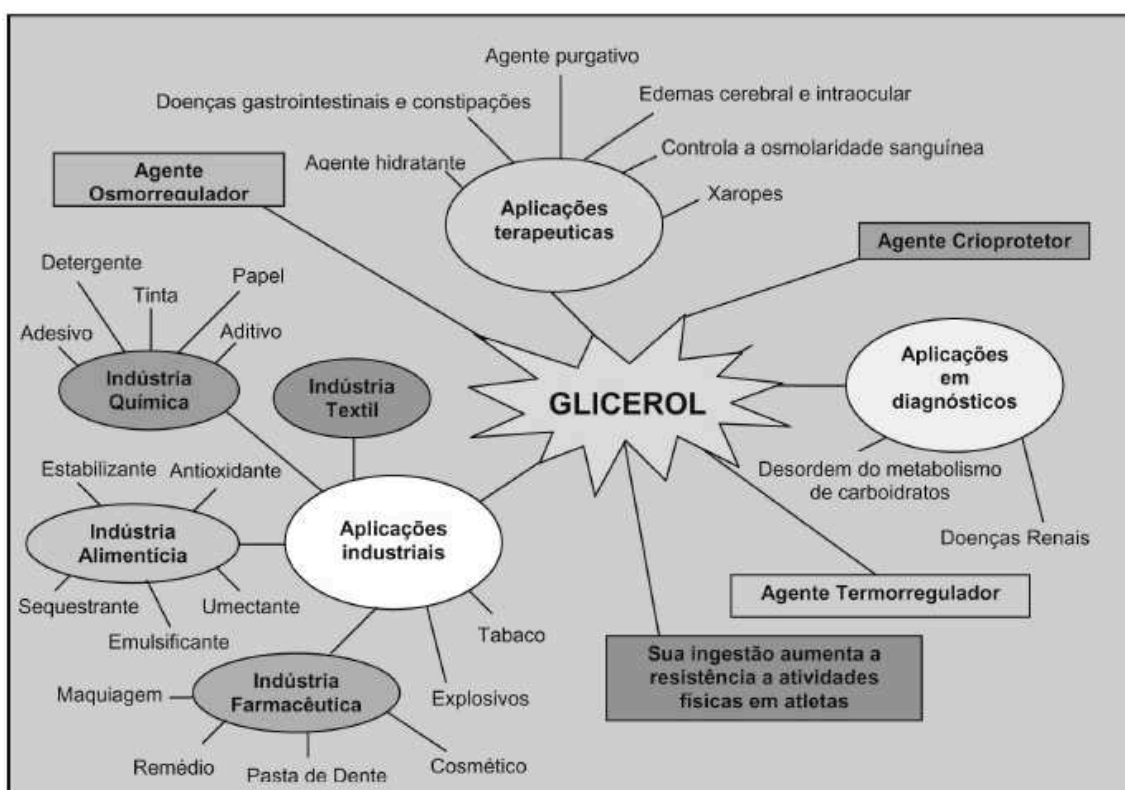
O glicerol é um poliálcool que pode ser encontrado em todas as gorduras e óleos e é um intermediário importante no metabolismo dos seres vivos. Aplica-se o termo glicerol, apenas ao composto puro, 1,2,3- propanotriol, enquanto o termo glicerina aplica-se aos compostos comerciais purificados que contêm normalmente quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol. (MORRISON, 1994)

Entre as características físico-químicas do glicerol destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em

hidrocarbonetos.

Devido à combinação de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e odor, o glicerol é uma substância com grande variedade de aplicações, como apresentado na Figura 4.

Figura 4: Diferentes aplicações do glicerol



(ARRUDA et al, 2007)

A glicerina natural, produzida a partir de óleos e gorduras, pode ser obtida como subproduto na produção de sabão, biocombustíveis, ácidos graxos, álcoois de ácidos graxo. A glicerina é utilizada como amaciante em pães e a sua alta viscosidade permite a sua utilização em xaropes. (ARRUDA et al, 2007)

## 2.8 Combustíveis renováveis

A radiação solar é fonte primária de quase toda energia disponível na Terra e, por ser praticamente inesgotável e não alterar o balanço térmico do planeta, se configura como um conjunto de fontes de energia que podem ser chamadas de não-convencionais, que são aquelas não baseadas em combustíveis fósseis e grandes hidroelétricas. Energias

Renováveis são formas de energia que se regeneram de uma forma cíclica em uma escala de tempo reduzida. Essas energias renováveis podem e devem ser utilizadas de forma sustentável, de maneira tal que resultem em mínimo impacto ao meio ambiente. (PACHECO, 2006)

Cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No restante do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não renováveis. O Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam desenvolver fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo (ANP, 2019).

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2019).

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol obtido a partir de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais e/ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis (ANP, 2019).

Dentre os biocombustíveis há também o diesel verde. O diesel verde é conhecido como óleo vegetal hidrogenado – HVO, devido ao fato dos óleos vegetais serem de biomassa as matérias-primas mais empregadas para a produção desse combustível. Além dos óleos vegetais, gorduras animais também são utilizadas como biomassa para produção de diesel verde.

### • Diesel verde

O diesel verde é um biocombustível também conhecido como diesel renovável ou diesel de segunda geração.

A composição do diesel verde é bastante semelhante à composição do petróleo, apresentando entretanto características superiores. Tal semelhança permite a utilização do diesel verde puro em mistura em motores de combustão interna, sem ser necessárias modificações nos motores.

O diesel verde tem sido produzido por hidrotreamento de triglicerídeos que gera propano como subproduto e que é um combustível gasoso de alto valor, tornando a sua produção mais atrativa economicamente em comparação ao biodiesel (DOUVARTZIDES et al., 2019)

O diesel verde pode ser produzido em grandes volumes em refinarias de petróleo, ao contrário do biodiesel que é mais adequado para plantas menores em áreas rurais próximas às fontes de matéria-prima (ELVAN SARI, 2013). No ano de 2013 o diesel verde já era produzido na Finlândia, Singapura e Roterdão pela Neste Oil com capacidade de 170000 toneladas/ano provenientes de duas fábricas e na Itália pela UOP LLC e Cooperação Eni. Tecnologia Ecofining, que utiliza tecnologia de hidrocessamento catalítico para converter óleos vegetais em combustível (ELVAN SARI, 2013).

Em julho de 2020 a Petrobrás iniciou testes em escala industrial para a produção do diesel verde. O objetivo é atender, juntamente com o biodiesel já existente, a parcela de biocombustível que deve ser misturada ao diesel comercializado nos postos. Atualmente, o biodiesel é misturado ao diesel mineral em uma proporção de, no mínimo, 12% pelas distribuidoras de combustível, e chegará a 15% até 2023.

O setor de transporte é o maior emissor global de gases de efeito estufa sendo o diesel verde, ou HVO, uma das soluções que podem contribuir com a diminuição das emissões poluentes. O diesel verde já é o terceiro maior biocombustível em volume de produção no mundo e cresce mais do que os biocombustíveis a base de éster (biodiesel). (BIODIESELBR, 2020)

O processo em batelada é empregado como rota convencional para a produção dos biocombustíveis. Apesar da simplicidade do processo, esta rota apresenta algumas desvantagens. Os principais problemas são: tempo de reação, produção de subproduto indesejável, diminuindo o rendimento e, conseqüentemente, um processo de separação complexo. Os diversos problemas encontrados em relação à purificação dos produtos, aliados aos custos envolvidos no processo, sugerem a necessidade de se investigar novas rotas para a sua produção (MORAIS, 2011).

## **2.9 Reatores químicos**

Reatores químicos consistem em equipamentos que processam reações em escala industrial obtendo produtos comercializáveis, a partir de diversas matérias-primas (ISHIDA, 2017). Os reatores devem promover o contato íntimo entre os reagentes e fornecer um ambiente adequado em termos de pressão, temperatura, concentração de reagentes, agitação e presença de catalisador durante o tempo suficiente para que os reagentes se convertam em produtos (RANADE,2001).

Para processar as reações, destacam-se três tipos gerais de reatores: o descontínuo ou batelada, o contínuo e o semicontínuo.

Os reatores descontínuos, também chamados de reatores batelada, são simples e necessitam de poucos acessórios. Operam em processo de pequena escala e não admitem entrada ou saída de reagentes ou produtos, enquanto a reação química está em processo. Os reatores batelada possuem a vantagem de alcançar altas conversões deixando os reagentes no reator por um grande período de tempo. As desvantagens deste tipo de reator englobam o alto custo e à dificuldade de aplicação a processo de larga escala. (ISHIDA, 2017).

O reator semicontínuo oferece um bom controle de velocidade de reação, visto que a reação vai ocorrendo à medida que os reagentes são adicionados. Entretanto, possuem uma análise mais difícil em relação à dos demais reatores.

O reator contínuo é ideal para os processamentos industriais em que se emprega grande quantidade de matérias e velocidade de reação alta. Os reatores contínuos são aplicados a processos em grande escala de produção, normalmente operando em regime estacionário e em condições mais amplas, o que exige controle contínuo de variáveis como vazão, temperatura e concentração, além do regime de escoamento. Há três tipos principais de reatores ideais de escoamento contínuo, o Reator Contínuo de Tanque agitado (*Continuous Stirred-Tank Reactor – CSTR*), o Reator de Leito Fixo (*Packed Bed Reactor – PBR*) e o Reator com escoamento empistonado (*Plug-Flow Reactor – PFR*). Em vista da necessidade de manter produções em fluxo contínuo, que favorecem a larga escala, esses tipos de reatores são largamente utilizados pela indústria. São necessários muitos acessórios, mas permitem um controle rigoroso e bastante perfeito (ISHIDA, 2017).

O reator tubular é constituído de tubos cilíndricos que operam em estado estacionário, no interior dos quais circula o meio reacional (FOGLER, 2009). O reator tubular apresenta configuração física na qual os reagentes são consumidos continuamente à medida que avançam ao longo de seu comprimento. Este tipo de reator proporciona um escoamento ordenado dos elementos. Neste, não ocorre difusão ao longo do percurso e a velocidade entre dois elementos do fluido não difere. No reator tubular, o tempo de permanência para qualquer elemento do fluido é constante (SANTOS et al., 2019).

Um dos reatores mais comuns da indústria química, usados em processos catalíticos é o reator de leito fixo, PBR.

O reator de leito fixo é muito versátil e apresenta muitas aplicações em processos químicos. Esse reator, comumente, consiste em uma câmara, com um tubo ou canal que contém partículas ou pellets de catalisadores. A mistura de gás ou líquido reagente é bombeada e à medida que a mistura passa pelo catalisador, os reagentes difundem-se nos poros e reagem nos sítios ativos, dando origem aos produtos. Esses produtos são então retirados para posterior separação ou purificação (FOLEY, 2014).

## 2.10 Catálise

Na idade média, a catálise tinha um sentido metafísico e filosófico, como por exemplo, a alquimia, envolvendo a “pedra filosofal”, cujo poder era transformar materiais comuns em ouro. Mesmo a simples preparação de alguns medicamentos, que ajudavam no restabelecimento de enfermos, era considerada alquimia. A ciência da catálise evoluiu consideravelmente, a partir de 1970, com o desenvolvimento de técnicas analíticas.

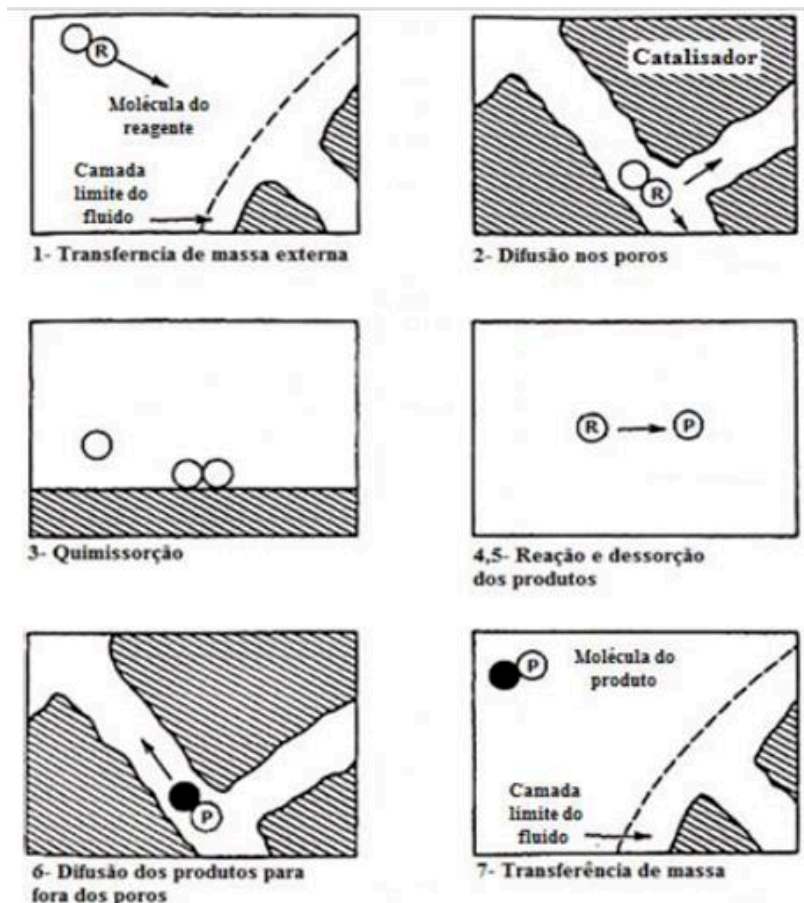
Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão presentes na mesma fase. Entretanto, a catálise heterogênea implica em uma transformação química em que o catalisador, comumente um sólido, reagentes e produtos estão em fases diferentes. A interação entre os reagentes e a superfície do catalisador ocorre através do fenômeno de adsorção. De acordo com a natureza das forças envolvidas, é possível distinguir dois tipos de adsorção: física e química. A adsorção física é um processo semelhante à condensação, envolvendo forças não específicas – forças de Van der Waals. Na adsorção física não há alteração química das moléculas adsorvidas e o calor de adsorção. Já a adsorção química envolve a formação de ligações químicas, fazendo com que o calor de adsorção se equipare à ordem de grandeza dos calores de reação (SILVA et al, 2008).

