



MODELAGEM CINÉTICA DA HIDRODESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPOSTADO EM ALUMINA

Mellyssa Soares de Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da
Silva
Argimiro Resende Secchi

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

MODELAGEM CINÉTICA DA HIDRODESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO
EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM ALUMINA

Mellyssa Soares de Souza

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Dr. Fábio Bellot Noronha, D.Sc.

Prof. André Luis Alberton, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2019

Souza, Mellyssa Soares de

Modelagem cinética da hidroxidação do ácido oleico empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina/Mellyssa Soares de Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XXX, 154 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Argimiro Resende Secchi

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 112 – 129.

1. Modelagem cinética. 2. Ácidos graxos. 3. Hidroxidação catalítica. 4. Carbeto de molibdênio. I. Teixeira da Silva, Victor Luis dos Santos *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico este trabalho à memória do meu orientador, professor e querido amigo

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva.



*“I’ve already got the prize. The prize
is the pleasure of finding the thing
out, the kick in the discovery, the
observation other people use it.
Those are the real things.”*

Richard Feynman

Agradecimentos

Agradeço à minha **mãe**, Rosana, por toda a dedicação à minha criação e educação, cuidando desde os mínimos detalhes para o meu bem-estar, por sempre ter me incentivado e vibrado comigo por cada conquista. Você para mim é significado de “fazer da melhor forma possível”, e é principalmente uma grande inspiração.

À **tia Rogéria** (tia Tetars), por todo o apoio e incentivo nos estudos e na vida, por me impulsionar e estar sempre disposta a ajudar, por ser protetora, amorosa, generosa e de certa forma uma segunda mãe.

À **vó Arlete**, por ter cuidado de mim como filha durante tantos anos, por sempre zelar por mim e ter cuidado de tudo para que eu pudesse me formar e, por sempre me ajudar de todas as maneiras possíveis.

À toda a **família** Soares Lopes pelo carinho e incentivo de sempre.

Ao meu **padrasto**, Bemvindo, por todo o suporte, carinho e torcida.

Ao **Lucas**, companheiro por tantos anos, agradeço por ser um dos meus maiores incentivadores e admiradores e por todo o carinho e apoio. À José Carlos e Maria Antônia, agradeço pelo afeto e torcida.

À todos os **amigos mineiros**, companheiros dessa louca jornada de “sermos Engenheiros Químicos” (Vitor, Flávia, Gabryelle, Edmara, Letícia e Lorena) agradeço por permanecerem firmes mesmo quando eu só sabia reclamar ou lamentar, por todas as palavras de incentivo e torcida firme, pela paciência e confiança, pelos momentos de alegria e confraternização, e pela nossa amizade que segue forte.

Um agradecimento especial ao **Vitor** pela conexão UFRJ-Unicamp que nos tornou ainda mais companheiros, agora na jornada de “sermos mestres”, em que nunca houve competição, apenas incentivo e torcida pelo sucesso um do outro.

À professora **Cristiane Marques**, que fez florescer em mim durante a graduação a paixão pela pesquisa, ensinando, incentivando, acompanhando de perto, muito antes de eu sonhar em estar na COPPE.

Aos amigos que fiz no PEQ e vou levar para a vida, **Maycou, Otávio, Fabiana**

e **Allyne**, um agradecimento mais do que especial por me apoiarem e auxiliarem em simplesmente tudo, por serem verdadeiros amigos e companheiros, pacientes com minha necessidade de falar, rir e chorar (tudo ao mesmo tempo). Ao **Lucas Freitas**, que não permaneceu, mas sua amizade me marcou e deixou imensa saudade.

Ao **Maycou**, quero destacar a minha gratidão por, no período inicial do luto, ter sentado cada dia pacientemente ao meu lado sem nada dizer, apenas para saber como eu estava, e oferecer o ombro caso eu precisasse chorar e lamentar.

À **Fabiana**, vão me faltar palavras para citar e agradecer toda a força que me deu em cada momento em que eu achei que não fosse aguentar, muitas vezes deixando de lado os próprios problemas para me ouvir e aconselhar. Destaco minha gratidão por nunca me deixar esquecer que cada pequeno passo era importante e era um *grande* passo, que cada avanço era importante e devia ser valorizado.

Aos companheiros da **turma de mestrado/doutorado 2017**, por me aturarem com meu jeito falante, reclamona, chorona, ansiosa e agitada durante as disciplinas e depois delas. Cada um de vocês ajudou de alguma forma para que esta jornada fosse menos árdua.

Aos **monitores de 2017** e demais colegas veteranos, por terem disponibilizado um pouco do precioso tempo de vocês para nos auxiliarem nas disciplinas obrigatórias (nas eletivas também) sem qualquer benefício próprio, sem vocês sem dúvidas teria sido muito mais difícil.

À todos os integrantes do **NUCAT** (técnicos, pesquisadores, alunos de mestrado e doutorado), por tornarem a “mágica da catálise” possível e, acima disso, por tornarem o ambiente de trabalho feliz e agradável (como se fosse uma segunda casa). Um obrigada especial à **Dora**, pelo cuidado e carinho comigo e com todos (e pelos *croissants* e chocolates de cada dia rs), por ter cuidado do “kit banca” e por ter segurado as pontas quando nenhum de nós tinha forças; ao AnJo (**Macarrão**), por sua prestatividade e habilidade única na resolução de problemas, além das brincadeiras que tornam a convivência mais leve e divertida; ao **Lucas Menezes**, que me ensinou a usar os “módulos mágicos”, auxiliou muito no início dos experimentos e manteve-se cordial e disponível mesmo que virtualmente; à **Luciana Martins**, por sempre se dispor a resolver meus problemas com paciência e agilidade; à **Sammyra, Carlos Victor e Evelyn** (*agregada do PAM*) pelas conversas na copa, almoços, amizade, paciência e toda a experiência compartilhada.

Ao **Thiago Miceli**, por ter sido meu suporte no momento mais difícil das nossas vidas, mesmo sem ter forças nem mesmo para si, pela paciência, por todo o conhecimento compartilhado, pelos muitos reatores apertados, por toda a ajuda com os experimentos e com a dissertação no geral (*seu chefe te contratou para isso*), pela disponibilidade de sempre, pela companhia diária, almoços no horário do café da manhã, risadas, deboches e grosseria, músicas, gordices e cumplicidade, pelos rolês, biritas, viagens, pela nossa

“salinha da fofoca” (ainda bem que as câmeras não têm áudio rs), por me ouvir falar, lamentar e chorar a *morte do chefe* infinitas vezes quando nem eu mesma aguentava mais me ouvir falar sobre isso... Obrigada por não me deixar desistir e pela grata surpresa que foi sua amizade.

Ao meu orientador da dissertação, **Argimiro**, agradeço pelos muitos ensinamentos, pela paciência com minha inexperiência e limitações de entendimento, pelas correções realizadas, pelo incentivo, pela empatia com meu excesso de emotividade, por ser prestativo, compreensivo e, por todo o suporte dado nas disciplinas e no período de desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu (des)orientador, **Victor**, que sempre estará nas minhas lembranças e no meu coração, agradeço simplesmente por tudo. Por cada conversa (“Faaaaala Mellyssinha”), e-mail fora de hora, cobrança de informativo, até mesmo pelas discussões, por se preocupar *tanto* comigo, por ter me aceitado e me escolhido de volta, por acreditar em mim, pelos cafés no Burguesão, almoços no Kilowatts, pelas piadas ruins e muitas risadas, pelos bate-papos na insônia das madrugadas (“vai dormir MeLLyssa”), pelas inúmeras fotos aleatórias no Whatsapp (“eu é que sou bom com as fotos do celular”), pelos conselhos, pela confiança, pelo cuidado, pela amizade... Só eu sei quantas vezes olhei para essa dissertação e achei que não fazia o menor sentido terminar sem você. Mas foi, e foi por você! Lamento muito por sua partida prematura, mas sou grata por ter tido uma pessoa tão excepcional e especial em minha vida. Obrigada, muito e sempre ♡.

Ao meu orientador acadêmico, **João Paulo**, por ter me recebido gentilmente.

Aos professores Príamo Melo e Maurício Bezerra, que talvez não saibam mas, têm minha admiração e um lugar no meu coração pela forma amável com que ensinam e lidam com as pessoas. Além disso, agradeço à todos os **professores do PEQ** com quem tive a oportunidade de conviver, e até mesmo aqueles com quem não convivi, mas que lutaram e se dedicaram para tornar o programa e a pesquisa no Brasil o que é hoje.

Aos **funcionários da secretaria**, Luciana, Luan, e em especial a Vera Cruz, por ser sempre afetuosa e disposta a resolver as diversas “pendências” que surgiram durante a jornada.

Às **funcionárias do setor de limpeza** do bloco G e do bloco M (anexo), Rose, Rosa, Neusa e Josy, por cuidarem sempre para que tudo estivesse limpo e arrumado para que nós iniciássemos mais um dia de “maratona”, por me receberem sempre com um desejo de bom dia, café quentinho e um sorriso, e pelos pequenos detalhes que fazem toda a diferença.

Aos **colegas da carona** da Região Oceânica de Niterói, por facilitarem e agilizarem o longo e estressante deslocamento, além de tornarem o trajeto mais agradável com conversas e risadas, em especial ao grupinho paralelo: Fernanda, Sissa, Marina, Adriano,

Pedro e Maurício. À **Fernanda** e à **Sissa** (*rolezeiras*), um adendo: obrigada por não me deixarem abater, pelas incontáveis biritas e pela companhia nos muitos rolês, especialmente os de última hora (depois da defesa tem muito mais!!!).