Para a indústria, a catálise heterogênea é mais vantajosa e mais importante. O emprego de catalisadores líquidos acarreta diversos problemas técnicos e ambientais, como corrosão, formação de rejeitos e a necessidade de separação dos produtos obtidos, do catalisador e dos solventes utilizados. O uso de catalisadores sólidos permite a minimização desses problemas. Estes catalisadores facilitam a separação dos produtos e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados, provocam pouca ou nenhuma corrosão, são de fácil manuseio e possibilitam fácil reinício de processos contínuos em reações de leito fixo, possuem alta estabilidade térmica e apresentam também, altas atividades e seletividades perante vários tipos de reação (DELANNAY, 1984).



Uma reação catalítica heterogênea ocorre sempre na superfície do catalisador mais especificamente em seus sítios ativos. O processo global pelo qual as reações catalíticas ocorrem pode ser dividido em sete etapas como mostrado na Figura 5.

Figura 5: Etapas de uma reação catalítica. (DOMINGUES, 2014)



**Etapa 1** - Transferência de massa (difusão) dos reagentes (espécie R) do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula de catalisador, difusão externa.

**Etapa 2** - Difusão do(s) reagente(s), a partir da entrada do poro e através dos poros do catalisador, para a vizinhança da superfície catalítica interna, difusão interna.

**Etapa 3** - Adsorção do reagente R na superfície catalítica.

**Etapa 4** - Reação química na superfície do catalisador ( $R \rightarrow P$ ).

**Etapa 5** - Dessorção dos produtos da superfície.

**Etapa 6** - Difusão dos produtos do interior da partícula para a entrada do poro na superfície externa do catalisador.

**Etapa 7** - Transferência de massa dos produtos da superfície externa da partícula para o interior da fase fluida.

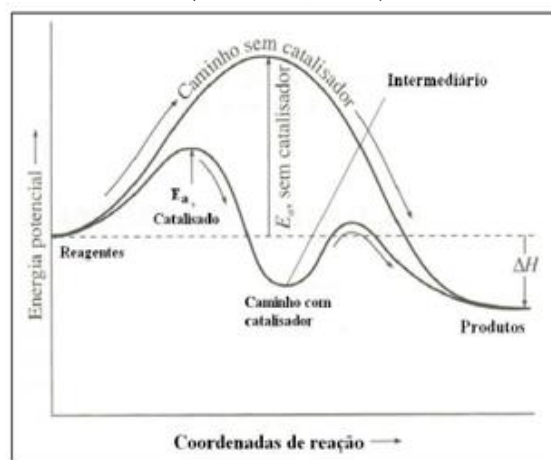
Esse transporte dos reagentes e produtos de uma fase para outra é um dos fatores dominantes que limitam a velocidade da reação. É importante entender a natureza desse transporte, a química na superfície, assim como a dispersão, que são as áreas mais importantes no estudo da catálise heterogênea. A difusão e a velocidade de reação para diversas reações na superfície dependem exclusivamente da constante de velocidade e da concentração dos reagentes (SMITH, NOTHEISZ, 1999).

## 2.11 Catalisadores

Os catalisadores são utilizados nos mais diversos setores industriais (em algumas reações sua presença é crucial), como por exemplo: na química básica para as sínteses do ácido nítrico e sulfúrico; na indústria petroquímica, na síntese de intermediários químicos e poliméricos; na indústria do refino em reações de hidrotratamento e craqueamento catalítico e no combate à poluição ambiental, reduzindo a emissão de poluentes ( $\text{NO}_x$ , CO e hidrocarbonetos) gerados pela indústria petrolífera e pelos motores a combustão.

O catalisador consiste em uma substância que, sem ser consumida durante a reação, aumenta a sua velocidade. Isso acontece porque o catalisador é utilizado numa etapa inicial, do mecanismo da reação química, e é regenerado na etapa seguinte. Ele atua, simplesmente, mostrando um mecanismo alternativo para a reação, sendo que, neste a energia de ativação é menor que o mecanismo convencional ou não-catalisado. Na Figura 6, pode-se comparar a mesma reação com e sem a presença de catalisador, onde cada máximo de energia potencial apresentado corresponde à formação de um complexo ativado (RUSSEL, 1994).

Figura 6: Representação esquemática do efeito do catalisador na energia de ativação (RUSSEL, 1994)



Ainda, analisando a Figura 5, pode-se verificar que o  $\Delta H$  da reação só depende da identidade dos reagentes e produtos, ou seja, independe do caminho do mecanismo. No entanto, como pode ser observado, a energia de ativação da reação utilizando catalisador é menor (RUSSEL, 1994).

A ação de materiais na velocidade das reações pode ser tanto positiva como negativa. Considera-se também uma inibição, quando uma substância adicionada se combina com o catalisador e o impede de funcionar, tornando-o inativo. Pode ocorrer quando moléculas estranhas ao processo reacional interagem com os sítios ativos, bloqueando-os do contato com o substrato. Uma inibição desse tipo é muitas vezes chamada de envenenamento e o inibidor, de veneno (RUSSEL, 1994).

Os catalisadores podem ser classificados, em função de sua superfície, em catalisadores com e sem superfícies definidas. Catalisadores sem superfície definida são constituídos de um gás ou um líquido (geralmente viscoso). Catalisadores com superfície definida são sólidos, onde a natureza e o valor da área de superfície são propriedades importantes da sua atividade, como por exemplo, níquel, alumina, sílica-alumina etc. (CIOLA, 1981).

Um catalisador também pode ser mássico ou suportado. Um catalisador mássico é aquele no qual todo volume é a fase ativa, ou seja, não há diferença entre a natureza química da superfície e o interior do sólido. Já o catalisador suportado é aquele em que a fase ativa é dispersa sobre um material usualmente inerte e poroso. A maioria dos catalisadores pode atuar como um suporte estrutural ou como catalisador mássico, como no caso da alumina e da sílica (SCROCCARO, 2009).

Aluminas, zeólitas e outros óxidos metálicos são sólidos ácidos que podem ser utilizados tanto como catalisadores, quanto como suportes. A atividade catalítica destes sólidos ocorre devido à coexistência de sítios de Bronsted e sítios de Lewis (WANG; ISHIHARA, 2003). Acidez de Bronsted é definida como grupos doadores de prótons, que são usualmente representados por grupos hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), presentes na superfície de óxidos. Enquanto os sítios ácidos de Lewis estão relacionados a átomos metálicos (cátions) com deficiência eletrônica. A intensidade e a distribuição de cada um dos tipos de sítios dependem, entre outros fatores, da natureza do material precursor, das condições de tratamento térmico e da eletronegatividade do cátion metálico (SILVA, 2008).

## • Óxido de Alumínio

A alumina é o nome técnico usado para óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A alumina existe em diferentes fases termodinamicamente estáveis, dependendo do método ou extensão do processamento aplicado ao seu material de origem. As fases termodinamicamente estáveis da alumina incluem fase gama, delta, kappa, teta e alfa. Quando se apresentam nessas fases, o material é referido como gama-alumina, delta-alumina, kappa-alumina, teta-alumina, e alfa- alumina. Basicamente em todas as fases possíveis a alumina possui alta viabilidade econômica devido às suas versáteis aplicações tecnológicas que atravessam uma ampla variedade de campos. Isso inclui a aplicação como semicondutores, microeletrônica, produção de matérias de alta resistência, aplicação na indústria da construção, para produção de ligas, variedades cerâmicas, etc. A alumina é também usada como material de processamento e como catalisador, além de ser um importante suporte de catalisador (SALAHUDEEN et al., 2015).

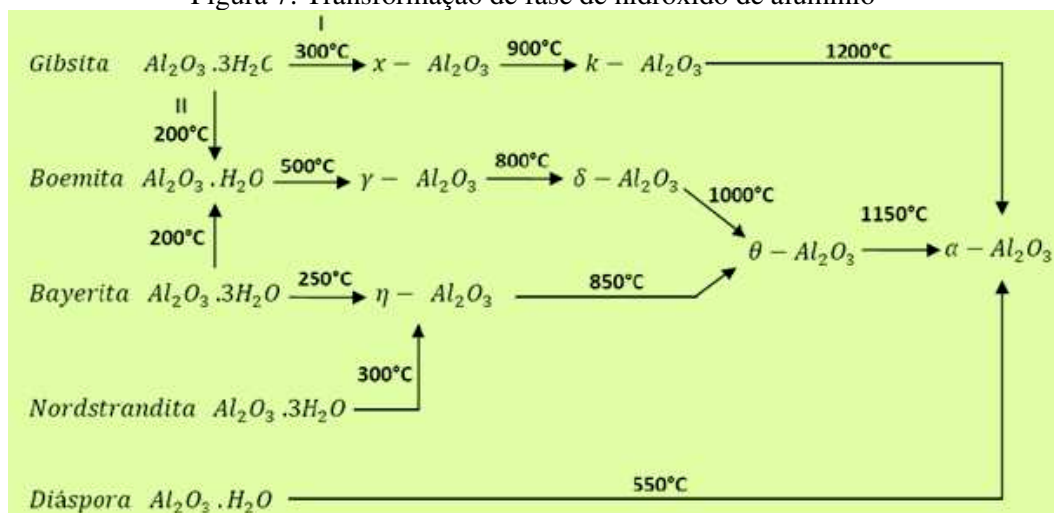
Catalisadores à base de óxidos metálicos suportados em alumina são vastamente utilizados em diversos processos catalíticos. Catalisadores à base de molibdênio/alumina são bons catalisadores para reações de hidrossulfurização. Catalisadores de cromo/alumina são empregados para a conversão de parafinas em hidrocarbonetos, hidroalquilação de aromáticos e várias reações de reforma. Catalisadores de vanádio/alumina são eficientes catalisadores para redução do  $\text{NO}_x$  através da amônia (CAMPOS, 2011).

A alumina é obtida principalmente pela calcinação do hidróxido de alumínio contido em minerais como: Gibsita ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), Boemita ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ), Bayerita ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) e Diásporo ( $\alpha\text{-AlOOH}$ ). A alumina pode ser sintetizada através de vários

processos, tais como processo Bayer, síntese sol-gel, síntese hidrotérmica, decomposição de sais de alumínio, calcinação de hidróxidos de alumínio e oxidação de alumínio metálico (SILVA, 2017).

Durante as transformações de fase em função da temperatura, a estrutura passa por um certo número de transições durante o processo de desidratação dos hidratos na fase de aquecimento. A sequência de transições dependerá de seu grau de hidratação e que podem acontecer em atmosfera de ar seco ou durante a evaporação, à medida que os hidratos de alumina são aquecidos sucessivamente a altas temperaturas. Na Figura 7 estão apresentadas as transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais como precursores para a formação da alumina, em função da temperatura de calcinação (SILVA et al, 2016).

Figura 7: Transformação de fase de hidróxido de alumínio



Fonte: SILVA et al, 2016

A Gibbsita é formada por unidades octaédricas de  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , e é um dos precursores utilizados para a síntese da alumina, conhecida como alumínio tri-hidróxido. A Boemita é a fase seguinte após a desidratação da Gibbsita, também utilizada como um precursor para preparar alumina. A Boemita ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ), que forma sintética e cristalina é chamada de pseudoboemita, é um mono-hidróxido cuja estrutura é composta por camadas de oxigênios cúbicos ligadas ao alumínio localizados nos sítios octaédricos entre as camadas adjacentes. A estrutura de transição mais comumente estudada na literatura é a  $\gamma$ -alumina, uma forma policristalina com alta área superficial específica, propriedades estruturais e aplicações bastante diferenciadas da  $\alpha$ -alumina, estando estas principalmente relacionadas a catalisadores. A  $\gamma$ -alumina é um dos vários polimorfos de alumina

metaestáveis, que existem no sistema cúbico de face centrada. A estrutura espinélio adotada pela  $\gamma$ -alumina contém 16 octaedros e 8 sítios de cátions tetraédricos por célula unitária em que 62,5% dos íons de Alumínio disponíveis ocupam sítios octaédricos e os restantes são tetraedros (SILVA; LIMA; RODRIGUES, 2016).