À todos aqueles que me esqueci de mencionar, mas que me proporcionaram algum (ou alguns) momento de alegria e descontração nos últimos dois anos, cada momento, por mais irrisório que pareça, faz parte dessa trajetória e foi essencial para que eu pudesse chegar até aqui.

Às **banças** de seminário e de qualificação, agradeço pelas sugestões que muito enriqueceram o trabalho.

Aos membros da banca, **Fábio** e **André**, por aceitarem prontamente o meu convite para compôr a banca avaliadora desta dissertação, cujas sugestões certamente engradecerão muito este trabalho.

À **CAPES** e à **FAPERJ** pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODELAGEM CINÉTICA DA HIDRODESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM ALUMINA

Mellyssa Soares de Souza

Fevereiro/2019

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Argimiro Resende Secchi

Programa: Engenharia Química

Matérias-primas renováveis à base de triglicerídeos são consideradas promissoras para a produção de biocombustíveis a partir da hidrodessoxigenação (HDO), tendo essas propriedades muito semelhantes às dos combustíveis fósseis. Neste trabalho, ácido oleico foi usado como molécula modelo para estudar a HDO empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador, em um reator de leito fixo a 30 bar. A temperatura e a velocidade espacial mássica variaram entre 260–340 °C e 20–60 h⁻¹, respectivamente. O catalisador foi sintetizado *in situ* por carburação com programação de temperatura. Amostras líquidas coletadas em intervalos regulares de tempo foram identificadas no GC-MS e quantificadas no GC-FID. O catalisador mostrou-se estável, e o estado estacionário foi alcançado após 5–6 h de operação contínua. A conversão de ácido oleico aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de contato. Uma rota de reação foi proposta baseada na distribuição de produtos, permitindo a derivação de um modelo cinético. As reações foram consideradas como sendo de pseudo-primeira ordem em relação às espécies líquidas. Um método de integração numérica e um algoritmo de otimização baseado em regiões de confiança, com a função objetivo de máxima verossimilhança, foram executados no MATLAB[®]. Os intervalos de confiança dos parâmetros foram estimados para um nível de confiança de 95%. O modelo descreveu bem a cinética da reação nas diversas condições estudadas. Os parâmetros estimados propiciaram uma boa concordância entre as concentrações experimentais e as previstas, com coeficiente de correlação de 87–99%. A HDO do ácido oleico ocorreu via formação de ácido esteárico e octadecenal como produtos primários, octadecanal, octadecenol e octadecanol como intermediários oxigenados, e hidrocarbonetos C₁₇ e C₁₈ como produtos finais. Hidrocarbonetos C₁₈ foram significativamente mais dominantes do que C₁₇.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

KINETIC MODELING OF OLEIC ACID HYDRODEOXYGENATION OVER
ALUMINA-SUPPORTED MOLYBDENUM CARBIDE

Mellyssa Soares de Souza

February/2019

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Argimiro Resende Secchi

Department: Chemical Engineering

Triglyceride-based materials are considered to be promising renewable feedstocks for the production of biofuels by hydrodeoxygenation (HDO), which have very similar properties to conventional petroleum fuels. In this work, oleic acid was used as model compound to study the HDO over $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst, in a fixed-bed reactor at 30 bar pressure. The reaction temperature and the weight hourly space velocity were varied within 260–340 °C and 20–60 h^{-1} , respectively. The $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was synthesized in situ by temperature programmed carburation. Liquid samples collected at regular interval of time were identified by GC-MS and quantified by GC-FID. Catalyst performed rather stable, and the steady state of each experiment was achieved after 5–6 h of continuous operation. Higher conversions were achieved with the increased temperature and contact time. A reaction pathways was proposed based on observed products distribution, allowing for the derivation of a kinetic model. The reactions were assumed to be pseudo-first-order with respect to liquid phase components. A method of numerically integrating and trust-region-reflective optimization algorithm with maximum likelihood as objective function were applied and performed in MATLAB[®]. The confidence intervals of the parameters were estimated under 95% confidence level. The model described well the kinetic data under versatile reaction conditions. The estimation results show a good agreement between the experimentally obtained and predicted concentrations, with correlation coefficient of 87–99%. HDO of oleic acid proceeded via formation of stearic acid and octadecenal as a primary products, octadecanal, octadecenol and octadecanol as oxygenated intermediates, and C_{17} and C_{18} hydrocarbons as the final products. Hydrocarbons C_{18} was significantly more dominant than C_{17} .

Sumário

Agradecimentos	vi
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xviii
Lista de Símbolos	xx
Lista de Abreviaturas	xxviii
1 Introdução	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Motivação	3
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivos gerais	4
1.3.2 Objetivos específicos	4
2 Revisão bibliográfica	5
2.1 O setor de combustíveis e biocombustíveis	5
2.1.1 Contexto histórico	5
2.1.2 Aspectos econômicos e ambientais	7
2.2 Óleos e gorduras naturais como biocombustíveis	9
2.2.1 Ácidos graxos	9
2.2.2 Triglicerídeos	12
2.2.2.1 Óleos vegetais e gorduras animais	12
2.2.2.2 Outras fontes de triglicerídeos	15
2.2.3 Aplicação direta de óleos e gorduras como combustíveis	15
2.3 Conversão de óleos vegetais em biocombustíveis	17
2.3.1 Craqueamento	18
2.3.2 Transesterificação	19
2.3.3 Hidrodesoxigenação	21
2.4 Catalisadores de hidrodesoxigenação	25

2.5	Estudos cinéticos de reações de hidrodessoxigenação	31
3	Experimental	37
3.1	Materiais e métodos	37
3.1.1	Reagentes	37
3.1.2	Descrição da unidade	38
3.1.3	Catalisador	39
3.1.4	Avaliação catalítica	40
3.1.5	Análise dos produtos	44
3.1.6	Determinação do erro experimental	47
3.2	Resultados e discussão	49
3.2.1	Avaliação do SiC e do suporte – Teste em branco	49
3.2.2	Avaliação da estabilidade do catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	50
3.2.3	Influência da temperatura	53
3.2.4	Influência do tempo de contato	60
3.2.5	Distribuição de produtos e rota de reação	65
3.2.6	Determinação do erro experimental	68
4	Modelagem cinética	72
4.1	Metodologia	72
4.1.1	Balanço molar	72
4.1.2	Modelo de lei de potências	75
4.1.3	Discriminação da rota de reação	76
4.1.4	Influência da temperatura	77
4.1.5	Estimação dos parâmetros	78
4.1.5.1	Minimização da função objetivo	78
4.1.5.2	Avaliação da qualidade do modelo	79
4.1.5.3	Avaliação dos parâmetros estimados	85
4.2	Resultados e discussão	86
4.2.1	Determinação da rota de reação	86
4.2.2	Avaliação do modelo	90
4.2.3	Parâmetros estimados	102
4.2.3.1	Correlação paramétrica	106
5	Conclusões	109
	Referências Bibliográficas	112
A	Cálculo da energia de ativação aparente	130
B	Avaliação da existência de limitações difusionais	132

C	Cromatogramas típicos e fatores de resposta	137
D	Conversão de ácido oleico em função do tempo de reação	140
E	Método da máxima verossimilhança	142
F	Determinação da rota de reação	147
G	Quadrado dos resíduos ponderados	150
H	Parâmetros estimados e matriz de covariância	152

Lista de Figuras

2.1	Matriz energética mundial em 2015 e projeção para 2040.	7
2.2	Crescimento esperado da demanda de combustíveis derivados do petróleo no período compreendido entre 2016–2040.	8
2.3	Ácidos graxos C ₁₈ com diferentes graus de empacotamento.	11
2.4	Moléculas de triglicerídeo simples e misto.	13
2.5	Moléculas de uma gordura e de um óleo.	14
2.6	Reação de hidrólise de triglicerídeos presentes em uma gordura ou óleo.	14
2.7	Principais processos para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais.	18
2.8	Reação de transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel.	19
2.9	Esquema simplificado da rota de reação da hidrodessoxigenação de triglicerídeos (no exemplo, trioleína) à hidrocarbonetos.	22
2.10	Reações que geralmente ocorrem em fase gasosa na hidrodessoxigenação de triglicerídeos.	23
2.11	Suportes e fases ativas comumente empregados como catalisadores na hidrodessoxigenação de óleos vegetais.	26
2.12	Evolução temporal dos estudos cinéticos de hidrodessoxigenação de óleos vegetais, triglicerídeos, ácidos graxos, e ésteres metílicos de ácidos graxos na presença de diversos catalisadores.	36
3.1	Esquema de um dos módulos utilizado para os experimentos.	38
3.2	Representação esquemática da síntese do Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃ utilizando a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC).	40
3.3	Representação esquemática do reator carregado.	42
3.4	Programação de temperatura empregada nas análises cromatográficas dos produtos líquidos da reação.	45
3.5	Conversão do ácido oleico empregando o catalisador Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃ , e os testes em branco com SiC e γ -Al ₂ O ₃	49
3.6	Avaliação da estabilidade do Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃ a partir da conversão do ácido oleico em função de um longo tempo de reação.	51