Entre os diferentes tipos de aluminas a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é a mais empregada na catálise, devido a sua estabilidade mecânica, área superficial moderadamente alta (250-300m<sup>2</sup>/g), volume de poros pequenos, resistência à sinterização sob uma grande faixa de temperatura e também alto grau de dispersão metálica, comparado com outros suportes óxidos. Como catalisador, a alumina apresenta tanto acidez de Bronsted, como acidez de Lewis (CAMPOS, 2011).

## 2.12 Preparação dos catalisadores

O objetivo da preparação de catalisadores, que possam ser empregados a nível industrial, é a obtenção de um material com alta atividade e seletividade. O sucesso na obtenção de um catalisador com as características e propriedades desejadas depende amplamente da atenção aos detalhes de cada etapa da preparação de catalisadores, uma vez que pequenas mudanças no procedimento podem produzir grandes efeitos no desempenho do material (BERROCAL, 2005).

A preparação de catalisadores sólidos com propriedades bem definidas envolve várias operações unitárias, cada uma com diversos fatores influenciando as propriedades finais do sólido. As diferentes operações unitárias empregadas também diferem conforme se trata de um catalisador mássico ou de um catalisador suportado. No caso de catalisadores mássicos ou suportes, estas operações ou etapas são: precipitação, transformações hidrotérmicas, recuperação da fase sólida, lavagem, secagem, calcinação e ativação. No caso de catalisadores suportados, além das etapas anteriores, incluem-se a impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação e ativação (RODRIGUES et al, 1987).

A Calcinação é o tratamento de remoção da água, CO<sub>2</sub> e de outros gases ligados fortemente a uma substância, como hidratos, carbonatos e nitratos. A calcinação é um processo endotérmico e é usada principalmente na síntese de óxidos.

A calcinação é tipicamente processada em contato direto com a atmosfera, sendo que quando conduzida em uma atmosfera diferente (nitrogênio, vácuo, etc.) é designada

com o nome de tratamento térmico. Entretanto, do ponto de vista prático, o conceito de calcinação tem sido empregado de maneira ampla e descreve o tratamento térmico aplicado a quaisquer substâncias sólidas.

A calcinação tem como objetivo é gerar porosidade e conferir resistência mecânica ao material. Durante a calcinação, podem ocorrer vários processos, tais como (RODRIGUES et al, 1987; CAMPANATI et al, 2003):

- Reações químicas de decomposição térmica dos precursores dos agentes ativos, com liberação de gases que irão conferir porosidade ao catalisador.
- Modificação da estrutura por sinterização: processo físico que consiste na formação de grandes partículas a partir das pequenas partículas sem a formação de uma fase líquida, resultando na perda de área superficial específica e de volume de poro.
- Alteração da estrutura cristalina com mudança de fase ou estabilização da estrutura cristalina.
- Remoção de uma fase volátil, quimicamente ligada a um determinado sólido;
- Decomposição térmica;
- Produção de um óxido;

As temperaturas de calcinação variam, visto que alguns sais se decompõem em temperaturas próximas a 400°C enquanto outros se decompõem acima de 900°C. A estrutura e a morfologia dos sais calcinados sofrem modificações com a exposição ao calor sendo diretamente afetada pela temperatura e pela duração do processo. Este fato pode diminuir a reatividade dos produtos calcinados (ABREU, 2012).

As propriedades de estrutura e morfologia do produto de calcinação são influenciadas pela temperatura de calcinação e pelo tempo de residência do processo. Essas são mais intensas na medida em que forem maiores as temperaturas de calcinação e o tempo de residência do processo, contribuindo para diminuir a reatividade de alguns produtos calcinados.

A calcinação tem uma importância industrial significativa na produção da cal, de gesso, na fabricação de cimento e na produção de alumina dentre outros produtos (CAMPOS et al., 2018).

## 2.13 Caracterização dos catalisadores

Para se relacionar o desempenho de um catalisador, em uma dada reação, e também a eficiência do método empregado na sua preparação, é necessário obter informações sobre a sua estrutura. Resumidamente, as características consideradas essenciais e que devem ser estudadas ou controladas são:

- Suporte – área total, estrutura porosa, estabilidade térmica, estabilidade química, estabilidade mecânica, acidez superficial e etc;
- Dispersão e localização do metal (fase ativa) no suporte – avalia a área metálica, distribuição dos tamanhos dos cristalitos, tamanho e a localização dos cristalitos, dispersão, etc.
- Componente ativo – analisa a interação metal-suporte, estados de oxidação, homogeneidade da superfície (SILVA,2008).

### 2.13.1 Fisissorção

Os catalisadores heterogêneos são, em sua maioria, sólidos porosos. A porosidade depende dos métodos da preparação dos sólidos. Diferentes métodos são utilizados para obter catalisadores, dando origem a agregados de partículas estáveis que apresentam estrutura porosa. Então, um catalisador possui um ou mais grupos de poros cujo tamanho e volume dos poros depende do método de preparação. Geralmente, os catalisadores têm área superficial específica entre 1 a 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. (SILVA, 2008)

O conhecimento das características texturais é muito importante para entender a evolução do processo de preparação e para fornecer informações úteis para modificar o método de preparação e obter resultados desejados. O processo catalítico ocorre na superfície e as moléculas dos reagentes devem difundir-se através dos poros. O processo de transferência em massa dentro do grânulo depende do tamanho dos poros e o fenômeno de desativação também depende do mesmo. Assim uma melhor compreensão do comportamento catalítico requer o conhecimento das características texturais. As características texturais de interesse são a área de superfície específica, o volume e o diâmetro dos poros (LEOFANTI et al., 1997).

Para a caracterização textural de sólidos porosos, como volume, tamanho e a de área específica (*specific surface area*) em m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> utiliza-se o método de adsorção física de nitrogênio a 77 K. As isotermas de adsorção e dessorção são geradas a partir de resultados



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

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

A determinação da área específica é de grande importância na avaliação do comportamento de suportes e catalisadores. A definição do BET para o suporte permite definir a melhor temperatura de calcinação para combinar área específica e dispersão do metal. Para o catalisador, a importância do BET é para identificar se uma diminuição na atividade do catalisador pode ter origem numa diminuição da área específica e, portanto, no número de centros ativos disponíveis (AVILA, 2018).

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido.

Vários métodos foram desenvolvidos a fim de se determinar a distribuição de poros de acordo com seu tamanho. A distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado. O método BJH (Barret, Joyner e Halenda) é utilizado no cálculo da distribuição dos tamanhos dos poros. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para  $P/P_0$  igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação.

A quantidade de adsorvato evaporada a cada decréscimo de pressão, após conversão de volume de gás para volume de líquido, representa o volume de poro sem considerar o filme de adsorvente nas paredes do sólido (TEIXEIRA et al., 2001).

### 2.13.2 Difração de raio-X (DRX)

A técnica de difração em policristais é muito utilizada para a identificação e caracterização de compostos cristalinos. Informações tais como tamanho de cristalito, parâmetros de rede, substituição isomórfica entre outras, podem ser obtidas. Os raios-X utilizados na difração tem comprimento de onda da ordem de 0,05 a 0,25 nm, ou seja, da ordem de grandeza dos diâmetros atômicos que funcionam como redes de difração. O processo de difração de raios-X consiste no espalhamento elástico dos fótons da radiação pelos átomos do material analisado que estão dispostos numa rede cristalina. Os raios-X são espalhados pelos elétrons devido a uma interação entre o campo magnético do mesmo com a carga negativa dos elétrons. A lei de Bragg prevê as condições em que é possível ocorrer a difração dos raios -X por um cristal (PEGORETTI, 2008).

A Lei de Bragg, apresentada na Equação 1, estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Sendo,

n: número inteiro;

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios X incidentes;

d: distância interplanar;

$\theta$ : ângulo de difração.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado. Um difratograma consiste de um registro da intensidade de raios difratados em função do dobro do ângulo de difração ( $2\theta$ ).

O método de difração de pó é usualmente empregado para caracterização das estruturas cristalográficas, determinação do tamanho do cristalito e orientação preferencial de amostras policristalinas, sólidos pulverizados e misturas sólidas heterogêneas. Através desse método é possível determinar a abundância relativa de compostos cristalinos e quando aliado a técnicas de refinamento de rede, como, por

exemplo, o método de Rietveld, obter informações estruturais de materiais desconhecidos (CAMPOS, 2011).

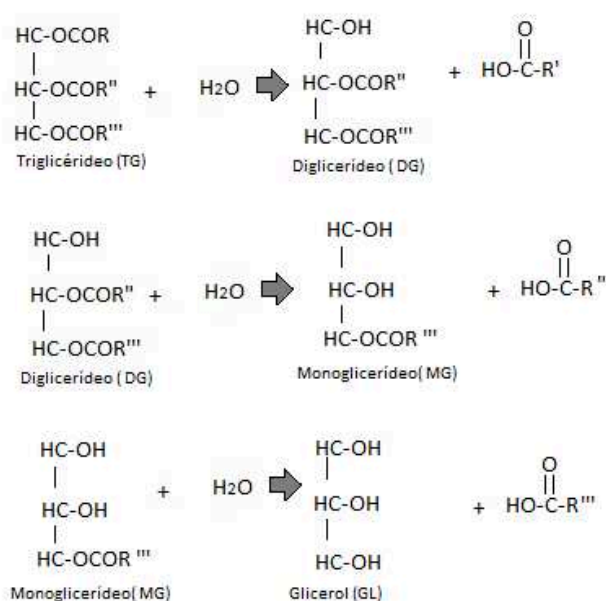
## 2.14 Hidrólise de Triglicerídeos

A reação de hidrólise, apresentada na Figura 8, se dá em três etapas, as quais ocorrem simultaneamente, com velocidades diferentes. Na primeira etapa, ocorre a quebra da molécula de triglicerídeo, reduzindo-a a diglicerídeo. Na segunda etapa o diglicerídeo é transformado em monoglicerídeo e, por fim, na terceira etapa, ocorre a hidrólise do monoglicerídeo dando origem ao glicerol. Há também a produção de um ácido graxo livre em cada etapa da reação (SATYARTHI et al., 2011).

Os ácidos graxos liberados a partir da reação de hidrólise de óleos vegetais e gorduras são de grande importância para exploração econômica uma vez que se originam de matérias-primas renováveis utilizadas pelas indústrias para a geração de produtos de alto valor (CASTRO et al, 2004).

O glicerol é composto por três grupos hidroxilas, responsáveis pela sua solubilidade em água, possuindo natureza higroscópica e podendo ser utilizado em diversas aplicações (AYOUB; ABDULLAH, 2012).

Figura 8: Hidrólise de triglicerídeos



A velocidade da reação é afetada pela miscibilidade da água e óleo, altas temperaturas e pressões. No entanto, a altas temperaturas, os triglicerídeos e ácidos graxos derivados sofrem decomposição térmica indesejada, conduzindo a uma degradação de cor e odor e tendo um rendimento baixo de ácidos graxos (SATYARTHI et al., 2011). Por estequiometria, uma molécula de triglicerídeo requer três moléculas de água (razão molar óleo: água = 1:3), produzindo três moléculas de ácido graxo e uma molécula de glicerol. Com excesso de água, o equilíbrio da reação é deslocado da esquerda para direita, no sentido dos produtos (ácidos graxos e glicerol) (SATYARTHI et al., 2011).

O processo de hidrólise é influenciado pela temperatura de reação, pela razão água-óleo, pela solubilidade da água na fase óleo e pelo tipo de catalisador (WANG et al., 2012).

A reação de hidrólise ocorre na fase óleo, devido à dissolução de pequenas quantidades de água nesta fase, o que pode ser favorecida pelo uso de agitação, ou de um catalisador. A água é mais solúvel em ácidos graxos (ou em gorduras ácidas), do que em gorduras neutras. Assim, a reação em seus estágios iniciais é lenta. Na medida em que a reação progride, a emulsificação torna-se mais difícil. No entanto, a solubilidade da água no óleo/gordura, 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, e 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 (LASCARAY, 1952).

A reação de hidrólise pode ser realizada utilizando catalisadores heterogêneos ácidos, enzimas, ou, ainda, conduzida em processos não-catalíticos, utilizando fluidos em condições subcríticas ou supercríticas (CRISOSTOMO, 2018)

A reação de hidrólise é conduzida, normalmente 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 o emprego de catalisadores, obtendo-se rendimentos entre 96 e 99%. Os produtos resultantes são ácidos graxos extremamente escuros, havendo a formação de duas fases, a fase oleosa a qual é constituída principalmente de ácido graxo e a fase aquosa e contém glicerol (CASTRO et al, 2004). O processo tem duração de 2 a 48 horas e pode ser realizado utilizando-se óleos e/ou gorduras com qualquer teor de ácidos graxos e umidade, além de resíduos industriais e domésticos (PATIL et al., 1988; NGAOSUWAN et al., 2009).