3.7	Influência da temperatura na conversão do ácido oleico para diferentes velocidades espaciais mássicas empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	54
3.8	Influência da temperatura na distribuição de produtos líquidos empregando o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	56
3.9	Influência da temperatura na razão $S_{C_{18}}/S_{C_{17}}$ empregando o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	57
3.10	Correlação linear para a reação de pseudo-primeira ordem de HDO do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes velocidades espaciais mássicas.	59
3.11	Influência do tempo de contato na conversão do ácido oleico para diferentes temperaturas empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	61
3.12	Influência do tempo de contato na distribuição de produtos líquidos empregando o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	62
3.13	Influência do tempo de contato na razão $S_{C_{18}}/S_{C_{17}}$ empregando o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	64
3.14	Distribuição de produtos líquidos em função da conversão na reação de hidredesoxigenação do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	65
3.15	Reações possíveis em fase líquida para HDO do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador.	68
4.1	Esquema de um reator tubular de leito fixo.	72
4.2	Rota de reação em fase líquida para HDO do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador.	87
4.3	Comparação dos resultados experimentais e dos resultados preditos pelo modelo para a conversão do ácido oleico em função do tempo de contato em diferentes temperaturas de reação.	93
4.4	Valores medidos <i>versus</i> preditos para a conversão do ácido oleico.	94
4.5	Comparação dos resultados experimentais e dos resultados preditos pelo modelo para a concentração molar das espécies em função do tempo de contato em diferentes temperaturas de reação.	95
4.6	Valores medidos <i>versus</i> preditos para a concentração molar de cada espécie.	96
4.7	Resíduos de predição em função da variável independente e da variável dependente ajustada.	98
4.8	Análise da normalidade da distribuição dos resíduos.	100
C.1	Cromatograma da carga reacional.	137
C.2	Cromatograma do efluente reacional empregando-se $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	138
D.1	Conversão do ácido oleico em função do tempo de reação empregando-se $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e os testes em branco com SiC e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	140

D.2	Conversão do ácido oleico em função do tempo de reação empregando-se $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas e velocidades espaciais mássicas.	141
E.1	Etapas do método científico.	143
F.1	Rota reacional contendo 20 possíveis reações químicas em fase líquida para HDO do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador.	147
F.2	Regressão linear do logaritmo natural da constante cinética <i>versus</i> o inverso da temperatura para as reações 1–6.	148
F.3	Regressão linear do logaritmo natural da constante cinética <i>versus</i> o inverso da temperatura para as reações 7–20.	149

Lista de Tabelas

2.1	Estrutura, nomenclatura e propriedades de alguns ácidos graxos de ocorrência natural.	10
2.2	Composição típica de ácidos graxos (%) de algumas gorduras animais, óleos vegetais e óleos de microalgas.	16
2.3	Principais processos comerciais de produção de combustíveis verdes.	24
3.1	Relação de reagentes e gases utilizados.	37
3.2	Condições reacionais empregadas.	41
3.3	Fatores e níveis do planejamento experimental.	41
3.4	Matriz de planejamento de experimentos.	43
3.5	Energias de ativação aparentes e coeficientes de correlação obtidos para diferentes velocidades espaciais mássicas.	59
3.6	Conversão e concentração molar de cada espécie para as réplicas realizadas no ponto central.	69
3.7	Média, desvio padrão e variância da conversão e da concentração molar de cada espécie.	70
3.8	Intervalo de confiança da média verdadeira da conversão e da concentração de cada espécie.	71
4.1	Região de busca e intervalo do valor de cada parâmetro.	78
4.2	Reações químicas ocorridas em fase líquida na hidroxigenação do ácido oleico empregando $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$	86
4.3	Resumo dos critérios de avaliação do modelo utilizados.	91
4.4	Parâmetros estimados para o modelo cinético proposto, com os respectivos desvios padrão e intervalos de confiança.	102
4.5	Constantes cinéticas calculadas a partir dos parâmetros estimados.	104
4.6	Matriz de correlação paramétrica.	107
B.1	Variáveis empregadas nos cálculos das Equações B.3-B.13.	135
B.2	Variáveis empregadas nos cálculos dos critérios de Mears e de Weisz-Prater.	136
B.3	Valores estimados para os critérios de Mears e de Weisz-Prater.	136

C.1	Contribuições da estrutura para a resposta do FID.	139
C.2	Fator de resposta relativo e tempo de retenção das espécies em estudo. . .	139
F.1	Constantes cinéticas estimadas para as diferentes temperaturas.	148
G.1	Quadrado dos resíduos ponderados pela variância homocedástica.	150
G.2	Quadrado dos resíduos ponderados pela variância heterocedástica.	151
H.1	Parâmetros estimados para a equação de Arrhenius reparametrizada, com os respectivos desvios padrão e intervalos de confiança.	153
H.2	Matriz de covariância dos parâmetros.	154