Há anos, diferentes variações do processo de hidrólise têm sido utilizadas industrialmente, com o objetivo de produzir ácidos graxos livres. Os principais exemplos são:

- Processo em batelada utilizando autoclave (LASCARAY, 1952; PATIL et al., 1988);
- Processo Twitchell (*U.S. Patente* 601,603, 1898);
- Processo Eisenlohr (*U.S. Patente* 2,154,885, 1939);
- Processo Colgate-Ermerly (*U.S. Patente* 4671959, 1953)
- Processo de fluxo contínuo em contra-corrente (*U.S. Patente* 2139589, 1936);
- Processo de saponificação seguido por acidulação (*U.S. Patente* 6,646,146 B1, 2003).

O processo em autoclave utiliza altas pressões, sendo assim, mais rápido do que o processo Twitchell (PATIL et al., 1988). As autoclaves são usualmente aplicadas em operações em pequena escala, enquanto os reatores contínuos são empregados em operações de grande escala (SATYARTHY et al., 2011).

De um modo geral, a hidrólise térmica, isto é, não-catalítica, requer o uso de grandes quantidades de vapor superaquecido e de grandes reatores feitos de materiais resistentes à corrosão, que demandam, muitas vezes, elevados investimentos financeiros (NGAOSUWAN et al., 2009).

A reação de hidrólise requer temperaturas relativamente altas e pressão alta para manter a reação em fase líquida. A temperatura além de favorecer a taxa de reação aumenta a taxa de difusão da água e do glicerol na fase oleosa. Quanto maior a temperatura de reação, maior a taxa de difusão da água no óleo e mais rapidamente a reação ocorrerá (WANG et al., 2012)

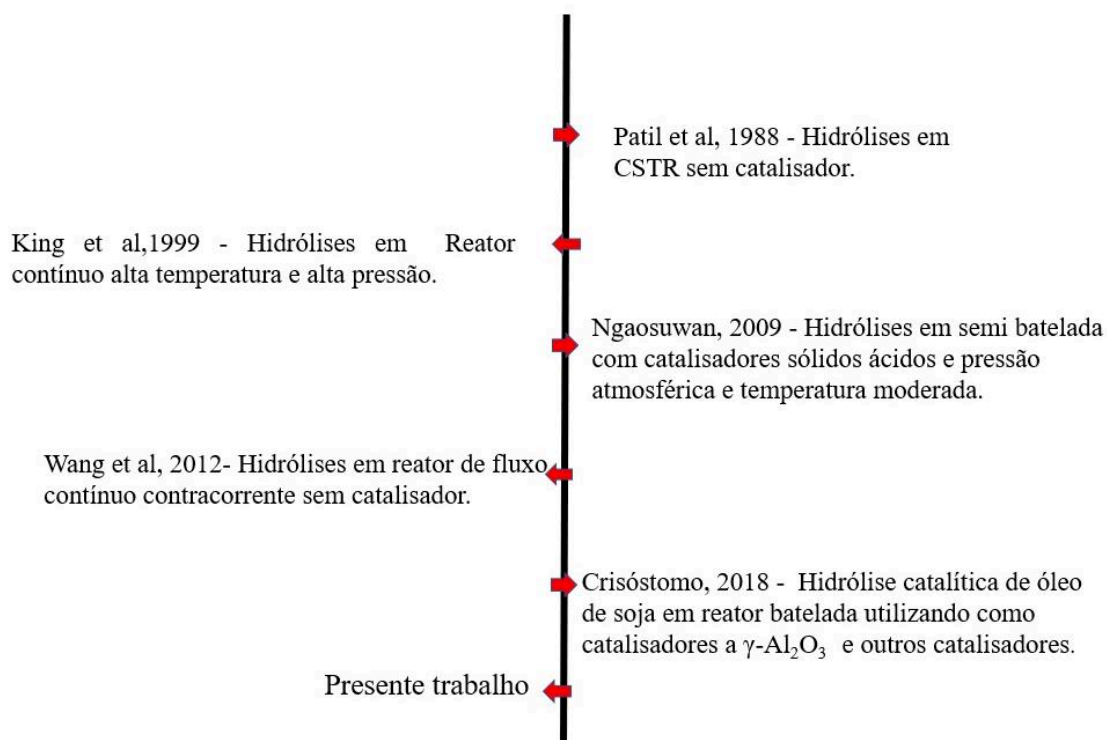
Quando a taxa de reação é inicialmente baixa e em seguida aumenta gradativamente, ocorre o período de indução. Tal período é devido à baixa solubilidade da água no triglicerídeo (LASCARAY, 1952). O período de indução termina quando há 10-20% de ácidos graxos livres. Sugere-se que os ácidos graxos livres podem atuar como catalisadores ácidos na reação, ou seja, o ácido graxo livre seria um auto catalisador de reação (MOQUIN et. al, 2006).

Crisóstomo (2018) estudou a hidrólise catalítica de óleo de soja em reator batelada utilizando como catalisadores a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbOPO<sub>4</sub>. As reações catalisadas pelos

compostos à base de nióbio prosseguiram lentamente, com baixo rendimento em ácidos graxos livres. Com a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  como catalisador, a reação completa foi facilitada, obtendo-se uma elevada conversão de mono e diglicerídeos e alto rendimento em ácidos graxos livres. Provavelmente, o catalisador promoveu o aumento da solubilidade da água no óleo, acelerando a reação.

Na Figura 9 são apresentados em formato de linha do tempo alguns estudos de hidrólise de triglicerídeos.

Figura 9: Linha do tempo de alguns estudos de hidrólise de triglicerídeos.



Estudos recentes mostraram que ao utilizar um catalisador adequado (bifuncional: sítios ácidos para a reação de hidrólise e sítios metálicos para a reação de hidrogenação, Ni; Ni-Sn), o glicerol formado durante a hidrólise dos óleos vegetais pode sofrer reações de reforma em fase líquida (*Aqueous Phase Reforming* - APR), gerando hidrogênio e dióxido de carbono, “*in situ*”. O hidrogênio gerado pode hidrogenar os ácidos graxos insaturados, formados durante a hidrólise, levando a ácidos graxos saturados ou menos insaturados (SILVA et al., 2008, DÍAZ et al, 2012, CRISÓSTOMO, 2018). Após a hidrólise-hidrogenação simultânea, os ácidos graxos formados podem sofrer

descarboxilação ou descarbonilação, formando alcanos ou olefinas que, com algumas alterações em suas insaturações, podem produzir o diesel verde (HOLLAK, et al., 2014; MIAO, et al., 2016).

## 2.15 Cinética da reação de hidrólise

Vários estudos sobre a cinética podem ser encontrados na literatura, mas a maior parte aborda o processo em modo descontínuo.

Hartman (1951) determinou a hidrólise de Twitchell como de primeira ordem e que a reação ocorria em fase oleosa.

Sturzenegger e Sturm (1951) estudaram a reação de hidrólise catalítica em reator batelada e propuseram um modelo assumindo a reação como sendo irreversível e de pseudoprimeira ordem.

Jeffrey et al (1961) também propôs um modelo para a reação de hidrólise assumindo a reação como sendo irreversível e pseudoprimeira ordem em um reator em coluna com pulverização.

Patil et al (1988) desenvolveram um modelo cinético contendo quatro parâmetros de equilíbrio e um parâmetro de taxa para descrever os fenômenos da hidrólise térmica líquido-líquido. Nesse estudo, presume-se, também, que a hidrólise é de primeira ordem ocorrendo em fase oleosa e a conversão e triglicerídeos em diglicerídeo limitava a taxa.

Minami e Saka (2006) propuseram um modelo de segunda ordem e desenvolveram um mecanismo autocatalítico. O estudo destes concentrou-se no efeito da AGL na reação autocatalítica e assumiu que a taxa de triglicerídeos fosse igual a taxa dos diglicerídeos e monoglicérides. Esta pesquisa abordou suficientemente a concentração de AGL no sistema, mas não apresentou informações sobre triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicérides.

Moquin et al (2006) desenvolveram um modelo cinético baseado na hidrólise de óleo de canola em sistema descontínuo em condições supercríticas. Este modelo previu as concentrações de todos os componentes em cada período de tempo sob condições particulares e determinou a influência da temperatura, pressão e razão molar inicial dos reagentes. As constantes de velocidade de todas as etapas da reação também foram calculadas.

Alenezi (2009) estudou a cinética da hidrólise de triglicerídeos em água subcrítica em reator tubular, nas temperaturas de 270 a 350°C considerando reação de primeira ordem e reversível. O autor obteve também as taxas das reações inversas, que foram próximas de 0, o que o fez inferir que as reações são irreversíveis.

Milliren et al (2013) propôs um modelo de hidrólise de óleo de soja em água subcrítica na faixa de temperatura de 250 a 300°C. O modelo propõe reações reversíveis para produção de ácidos graxos livres.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Preparação de Catalisadores**

Crisóstomo (2018) realizou a reação de hidrólise em reator batelada utilizando os catalisadores  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e NbOPO<sub>4</sub>. Dentre esses catalisadores, o catalisador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o que forneceu maior conversão de triglicerídeos, sendo por isso empregado nas reações de hidrólise do presente trabalho.

A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi obtida por meio da calcinação da Boemita BASF a 500° C em mufla por 4 h rampa do aquecimento de 10°C/min.

#### **3.2 Caracterização dos catalisadores**

##### **3.2.1 Análise Textural**

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

Medidas de fisissorção de N<sub>2</sub> foram utilizadas para determinação das características texturais do catalisador empregado na reação de hidrólise, onde a área superficial específica foi obtida utilizando o método BET (Brunauer, Emmet e Teller), o volume específico e o diâmetro de poros foram obtidos pelo método BJH a partir da



isoterma de adsorção/dessorção. Tais medidas foram realizadas no equipamento ASAP 2020.

Para a análise de fisissorção as amostras foram previamente tratadas à vácuo com rampa de aquecimento de 1°C/min até 90 °C e permaneceram a 90°C por 4 h para a remoção de impurezas voláteis e umidade e, posteriormente, resfriadas até a temperatura ambiente, iniciando-se a análise a uma temperatura de -196°C com N<sub>2</sub> líquido, obtendo assim as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> em diferentes pressões parciais (p/p<sub>0</sub>).

Os resultados de área específica, diâmetro e volume dos poros foram obtidos diretamente do software do equipamento ASAP 2020.

### **3.2.2 Difração de raio-X (DRX)**

As análises de DRX foram realizadas em um equipamento Bruker D2Phaser do Laboratório LABPEMOL (Laboratório de Peneiras Moleculares) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre (CuK $\alpha$ ,  $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye.

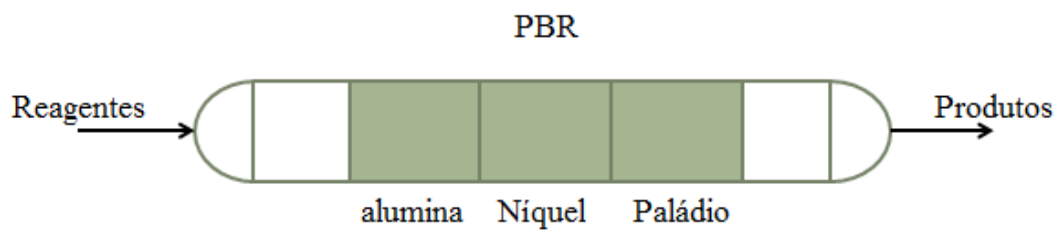
Os difratogramas foram obtidos nas seguintes condições: varredura entre  $2\theta = 10$  a 80°, com um passo de 0,02° e um tempo aquisição de 1s.

## **3.3 Reação de hidrólise**

### **3.3.1 Equipamentos**

Os experimentos foram conduzidos em um reator tubular contínuo PFR (*Plug Flow Reactor*) (R-01). Para as reações com catalisador, o reator que pode ser caracterizado como um PBR (*Packed Bed Reactor*) teve como objetivo criar um sistema contínuo para o processo, visto que este tende a ser o mais rentável e mais aceito pela indústria. É possível desenvolver um leito de catalisadores em série (Figura 10) capaz de converter a mistura reacional em produto num mesmo reator, promovendo as reações de hidrólise, hidrogenação e descarboxilação/decarbonilação.

Figura 10: Esquema de associação de catalisadores no reator PBR.



A unidade é apresentada na Figura 11 e o fluxograma da planta é apresentado na Figura 12:

Figura 11 : Imagem da unidade de hidrólise do óleo de soja.

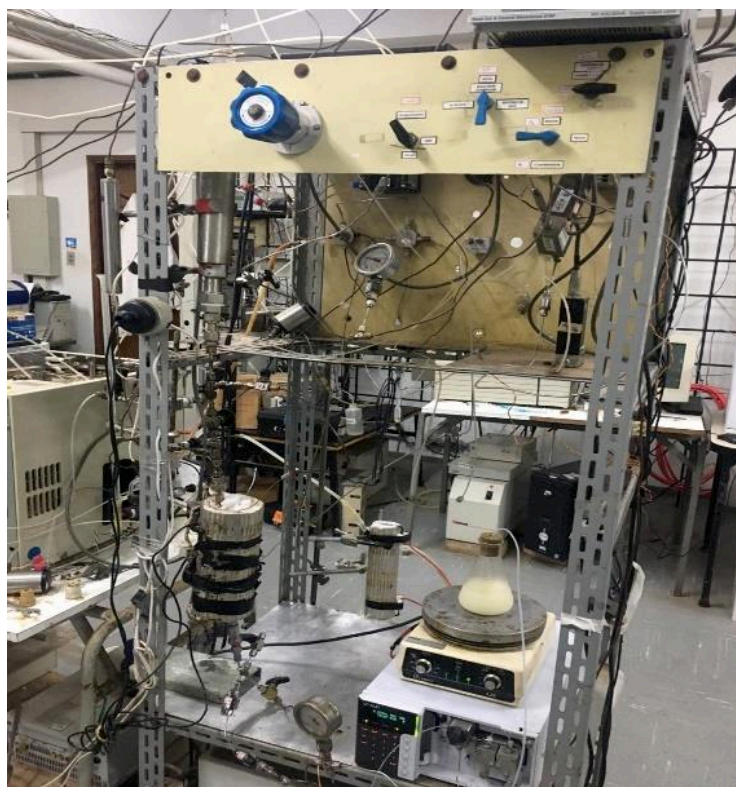
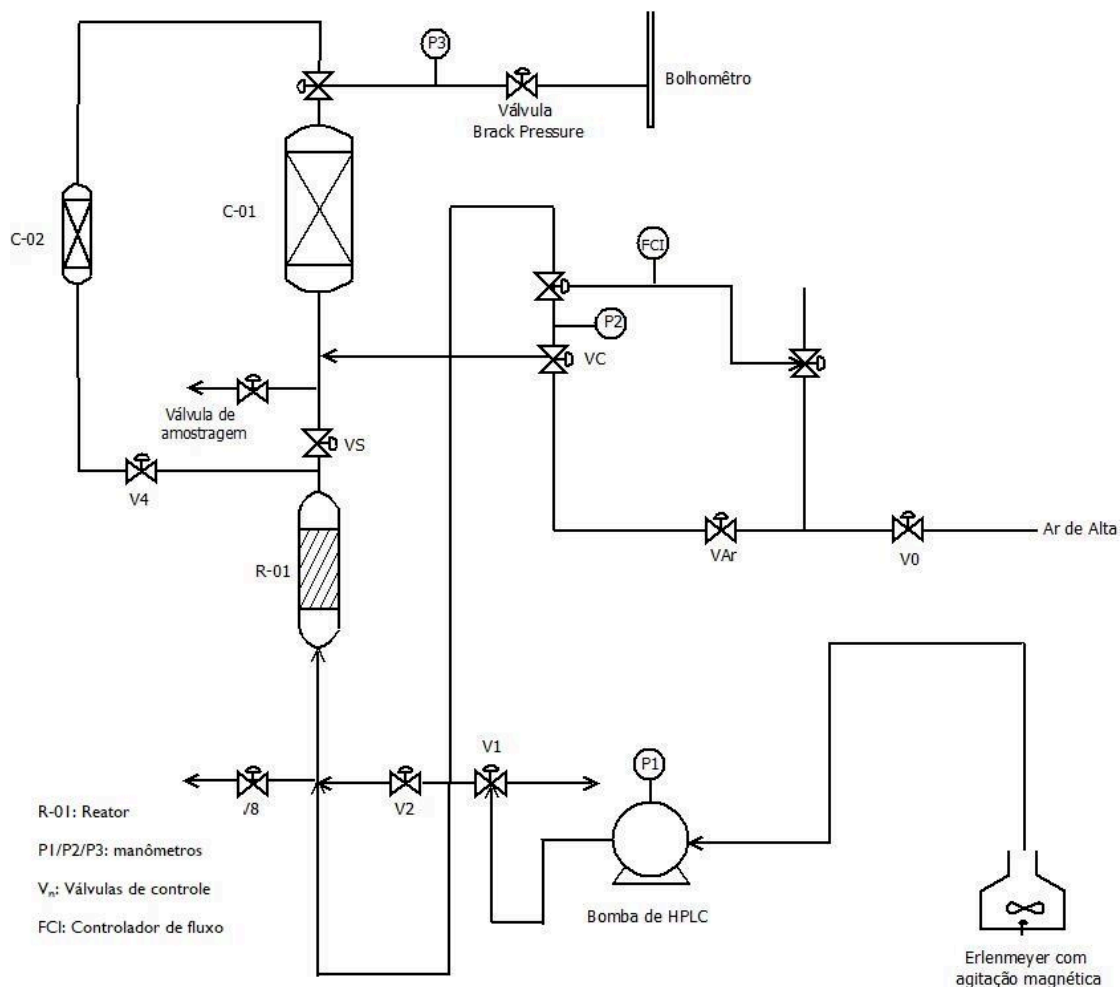


Figura 12: Fluxograma de processo de hidrólise



O reator empregado nas reações consiste em um tubo de aço de 7,0 mm de diâmetro interno e 25 cm de comprimento, aquecido por um sistema térmico composto por um forno elétrico ligado a um controlador de temperatura e um termopar.

O sistema é pressurizado com fluxo baixo de Argônio (Ar). A pressão é controlada por meio de uma válvula de contrapressão (*backpressure*) instalada na linha e há um bolhômêtro ao final da linha para medição da vazão de gás. Os produtos são resfriados no condensador (C-01) e removidos pela válvula de amostragem à medida que C-01 vai se enchendo. Para garantir o fluxo contínuo nos momentos de amostragem, há uma linha by-pass com um condensador menor (C-02). Os reagentes são misturados em um erlenmeyer com um agitador magnético e bombeados por uma bomba de cromatografia líquida (HPLC). A linha conta com 3 aferidores de pressão, dois manômetros e um indicador de pressão na própria bomba. Para análises dos produtos é utilizado o aparelho de cromatografia gasosa GC-2010 da marca Shimadzu com detector do tipo FID (*Flame*

*Ionization Detector* – Detector por Ionização em Chama) com uma coluna do tipo OEM, utilizando Hélio como gás de arraste.

### 3.3.2 Reação

Para a reação preparou-se uma mistura de 100 g de água destilada e 100 g de óleo de soja, afim de que a água estivesse em excesso molar no interior do reator. A mistura de água e óleo foi colocada para agitação no erlenmeyer com o agitador magnético. Enquanto isso, o leito catalítico foi preparado no reator com o catalisador previamente pesado e lã de vidro para que o catalisador não fosse arrastado. Conectou-se o reator à linha, pressurizou-se a linha com Argônio e ligou-se o forno. Realizou-se a purga na bomba e assim que a temperatura do forno atingiu o setpoint foi iniciado o bombeamento da mistura. Tendo-se o volume aproximado do condensador e a vazão utilizada foi possível calcular o intervalo máximo de tempo em que se pôde tirar drenos sem que chegue líquido na linha preconcebida para receber apenas gás, e também, calcular o volume de dreno desejado por amostra. No caso dos experimentos realizados neste reator estudado, por possuir um condensador principal superdimensionado em questão de volume útil, para um dreno de aproximadamente 40 mL esse prazo se fez em 14 h. Para garantir que o sistema atingisse uma conversão de estado estacionário o reator operou por mais de 60 h. Nas primeiras horas de reação, foram colhidos dados de pressão, temperatura e vazão de gás do sistema, e o mesmo foi feito a cada dreno retirado durante a reação. Depois de retirados os drenos, esses foram colocados em repouso para separação das fases oleosa e aquosa. Na Figura 13 é apresentado uma das amostras após passar pelo reator.

Figura 13: Amostra após passar pelo reator.



### 3.4 Procedimentos analíticos

- **Análises da fase oleosa**

Para a análise das amostras, foi construída uma curva de calibração utilizando o próprio óleo de soja como amostra do triglicerídeo visto que o mesmo possui 98% (m/m) de triglicerídeo em sua composição. Foram criadas então 5 soluções de óleo de soja com as concentrações de 100%, 75%, 50%, 25% e 10% (V/V) de óleo de soja diluídos em n-heptano. Para cada solução foi feita análise com 10mg de amostra previamente homogeneizada em um vial de 10 mL. Foi adicionado ao vial então 8 mL de n-heptano (solvente) e agitado. Por meio da análise no cromatógrafo, obtiveram-se os cromatogramas, dos quais foram retirados, segundo o tempo de retenção dos triglicerídeos, a área dos picos correspondentes para cada concentração. Ao aglomerar os dados, construiu-se a curva de calibração.

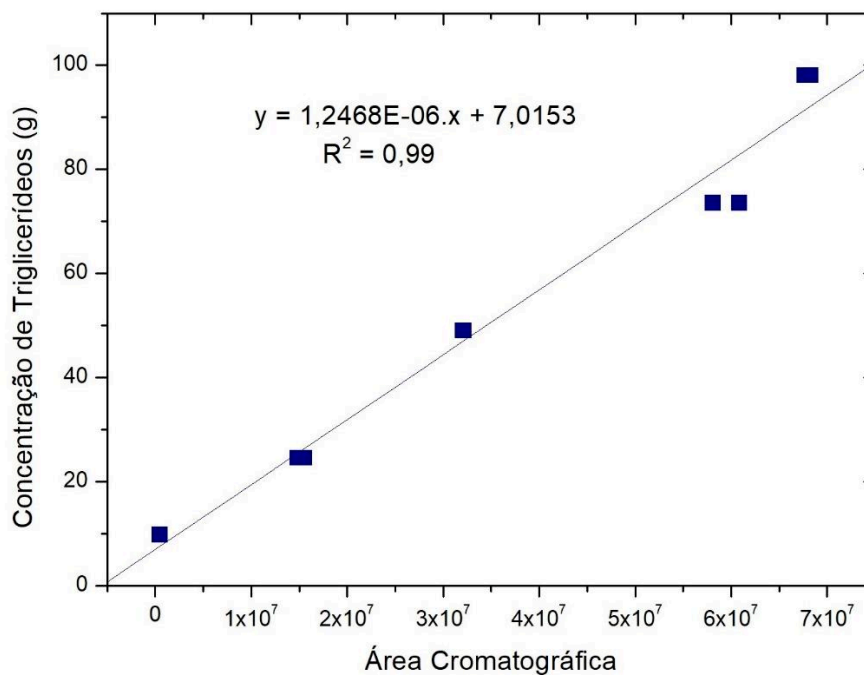
As amostras preparadas foram analisadas no cromatógrafo GC-2010 da marca Shimadzu. A concentração de triglicerídeos (TG) foi determinada através do método EN 14105. As condições das análises cromatográficas estão resumidas no Quadro 2.

Quadro 2: Condições das análises cromatográficas

	<b>Método de análise</b>
<b>Temperatura do Forno</b>	50°C por 1 min, na taxa de 15°C/min 230°C por 0 min, na taxa de 7°C/min 370°C por 5 min, na taxa de 10°C/min
<b>Injetor</b>	370°C
<b>Detector</b>	380°C
<b>Gás de Araste</b>	Hélio
<b>Volume da amostra</b>	1 µL

A curva de calibração dos triglicerídeos é apresentada na Figura 14:

Figura 14: Curva de calibração dos triglicerídeos



Através da curva de calibração dos triglicerídeos foi possível determinar a quantidade em massa de triglicerídeos que não reagiu, a partir da área do pico correspondente ao reagente, conforme Eq. 1:

$$[TG] = f * A + b \quad (2)$$

Onde:

$[TG]$  = Concentração mássica de triglicerídeo na amostra.

$A$  = Área do pico de triglicerídeos na amostra.

$f$  Coeficiente angular da curva de calibração da curva gerada.

$b$  = Coeficiente linear da curva de calibração gerada.

O óleo de soja possui 98% de glicerídeos, sendo que estes encontram-se na forma de triglicerídeos.

Assim a conversão dos triglicerídeos ( $X_{TG}$ ) é dada pela Eq. 2:

$$X_{TG}(\%) = \frac{(98 - [TG])}{98} * 100 \quad (3)$$

Considerando a massa molar do óleo igual a 874 g/mol (FROEHNER; LEITHOLD; LIMA, 2007) em 100 mg de óleo de soja tem-se  $1,12 \times 10^{-4}$  mols de triglicerídeos.

### 3.5 Estudo da influência do WHSV

O *Weight Hourly Space Velocity* - WHSV corresponde à velocidade mássica espacial por hora e é dada multiplicando-se a densidade da mistura pela vazão volumétrica da mistura reacional (0,05 mL/min) e dividindo-se pela massa do catalisador. A densidade da mistura foi obtida da massa resultante de 0,5mL de água e 0,5 mL de óleo de soja, resultando em 0,839 g/mL.