Lista de Símbolos

$A_{C_{14}}$	Área do pico cromatográfico do tetradecano, p. 46
A_c	Área da seção transversal do reator, p. 135
A_i	Área cromatográfica da espécie i , p. 46
A_{AO}	Área do pico cromatográfico do ácido oleico, p. 46
$C_{AO,0}$	Concentração molar de ácido oleico na alimentação, p. 46
$C_{AO,b}$	Concentração de ácido oleico no <i>bulk</i> , p. 133
$C_{AO,s}$	Concentração de ácido oleico na superfície do catalisador, p. 133
C_{AO}	Concentração molar de ácido oleico, p. 46
C_{Mears}	Critério de Mears, p. 133
C_{WP}	Critério de Weisz-Prater, p. 133
C_i	Concentração molar da espécie i , p. 74
D_{AB}	Difusividade no <i>bulk</i> , p. 133
$D_{b,e}$	Difusividade efetiva para a difusão no <i>bulk</i> , p. 133
D_e	Difusividade efetiva, p. 133
$D_{k,e}$	Difusividade efetiva para a difusão de Knudsen, p. 133
ECN	Número de carbono efetivo, p. 138
$E_{a,j}$	Energia de ativação da reação j , p. 77
$E_{a_{ap}}$	Energia de ativação aparente, p. 41
F	Variável normalizada F de Fisher, p. 81
$FRR_{i(w)}$	Fator de resposta relativo em peso, p. 138

FRR_i	Fator de resposta relativo da espécie i , p. 46
F_0	Razão entre as variâncias de predição e experimental, p. 82
F_{AO}	Vazão molar de ácido oleico, p. 133
F_i	Vazão molar da espécie i , p. 72
F_{obj}	Função objetivo, p. 78
MM	Massa molar, p. 133
NE	Número de experimentos, p. 47
NP	Número de parâmetros estimados, p. 80
NY	Número de variáveis dependentes, p. 80
P_{AC}	Probabilidade acumulada, p. 48
Q	Vazão volumétrica, p. 39
R^2	Coefficiente de determinação, p. 58
R	Coefficiente de correlação, p. 80
R	Constante dos gases ideais, p. 77
R_p	Raio da partícula, p. 133
Re'	Número de Reynolds, p. 134
S_i	Seletividade do catalisador para a espécie i , p. 46
SC_{17}	Seletividades para hidrocarbonetos formados pelas rotas de DCN/DCX, p. 47
SC_{18}	Seletividades para hidrocarbonetos formados pela rota de HDO, p. 47
S_g	Área específica do catalisador, p. 133
Sc	Número de Schmidt, p. 134
Sh'	Número de Sherwood, p. 134
T	Temperatura, p. 41
$T_{Hüttig}$	Temperatura de Hüttig, p. 52

T_{Tamman}	Temperatura de Tamman, p. 52
$T_{fusão}$	Temperatura de fusão do material, p. 52
T_{ref}	Temperatura de referência, p. 77
U	Velocidade superficial, p. 134
V_A	Volume molar do soluto, p. 134
V_B	Volume molar do solvente, p. 134
V_{cat}	Volume do leito catalítico, p. 74
W	Massa de catalisador, p. 41
X_{AO}	Conversão do ácido oleico, p. 41
ΔW	Segmento diferencial de massa de catalisador, p. 72
ΔH_{comb}	Entalpia de combustão, p. 16
\dot{m}_{carga}	Vazão mássica da carga reacional, p. 41
\bar{y}	Média amostral, p. 47
d	Diâmetro interno do reator, p. 135
d_p	Diâmetro da partícula, p. 134
f	Constante que relaciona o fator de resposta e a concentração conhecida do padrão, p. 46
k^*	Constante cinética que agrupa outras constantes, p. 41
k_j	Velocidade específica da reação j , p. 76
$k_{0,j}$	Fator de frequência da reação j , p. 77
k_c	Coefficiente de transferência de massa, p. 133
n	Ordem da reação, p. 133
r'_{obs}	Taxa de reação observada, p. 133
r_i	Taxa de consumo ou formação da espécie i por unidade de volume, p. 74
r_i^*	Taxa de consumo ou formação da espécie i por unidade de massa de catalisador, p. 73

r_j	Taxa de formação ou consumo do componente i na reação j , p. 75
s_ε	Desvio padrão amostral dos resíduos do modelo, p. 85
s_y	Desvio padrão amostral, p. 47
s_y^2	Variância amostral, p. 47
t	Variável normalizada t de Student, p. 48
u	Variável normalizada x , p. 83
y	Variável dependente, p. 47
y^e	Variável dependente medida experimentalmente, p. 78
y^m	Variável dependente predita pelo modelo, p. 78
\bar{y}^e	Média dos valores de y medidos experimentalmente, p. 80
\bar{y}^m	Média dos valores de y preditos pelo modelo, p. 80
$C_{15}H_{32}$	Pentadecano, p. 30
$C_{16}H_{34}$	Hexadecano, p. 30
$C_{17}H_{33}CHO$	Octadecenal, p. 86
$C_{17}H_{33}COOH$	Ácido oleico, p. 86
$C_{17}H_{34}$	Heptadeceno, p. 86
$C_{17}H_{35}CHO$	Octadecanal, p. 86
$C_{17}H_{35}COOH$	Ácido esteárico, p. 86
$C_{17}H_{36}$	Heptadecano, p. 2
$C_{18}H_{35}OH$	Octadecenol, p. 86
$C_{18}H_{36}$	Octadeceno, p. 86
$C_{18}H_{37}OH$	Octadecanol, p. 86
$C_{18}H_{38}$	Octadecano, p. 2, 86
CH_4	Metano, p. 37
CH_3OH	Metanol, p. 37