A fim de se estudar a influência do WHSV, as reações de hidrólise foram realizadas utilizando diferentes quantidades de catalisador: 0,5; 1; 3;5; 6 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Também foi realizada uma reação sem catalisador denominada de branco.

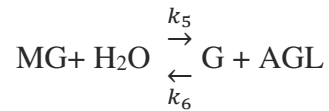
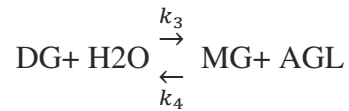
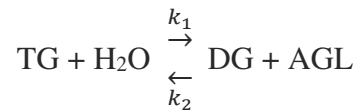
As condições das reações do estudo da influência do WHSV são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Condições experimentais das reações do estudo da influência do WHSV

Parâmetro	valor
Pressão	50 bar
Temperatura	250 °C
Vazão de alimentação	0,05 mL/min
Razão mássica Água-Óleo	1:1

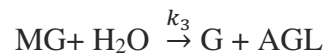
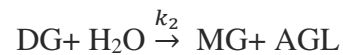
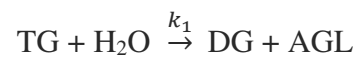
### 3.6 Determinação de Parâmetros cinéticos

Como mencionado anteriormente, a reação de hidrólise de óleos consiste em três etapas de reação. Uma molécula de TG é hidrolisada em uma molécula de DG para produzir uma molécula de AGL, e DG, e em sequência hidrolisado para MG que é posteriormente hidrolisado para glicerol, produzindo três moléculas de AGL no total. Esses passos podem ser representados por um conjunto de três equações reversíveis (NGAOSUWAN et al., 2009).



Considerando a reação com sendo de primeira ordem e irreversível.

Tem-se:



As taxas de reação podem ser descritas pelas seguintes equações:

$$-r_{\text{TG}} = k_1 \cdot C_{\text{TG}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

$$-r_{\text{DG}} = k_2 \cdot C_{\text{DG}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} + k_1 \cdot C_{\text{TG}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

$$-r_{\text{MG}} = k_3 \cdot C_{\text{MG}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} + k_2 \cdot C_{\text{DG}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

Com baixas conversões e considerando o reator diferencial, a velocidade de reação (-r) pode ser calculada através da equação de projeto de reator de leito fixo com fluxo contínuo (PBR). Considerando  $\Delta F_A = F_{A0} - F_A$  e  $\Delta W = W - 0$

$$-r = \frac{dF}{dW} = \frac{F \cdot x}{W} \quad (7)$$



Onde:

F= vazão de alimentação

W= massa de catalisador

x= conversão

Quando não se trata de reator diferencial com baixas conversões tem-se:

$$k_i \cdot C_A^\alpha = k_i \cdot \left(\frac{F_A}{v}\right)^\alpha = \frac{dF_A}{dW} \quad (8)$$

Sendo,

$k_i$  = constante de velocidade

$C_A^\alpha$  = concentração do reagente A

$F_A$  = vazão de alimentação do reagente A

$dW$  = variação da massa de catalisador

$v$  = vazão de alimentação

$\alpha$  = dado pela ordem da reação

Assim:

$$\int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{F_{A0} \cdot dx_A}{(F_{A0})^\alpha (1-x_A)^\alpha / [v_0(1+\varepsilon_A x_A)]^\alpha} = \int_0^W k_i \cdot dW \quad (9)$$

Para reação de primeira ordem,  $\alpha = 1$

$$\int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)/[v_0(1+\varepsilon_A x_A)]} = \int_0^W k_i \cdot dW \quad (10)$$

As constantes cinéticas, no modelo assumido, apresentam uma dependência com a temperatura e foram obtidas utilizando a equação de Arrhenius, onde  $A_0$  e  $E_{Ai}$  são respectivamente o fator pré-exponencial, que mede a frequência com que as moléculas colidem;  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura de cada condição reacional, conforme Equação 10:

$$k_i = A_0 \cdot e^{\frac{-E_{Ai}}{RT}} \quad (11)$$

Linearizando tem-se:

$$\ln(k_i) = \ln(A_0) + \left(\frac{-E_{Ai}}{R}\right) * \frac{1}{T} \quad (12)$$

A fim de se obter os parâmetros cinéticos da reação, foram realizadas três reações de hidrólise a diferentes temperaturas ( 240, 250 e 260°C ) a pressão de 40 bar com 0,5 g de catalisador  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As reações foram mantidas por mais de 60 h, garantindo-se assim o estado estacionário. As reações foram realizadas com vazão de alimentação da mistura de 0,05 mL/min.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização do catalisador $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.1.1 Fisissorção de N<sub>2</sub>

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da área específica ( $A_{BET}$ ) determinada pelo método BET, do volume ( $V_{poro}$ ) e diâmetro dos poros ( $D_p$ ) determinados pelo método BJH do catalisador  $\gamma$ - alumina, empregado nas reações de hidrólise catalítica do óleo de soja.

Tabela 4: Análises da textura do catalisador  $\gamma$ - alumina, empregado nas reações de hidrólise catalítica do óleo de soja.

Catalisador	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	$V_{poro}$ (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )	$D_p$ (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	233	0,44	7,91

A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é um catalisador amplamente utilizado na catálise devido à sua elevada área específica, o que permite uma grande dispersão da fase ativa. Essa mesma característica faz com que a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seja um excelente suporte.

O catalisador em questão possui características como boa resistência mecânica, alta estabilidade térmica, que permite a formação de barreiras que evitam a formação de aglomerados de partículas de atividade catalítica inferior.

Crisóstomo (2018) realizou a reação de hidrólise em reator batelada utilizando os catalisadores  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o  $\text{NbOPO}_4$ , também compostos sólidos de caráter ácido.

Os valores de área superficial BET, volume e diâmetro dos poros e conversão obtidos por Crisóstomo (2018) na reação de hidrólises de triglicerídeos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Análises da textura de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o  $\text{NbOPO}_4$  e conversão obtidas na reação de hidrólise de triglicerídeos em reator batelada no trabalho de Crisóstomo (2018)

<b>Catalisador</b>	<b>A BET (<math>\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>V<sub>poro</sub> (<math>\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>D<sub>p</sub> (nm)</b>	<b>X<sub>TG</sub> no reator batelada</b>
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	236	0,62	10	100
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	117	0,15	6	70
$\text{NbOPO}_4$	19	0,30	7	65

FONTE: Adaptado de Crisóstomo (2018)

Comparando-se os resultados apresentados nas Tabelas 4 e 5, verifica-se que os valores para área superficial, diâmetro e volume dos poros apresentados na Tabela 4 foram semelhantes aos valores encontrados por Crisóstomo (2018).

O catalisador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dentre os demais catalisadores estudados por Crisóstomo (2018), foi o que apresentou maior área superficial, maior diâmetro e volume de poros e consequentemente maior conversão de triglicerídeos.

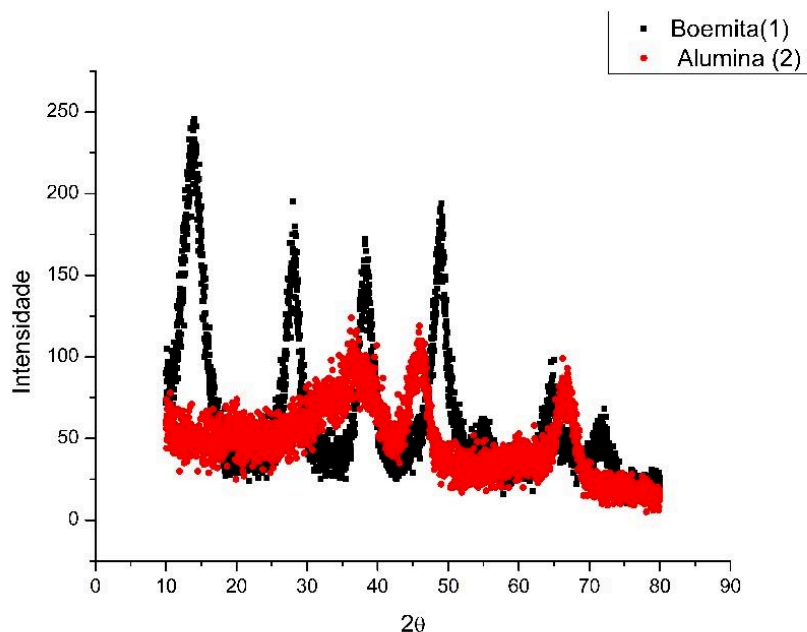
Como uma reação catalítica ocorre na superfície ativa do sólido, uma grande área específica é essencial na obtenção de uma velocidade de reação significativa.

Em muitos catalisadores, essa área é fornecida por uma estrutura porosa. Onde o sólido contém muitos poros de diâmetro pequeno e a superfície desses poros fornece a área necessária à alta velocidade.

### 4.1.2 Difração de raio X (DRX)

Na Figura 15 é apresentado o difratograma de raios X do catalisador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e da Boemita.

Figura 15: Difratograma Alumina e Boemita



Com o auxílio do programa Crystallographica Search-Match, foi possível confirmar as fases presentes em ambos os compostos.

Conforme apresentado na Figura 16 e na Figura 17, o catalisador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  consiste predominantemente em óxido de alumínio. Enquanto a Boemita BASF 250 consiste predominantemente de hidróxido óxido de alumínio.

Figura 16: Difratoograma da Alumina gerado no Crystallographica Search-Match

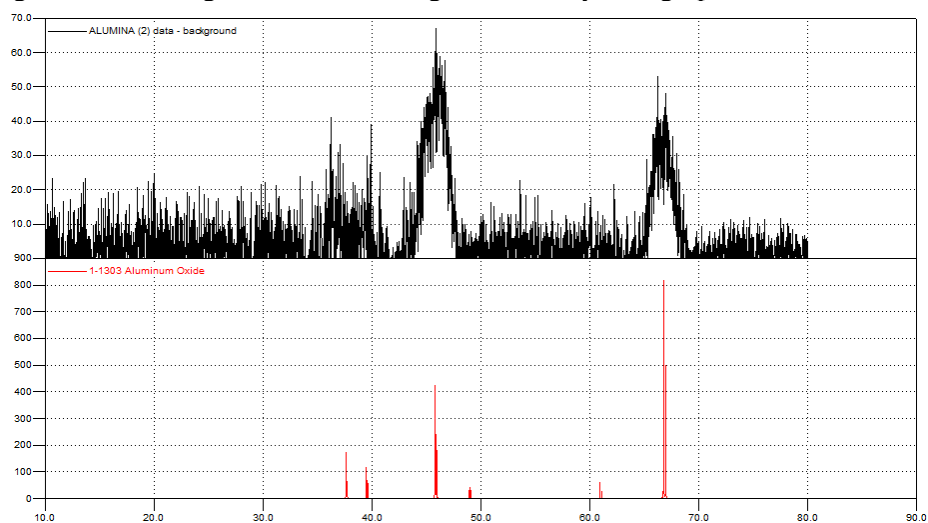
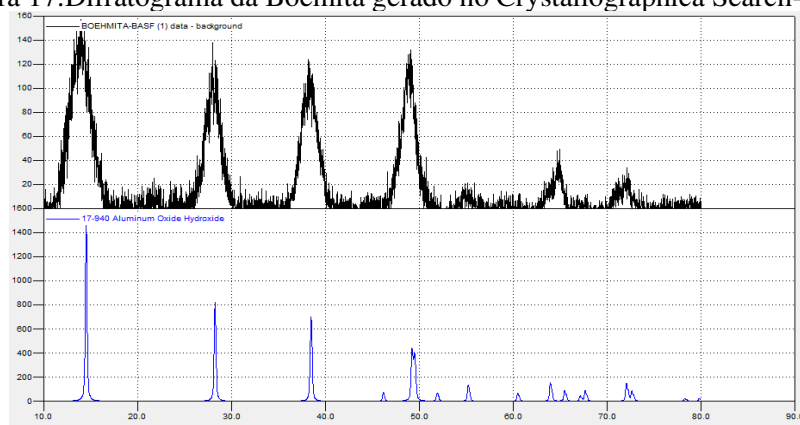
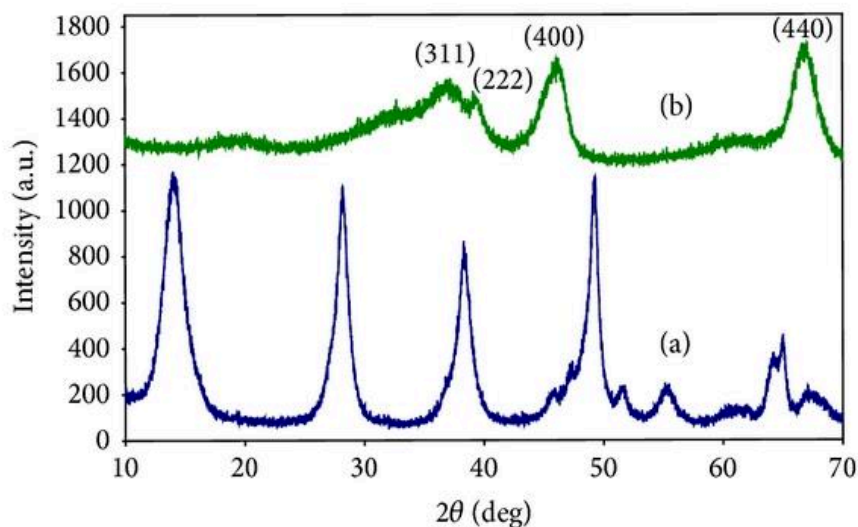


Figura 17: Difratoograma da Boehmita gerado no Crystallographica Search-Match



Adamowska e Costa (2015) obtiveram resultados semelhantes, como apresentado na Figura 18.