CHCl ₃	Clorofórmio, p. 37
CO ₂	Dióxido de carbono, p. 1
CO	Monóxido de carbono, p. 2
C	Carbono, p. 2
CeO ₂	Céria / Óxido de cério, p. 32
CoMoS	Sulfeto de cobre-molibdênio, p. 32
Co	Cobalto, p. 31
Cu	Cobre, p. 32
FMoOx	Oxalato de molibdênio funcionalizado com fluoreto, p. 33
H ₂ O	Água, p. 2
H ₂	Hidrogênio, p. 2
He	Hélio, p. 37
KOH	Hidróxido de potássio, p. 20
Mo ₂ N	Nitreto de molibdênio, p. 28
MoO ₃	Óxido de molibdênio, p. 39
MoO ₂	Óxido de molibdênio, p. 29
MoP	Fosfeto de molibdênio, p. 30
Mo	Molibdênio, p. 31
N ₂	Nitrogênio, p. 37
NO _x	Óxidos de nitrogênio, p. 8
NaOH	Hidróxido de sódio, p. 20
Ni ₂ P	Fosfeto de níquel, p. 28
Ni _x P _y	Fosfeto de níquel, p. 29
NiOx	Oxalato de níquel, p. 29
Ni	Níquel, p. 28

O	Oxigênio, p. 2
P	Fósforo, p. 29
Pd	Paládio, p. 31
Pt	Platina, p. 34
Rh	Ródio, p. 33
SO _x	Óxidos sulfúricos, p. 8
SiC	Carbeto de silício, p. 40
SiO ₂	Sílica / Óxido de silício, p. 51
VN	Nitreto de vanádio, p. 28
W ₂ C	Carbeto de tungstênio, p. 28
WN	Nitreto de tungstênio, p. 28
ZrO ₂	Zircônia / Óxido de zircônio, p. 32
\hat{V}_y	Matriz de covariância de predição, p. 82
B	Matriz de sensibilidade do modelo, p. 82
H_α	Matriz hessiana da função objetivo em relação aos parâmetros, p. 82
J	Matriz jacobiana, p. 83
V_α	Matriz de covariância dos parâmetros, p. 82
V_x	Matriz de covariância dos desvios de x , p. 145
V_y	Matriz de covariância dos desvios de y , p. 145
V_z	Matriz de covariância dos desvios de z , p. 144
x^e	Vetor que contém as variáveis dependentes, p. 144
y^e	Vetor que contém as variáveis independentes, p. 144
y^m	Vetor de equações que compõe o modelo, p. 82
z^e	Vetor que contém as variáveis dependentes e independentes experimentais, p. 144

\mathbf{z}^m	Vetor que contém as variáveis dependentes e independentes previstas pelo modelo, p. 146
\mathbf{z}	Vetor que contém as variáveis dependentes e independentes reais, p. 144
Γ	Função gama, p. 48
α	Vetor de parâmetros que compõe o modelo, p. 82
χ^2	Variável normalizada Chi-quadrado, p. 79
$\hat{\sigma}_{y_i}$	Desvio padrão de predição do modelo, p. 83
$\hat{\sigma}_{y_i}^2$	Variância de predição do modelo, p. 83
α	Vetor de parâmetros do modelo, p. 146
μ_B	Viscosidade do solvente, p. 134
μ_y	Média populacional ou média verdadeira, p. 48
μ_ε	Média verdadeira dos resíduos do modelo, p. 84
ν	Viscosidade cinemática, p. 134
ν_{ij}	Coefficiente estequiométrico do componente i na reação j , p. 75
$\bar{\varepsilon}$	Média dos resíduos do modelo, p. 85
ϕ	Porosidade / Fração de vazios da partícula sólida, p. 133
π	Número pi, p. 48
ρ_B	Massa específica do leito catalítico, p. 74
ρ_c	Massa específica real do catalisador, p. 133
ρ_l	Massa específica aparente do leito catalítico, p. 133
σ_α^2	Variância do parâmetro, p. 85
σ_ε^2	Quadrado dos resíduos de predição, p. 82
σ_{mn}^2	Covariância entre os parâmetros m e n , p. 85
σ_y^2	Variância populacional, p. 78
σ_α	Desvio padrão do parâmetro, p. 85