Figura 18: Difratoograma da Alumina e Boemita de Adamowska e Costa (2015)  
(ADAMOWSKA; COSTA, 2015)



Os picos de difração da boemita em 14°, 28°, 38°, 49° e 55° são amplos e bem definidos. As amplas linhas de difração revelam que os cristais são muito pequenos. A amostra de boemita foi classificada como pseudoboemita já que os picos não são agudos e intensos.

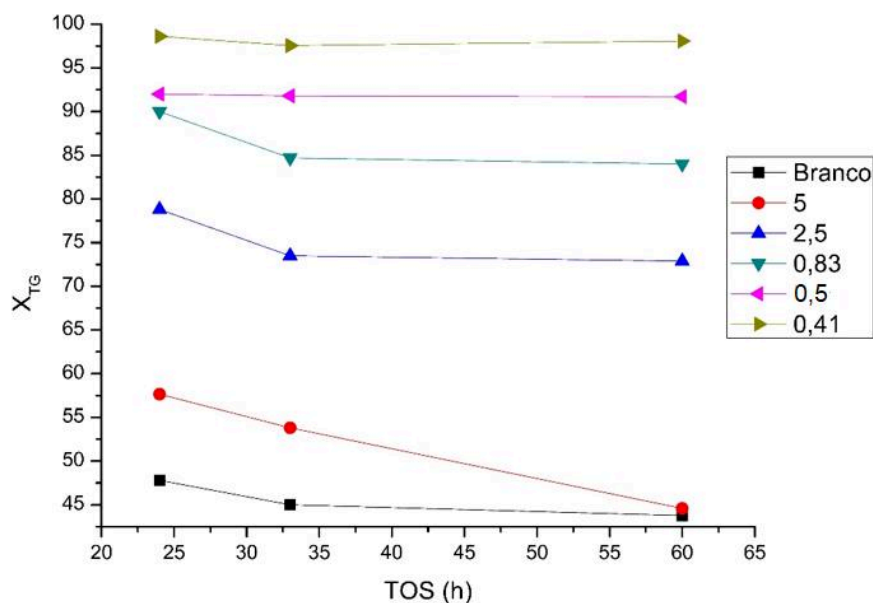
Pode-se observar uma diminuição da intensidade de pico e a alteração na aparência dos principais picos característicos da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a calcinação da pseudoboemita.

A alumina apresentou picos de difração nas posições aproximadas de 45°, 44° e 66° que se referem a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de estrutura amorfa e/ou de baixa cristalinidade.

## 4.2 Testes Catalíticos

Na Figura 19 são apresentadas as conversões de triglicerídeos em função do TOS, para a reação sem catalisador (branco) e para as reações com variação de WHSV de 5; 2,5; 0,83; 0,5 e 0,41 h<sup>-1</sup>.

Figura 19: Conversão de triglicerídeos em função do tempo de reação para cada WHSV explorado.



Para a reação sem catalisador, foi obtida uma conversão de aproximadamente 47%. Com a diminuição do WHSV, ocorre o aumento da conversão dos triglicerídeos. Para a reação com WHSV de  $0,4 \text{ h}^{-1}$ , isto é, com 6 g de catalisador, a conversão foi de 97%. Quanto maior a massa de catalisador, maior a conversão, ou seja, maior quantidade de sítios ativos disponíveis para que a reação de hidrólise ocorra.

Patil et al. (1988) obtiveram uma elevada conversão de TG, a  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  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 e 15 min, a  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  e 180 bar, com 97% de conversão de TG, sem catalisador, em um reator contínuo. Utilizando um reator batelada, a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e 150 bar, os mesmos autores obtiveram um produto constituído por 34% de ácidos graxos livres e uma quantidade significativa de monoglicérides e diglicérides.

Ngaosuwan et al. (2009) estudaram a hidrólise em um reator semibatelada, usando catalisadores sólidos ácidos e pressão atmosférica obtendo conversões de 35% a  $150^\circ\text{C}$  e uma reação de 2 h. Segundo os autores, os catalisadores utilizados apresentaram uma desativação que provavelmente foi causada pela forte adsorção de produtos intermediários nos sítios catalíticos.

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

Crisóstomo (2018) em um reator batelada, utilizando 10 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador (10% de catalisador em relação à massa inicial de triglicerídeo), atingiu aproximadamente 100 % de conversões de triglicerídeos.

Na Tabela 6 é apresentada a seletividade dos produtos para cada WHSV da reação com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a comparação com a seletividade obtida no processo batelada por Crisóstomo (2018).

Tabela 6: Seletividade dos ácidos graxos, monoglicerídeos e diglicerídeos em função do WHSV comparada aos dados de seletividades obtidos pelo trabalho de Crisóstomo (2018)

Ácido Graxo	Seletividade (%)				
	Branco	WHSV (h <sup>-1</sup> ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Reator Batelada*
		2,5	0,83	0,5	
Ácido palmítico	10,75	11,30	10,75	11,03	11,19
Ácido oleico	6,5	7,56	6,5	6,48	23,14
Ácido linoleico	67,12	69,92	67,12	73,08	50,55
Ácido linolênico	3,03	3,62	3,03	3,20	6,16
Ácido esteárico	0,88	0,57	0,88	0,83	3,92
MG+DG	11,72	6,92	11,72	5,38	5,41

\*Dados obtidos em reator batelada por Crisóstomo (2018).

As seletividades foram mantidas com a variação do WHSV, visto que o aumento da massa de catalisador não influencia na seletividade, apenas na conversão. A seletividade para os ácidos graxos livres (73% para o ácido linoleico) é um importante ponto de partida para os futuros trabalhos considerando a hidrólise-hidrogenação simultânea do óleo de soja, visando obter o diesel verde, após reações de descarboxilação/descarbonilação dos ácidos graxos livres.

### 4.3 Determinação dos parâmetros cinéticos

Para cada temperatura de reação, foram calculados a conversão de triglicerídeos ( $x_{TG}$ ) e, através da equação (10), a constante da reação da conversão de triglicerídeos ( $k_1$ ), como apresentados na Tabela 7.

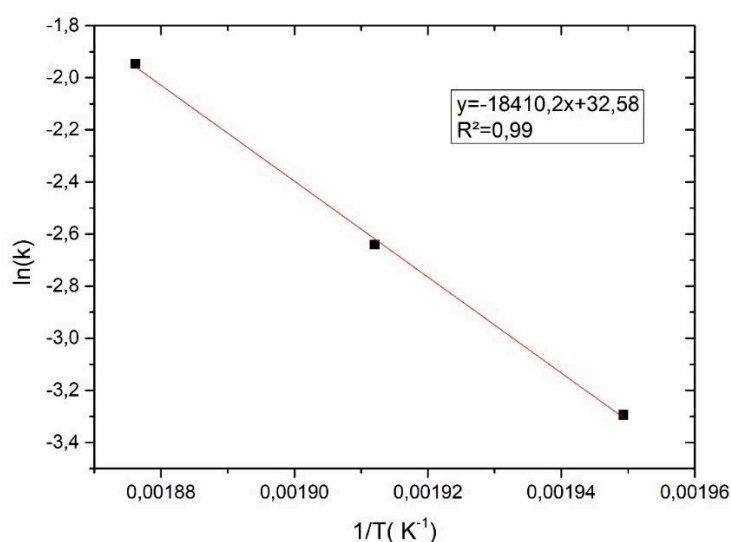


Tabela 7: Temperatura, conversão e constantes da reação.

T (°C)	T (K)	xTG (%)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )
240	513	31,85	0,0371
250	523	51,74	0,0713
260	533	76,36	0,1427

Verificou-se um aumento das constantes da taxa de reação ( $k_1$ ) em função do aumento da temperatura, evidenciando que o aumento da temperatura favorece a reação.

A partir da Equação (12) e com o auxílio do software OriginPro obteve-se um gráfico da variação de  $\ln(k)$  em função do inverso da temperatura como apresentado na Figura 20.

Figura 20: Variação do  $\ln(k_1)$  em função do inverso da temperatura.

Através da interceptação da reta no eixo das coordenadas e sua inclinação, determinou-se o fator pré-exponencial ( $A_0$ ) e a energia de ativação da reação ( $E_A$ ).

A energia de ativação obtida foi de 153,06 KJ/mol e o fator pré-exponencial encontrado foi de  $1,41 \times 10^{14}$ .

A energia de ativação é a energia mínima que os reagentes precisam para que se inicie a reação. O alto valor encontrado indica que é necessária quantidade significativa de energia para se iniciar a reação de hidrólise de triglicerídeos. Assim, espera-se que os valores da energia de ativação das etapas seguintes sejam menores do que os da primeira etapa.

Alenezi (2009), no estudo cinético da hidrólise de triglicerídeos em água subcrítica em reator tubular, nas temperaturas de 270 a 350°C considerando reação de primeira ordem reversível, obteve valores de  $E_{A1}$  e  $A_0$ , respectivamente, 98 KJ/mol e  $5,2 \times 10^6$ . Alenezi obteve também as constantes das taxas das reações inversas, que foram próximas de 0, o que o fez inferir que as reações são irreversíveis.

Milliren (2013) estudou a hidrólise de óleo de soja em água subcrítica em reator batelada a 250°C a 300°C e obteve valores de  $E_{A1}$  de 90,29 KJ/mol.

Almeida (2016), no estudo cinético da hidrólise em água subcrítica do óleo de soja em reator batelada nas temperaturas de 250 °C a 275 °C, considerando-a reversível obteve valores de  $E_{A1}$  e  $A_0$ , respectivamente de 127,12 KJ/mol e  $1,65 \times 10^{12}$ .

## 5.CONCLUSÕES

A área específica do catalisador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizado nas reações é 233 m<sup>2</sup>/g, o volume do poro é 0,44 cm<sup>3</sup>/g e o diâmetro médio de poros 7,91 nm. Como uma reação catalítica ocorre na superfície ativa do sólido, uma área elevada e uma grande quantidade de sítios ativos, é essencial na obtenção de uma velocidade de reação significativa.

A reação de hidrólise catalítica de óleo de soja em leito fixo ocorreu satisfatoriamente nas condições estudadas, atingindo conversão de 97%. O reator de leito fixo, além de apresentar valor de conversão próximo ao obtido no reator batelada, possui vantagens como a operação contínua e menor custo operacional.

O ácido linoleico apresentou seletividade de 73%. A seletividade dos ácidos graxos livres é de suma importância para os futuros trabalhos considerando a hidrólise-hidrogenação simultânea do óleo de soja, visando obter o diesel verde, após reações de descarboxilação/descarbonilação dos ácidos graxos livres.

Para as temperaturas estudadas (240, 250 e 260°C) foram obtidas as constantes de velocidade da primeira etapa da reação ( $k_1$ ) de 0,037; 0,0713 e 0,1427 min<sup>-1</sup>, evidenciando que a taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura. A energia de ativação da primeira etapa da reação ( $E_{A1}$ ) encontrada foi 153,06 KJ/mol e o fator pré- exponencial foi de  $1,41 \times 10^{14}$ . Os altos valores indicam a necessidade de uma quantidade significativa de energia para se iniciar a reação, demonstrando que possivelmente a primeira etapa seja a etapa determinante. Entretanto, é importante determinar os valores de energia de

ativação das demais etapas para se confirmar qual destas controla a reação de hidrólise de triglicerídeos.

A determinação da energia de ativação e da constante da taxa de reação da primeira etapa da reação, levando em conta as considerações feitas na presente Dissertação são um importante ponto de partida para a determinação do mecanismo de hidrólise do óleo de soja.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar as concentrações de água, monoglicerídeos, diglicerídeos e ácidos graxos e glicerol formados na reação de hidrólise.
- Determinar a energia de ativação ( $E_{A2}$ ,  $E_{A3}$ ) e as constantes das taxas de reação ( $k_2$ ,  $k_3$ ) para as reações subsequentes.
- Determinar os parâmetros  $E_A$  e  $A_0$  para temperaturas mais baixas e conseqüentemente baixas conversões considerando reator diferencial.
- Determinar os parâmetros  $E_A$  e  $A_0$  e as constantes cinéticas considerando reação irreversível.
- Estudar a reação de hidrólise-hidrogenação em leito fixo, visando à produção de diesel verde.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A. J. **Desenvolvimento e caracterização de catalisadores de níquel suportados em matrizes de 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.** 2012. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Carlos/SP.

ADAMOWSKA, M.; DA COSTA, P. Structured Pd/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared by Washcoated Deposition on a Ceramic Honeycomb for Compressed Natural Gas Applications. **Journal of Nanoparticles**, v. 2015, p. 1–9, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/601941>

ADEMOLA RABIU, S. E. AND; OYEKOLA, O. Oleochemicals from Palm Oil for the Petroleum Industry. In: **Palm Oil**. p. 91. <https://doi.org/10.5772/57353>

ALENEZI, R.; Leeke G. A.; Santos R. C. D.; Khan A. R. Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 6, p. 867–873, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.12.009>

ALMEIDA, L. **Estudo cinético da hidrólise em água subcrítica do óleo de soja usado em fritura.** 2016. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática.** 5. ed. Viçosa, 2009.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analytica*, v. 26, dezembro 2006/janeiro 2007.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 13 set. 2019.

AVILA, M. D. C. F. **Estudo da Reação de desoxigenação do ácido esteárico sob catalisadores Pd-Ni suportado em NbOPO<sub>4</sub>.** 2018. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.054>

BELLOT, J. C.; CHOISNARD, L.; EDMUNDO CASTILLO, E.; MARTY, A. Combining solvent engineering and thermodynamic modeling to enhance selectivity during monoglyceride synthesis by lipase-catalyzed esterification. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 28, n. 4–5, p. 362–369, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(00\)00326-4](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(00)00326-4)

BERROCAL, G. J. P. **Preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportado em óxido de zircônio e alumínio.** 2005. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia, Salvador/BA.

BIODIESELBR, Petrobras conclui testes em escala industrial para produção de 'diesel

verde. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com>. Acesso em: 24 de jul. de 2020.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 299–314, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00375-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00375-9)

CAMPOS, A. F. P. DE. **Avaliação de catalisadores na reação de desidratação do glicerol**. 2011. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG

CAMPOS, A. R.; LUZ, A. B; BASTOS, F. F.; NOGUEIRA, I. Tratamento de Minérios. **CETEM**, p. 727–750, 2018.

CARIOCA, J. O.B; HILUY FILHO, J. J; LEAL, M. R.L.V. MACAMBIRA, F. S. The hard choice for alternative biofuels to diesel in Brazil. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 6, p. 1043–1050, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.05.012>

CARRIER, X.; MARCEAU, E.; LAMBERT, J. F.; CHE, M. **Transformations of  $\gamma$ -alumina in aqueous suspensions: 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH**. **J. Colloid Int. Sci.**, v. 308, p. 429-437, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.074>

CASTRO, H. F; MENDES, A. A; SANTOS, J.C. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 146–156, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000100025>

CGEE (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos). **Química Verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. São Paulo: Editora Moderna, Universidade de São Paulo, 1981.

CONAB. **Safra Brasileira de Grãos**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos>. Acessado em: 20 de novembro de 2019.

CRISÓSTOMO, C. A. B. **Conversão Catalítica do óleo de soja utilizando catalisadores de Ni e Ni-Sn suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2018. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG.

Da SILVA, M. A. M.; MEDEIROS, V. C.; FREIRE, D. M. G.; LANGONE, M. A. P. Síntese de monocaprina catalisada por lipase em meio sem solvente. In: XIV COBEQ 2002- Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Natal (CD ROM, 6 pp).

DÍAZ, G. C.; TAPANES, N. C.O.; 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>

DELANNAY, F. Characterization of heterogeneous catalysts. Chemical industries series, Vol. 15. New York: Marcel Dekker, 1984. <https://doi.org/10.1201/9781420015751.ch1>

DOMINGUES, L. R. **Catalisadores para a valorização do glicerol: Uma revisão bibliográfica**. 2014. Monografia ( Graduação). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas/MG.

DOUVARTZIDES, S. L. et al. Green diesel: Biomass feedstocks, production technologies, catalytic research, fuel properties and performance in compression ignition internal combustion engines. **Energies**, v. 12, n. 5, 2019. <https://doi.org/10.3390/en12050809>

ELVAN SARI. Green diesel production via catalytic hydrogenation/decarboxylation of triglycerides and fatty acids of vegetable oil and brown grease. p. 128, 2013.

EMBRAPA. **Embrapa Soja**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>. Acesso em 16 de outubro de 2019.

FIGUEIRA, C. E. **Estudo da Reforma a Vapor do Glicerol: Análise Termodinâmica e Avaliação de Catalisadores Pt-Ru suportados em Carbono**. 2010. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG.

FOGLER. H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. 4ª ed. Rio Janeiro, LTC, 2009.

FOLEY, A. **COMSOL Blog**. Disponível em: <<https://br.comsol.com/blogs/packed-bed-reactor/>>. Acesso em: 12 mar. 2020.

FREITAS, L; BUENO, T; PEREZ, V. H; CASTRO, H. F. Monoglicerídeos: Produção por via enzimática e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1514–1521, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600042>

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA, L. F. Transesterification of vegetable oils: Characterization by thin-layer chromatography and density. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2016–2019, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800037>

JEFFREYS, G. V.; JENSON, V. G.; MILES, F. R. The Analysis of a Continuous Fat-Hydrolysing Column. **Trans. Inst. Chem. Eng**, v. 39, p. 389-396, 1961.

GERVAJIO, C. G. **Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil**. In Bailey's Industrial Oil and Fat Products. New York, pp 1-56, 2005. <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio039>

HARES JÚNIOR, S. J. **Conversão enzimática de triacilgliceróis em mono e diacilgliceróis de interesse industrial**. 2017. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo/SP.

HARTMAN, L. Kinetics of the Twitchell hydrolysis. **Nature**, v. 167, n. 4240, p. 199-199, 1951. <https://doi.org/10.1038/167199a0>

HOLLAK, S. A. W. et al. Hydrothermal deoxygenation of triglycerides over Pd/C aided by in situ hydrogen production from glycerol reforming. **ChemSusChem**, v. 7, n. 4, p. 1057–1062, 2014. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301145>

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.31, p.446–471,2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.001>

KING, J. W.; HOLLIDAY, R. L.; LIST, G. R. Hydrolysis of soybean oil: In a subcritical water flow reactor. **Green Chemistry**, v. 1, n. 6, p. 261–264, 1999. <https://doi.org/10.1039/a908861j>

LASCARAY, L. Industrial fat splitting. **Journal of the American Oil Chemist' Society**, v. 29, n. 9, p. 362–366, 1952. <https://doi.org/10.1007/BF02631459>

LEOFANTI, G; Tozzola, M.; Padovan, G; Petrini, S; Bordiga, A; Zecchina. Catalyst characterization: Characterization techniques. **Catalysis Today**, v. 34, n. 3–4, p. 307–327, 1997. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.068>

MILLIREN, A. L; Wissinger J. C; Gottumukala, V. Constance A. Schall et al. Kinetics of soybean oil hydrolysis in subcritical water. **Fuel**, v. 108, p. 277–281, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.068>

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio : Brasil 2018/19 a 2028/29. Disponível em <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/projecoes-do-agronegocio/projecoes-do-agronegocio-2018-2019-2028-2029>. Acesso em 15/02/2020.

MIAO, C. et al. Hydrothermal catalytic deoxygenation of palmitic acid over nickel catalyst. **Fuel**, v. 166, p. 302–308, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.120>

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v. 85, n. 17–18, p. 2479–2483, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.017>

MORAIS, F. R. **Desenvolvimento de um processo contínuo para produção de biodiesel a baixas temperaturas**. 2011. (Dissertação). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão/SE.

MORETTO, E; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. ed., Varela: São Paulo, 1998.

MOQUIN, P. H. L.; Temelli, F; Sovová, H; MD.A. Saldaña Kinetic modeling of glycerolysis-hydrolysis of canola oil in supercritical carbon dioxide media using equilibrium data. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, n. 3, p. 417–424, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.01.009>

MORRISON, L.R. Glycerol. In: **Encyclopedia of Chemical Technology**, New York: Wiley, 1994. v.11, p. 921-932.

- NGAOSUWAN, K; LOTERO, E. SUWANNAKARN, K; GOODWIN, J. G; PRASERTHDAM, P. Hydrolysis of triglycerides using solid acid catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 10, p. 4757–4767, 2009. <https://doi.org/10.1021/ie8013988>
- PACHECO, F. Energias Renováveis : Breves Conceitos. **Conjuntura e Planejamento**, n. 149, p. 4–11, 2006.
- PATIL, T. A.; BUTALA, D. N; RAGHUNATHAN, T. S; SHANKAR, H. S. Thermal hydrolysis of vegetable oils and fats. 1. Reaction kinetics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 27, n. 5, p. 727–735, 1988. <https://doi.org/10.1021/ie00077a001>
- PEGORETTI, V. C. B. Síntese e Caracterização de Ferritas Dopadas com Estanho. 2008. Dissertação ( Mestrado). Universidade Federal de Minas Gérias, Belo Horizonte/MG.
- RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. The chemistry of oils and fats and their extraction and refining processes. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2–15, 2013. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130002>
- RANADE, V. **Computational Flow Modelling for Chemical Reactor Engineering**. London: Academic Press Inc, 2001.
- REHM, H. Microbial production of glycerol and other polyols. *Biotechnology*, v. 6B Special microbial process, Weinheim: VCH, p. 52-64, 1988.
- RITTNER, H. Tecnologia das matérias graxas: derivados oleoquímicos. São Paulo: Livraria Triângulo Editora, v.3, 2002.
- RODRIGUES, J. A., CUNHA, D. S., CRUZ, G. M., FIGUEREDO, C.M.C. Moldagem de aluminas por fluidização. São Paulo: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 1986. 27 p.
- RUSSEL, J. B. Química Geral. v. 2. São Paulo: Makron Books:1994. 1268 p.
- SALAHUDEEN, N; AHMED, A. S; AI-MUHTASEB, A. H; DAUDA, M; WAZIRI, S. M; JIBRIL, B. Y. Synthesis of gamma alumina from Kankara kaolin using a novel technique. **Applied Clay Science**, v. 105–106, p. 170–177, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.041>
- SANTOS, S. B.F; DAMASCENO, D. O; SILVA, L. N; LIMA, J. S; SOUSA, C. F; MOITINHO, A.D; OLIVEIRA, L. G. Modeling of a non-isothermal PFR type chemical reactor with jacket as a didactic tool in chemical engineering: A case study. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 1, p. 50–59, 2019. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190005>
- SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 391, n. 1–2, p. 427–435, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.047>
- SCROCCARO, K. I. Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol. **Dissertação de Mestrado**, p. 127, 2009.



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

SILVA, F. M. DO N. Síntese de membranas zeolíticas (mordenita/ $\alpha$ -alumina) utilizando os métodos de síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor e avaliação na separação emulsão óleo/água. **Tese de Doutorado**, 2017.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. DO C. DE A. Caracterização de materiais catalíticos. p. 71, 2008.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Influência da calcinação nas transformações de fase da gibsita-boemita-gama/alumina. **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 11, 2016.

SMITH, G.V.; NOTHEISZ, F. **Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry**. New York: Academic Press, 1999

STURZENEGGER, A.; STURM, H. Hydrolysis of Fats at High Temperatures. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 43, n. 2, p. 510–515, 1951. <https://doi.org/10.1021/ie50494a054>

SUAREZ, P. A.Z; SANTOS, A.L.F; RODRIGUES, J. P. ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768–775, 2009.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B. Comparative differential scanning calorimetric analysis of vegetable oils: I. Effects of heating rate variation. **Phytochemical Analysis**, v. 13, n. 3, p. 129–141, 2002. <https://doi.org/10.1002/pca.633>

TAN, S. G.; CHOW, W. S. Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: A review. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 49, n. 15, p. 1581–1590, 2010. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.512338>

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, dez. 2001. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600019>

THUDE, S.; SHUKUN, L.; SAID, M.D.; BORNSCHEUER, U.T.; Lipase-catalyzed synthesis of monoacylglycerides by glycerolysis of camphor tree seed oil and cocoa-butter. **Fett Lipid**, v.99, n.7, p.246-250, 1997. <https://doi.org/10.1002/lipi.19970990705>

WANG, SZ; ISHIHARA, T. Improvement of the performance of fuel cells anodes with Sm<sup>3+</sup> doped CeO<sub>2</sub>, **Acta Physico - Chimica Sinica**, vol. 19, no. 9, pp. 844-848, 2003. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2012.04.001>

WANG, W. C.; TURNER, T. L.; STIKELEATHER, L. F.; ROBERTS, W. L. Exploration of process parameters for continuous hydrolysis of canola oil, camelina oil and algal oil. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 57–58, p. 51–58, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.04.001>

YANAI, H.; TOMONO, Y; ITO, K.; FURUTANI, N.; YOSHIDA, H.; TADA, N. Diacylglycerol oil for the metabolic syndrome. **Nutrition Journal**, v. 6, p. 1–6, 2007. <https://doi.org/10.1186/1475-2891-6-43>