τ	Tempo de contato, p. 74
θ	Fator de tortuosidade dos poros, p. 133
ν	Graus de liberdade, p. 48
ν_0	Vazão volumétrica de alimentação, p. 74
ε	Resíduos de predição, p. 82
ρ	Função densidade de probabilidade, p. 48

Lista de Abreviaturas

AC	Carvão ativado, p. 30
AO	Ácido oleico, p. 40
BTL	Biomassa convertida em combustíveis líquidos, p. 8
C ₁₂	Dodecano, p. 40
C ₁₄	Tetradecano, p. 40
C ₁₅	Pentadecano, p. 21
C ₁₇	Heptadecano, p. 23
C ₁₈	Octadecano, p. 21
CNF	Nanofibra de carbono, p. 28
CNTs	Nanotubos de carbono, p. 28
DCN	Descarbonilação, p. 2
DCO	Descarbonilação direta, p. 89
DCX	Descarboxilação, p. 2
DFT	Teoria do funcional da densidade, p. 88
DMS	Detector seletivo de massas, p. 44
DO	Desoxigenação, p. 2
DRX	Difratometria de raios X, p. 40
ECN	Número de carbono efetivo, p. 138
EDO	Equação diferencial ordinária, p. 75
EIA	Administração de Informação de Energia, p. 7

FAME	Ésteres metílicos de ácidos graxos, p. 2
FID	Detector de ionização de chama, p. 44
FRR	Fator de resposta relativo, p. 138
FR	Fator de resposta, p. 138
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, p. 44
GC	Cromatografia gasosa ou cromatógrafo a gás, p. 44
HDO	Hidrodessoxigenação, p. 2
HVO	Óleo vegetal hidrotratado, p. 8
HZSM-5	Zeólita ZSM-5 protônica, p. 18
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, p. 12
LHSV	Velocidade espacial horária de líquido, p. 27
MC	Carbono mesoporoso, p. 29
MS	Espectrômetro de massas ou espectrometria de massas, p. 44
MTS	Titanosilicato mesoporoso, p. 32
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> , p. 45
NUCAT	Núcleo de Catálise, p. 39
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, p. 7
OMC	Carbono mesoporoso ordenado, p. 67
OPEC	Organização dos Países Exportadores de Petróleo, p. 7
P_{H_2}	Pressão de hidrogênio, p. 28
QRPV	Quadrado do resíduo ponderado pela variância, p. 92
RGO	Óxido de grafeno reduzido, p. 30
SBA-15	Sílica mesoporosa ordenada, p. 28
SC	Carbono esférico vítreo, p. 30
TMSH	Hidróxido de trimetilsulfônio, p. 45

TOF	Frequência de rotação, p. 30
TPC	Carburção com programação de temperatura, p. 39
TPD	Dessorção à temperatura programada, p. 40
WHSV	Velocidade espacial mássica, p. 27
Zeol	Zeólita, p. 33

Capítulo 1

Introdução

“The common facts of today are the products of yesterday’s research.”

Duncan MacDonald

1.1 Contextualização

O óleo diesel é um combustível líquido derivado do petróleo, formado essencialmente por hidrocarbonetos que contém de 12 a 20 átomos de carbono e, em menor concentração, compostos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio. A maior parte da demanda mundial de energia, suprida por derivados do petróleo, tem aumentado não só por causa do crescimento da população mundial, mas também pelo avanço da indústria e do transporte. O diesel desempenha um papel essencial na economia industrial de um país em desenvolvimento, pois o crescimento econômico é comumente acompanhado de um incremento proporcional no setor de transporte, setor esse em que o diesel é utilizado em larga escala [1–3].

A crescente demanda mundial de energia, atrelada aos problemas ambientais causados pelo uso generalizado de combustíveis fósseis, como o aumento das emissões de CO₂ e sua significativa contribuição para o efeito estufa, tornam cada vez mais necessário o desenvolvimento de fontes de energia renováveis e com menor impacto ambiental do que as tradicionais [2–4].

Uma fonte alternativa para produção de combustíveis deve ser tecnicamente viável, economicamente competitiva, ambientalmente segura, socialmente aceitável e prontamente disponível. Uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis é a utilização de óleos de origem vegetal, principalmente residuais de frituras ou não-comestíveis, como matéria-prima para a produção dos chamados biocombustíveis de segunda geração. Quimicamente, os óleos vegetais são compostos majoritariamente por moléculas de triglicerídeos, que

são constituídos por três ácidos graxos, cada um em ligação éster com uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos podem diferir entre si no número de átomos de carbono (entre 12 e 24), e no número e na posição das insaturações presentes [2, 5].

Esses compostos ganharam significativo interesse por sua similaridade estrutural com combustíveis derivados do petróleo, uma vez que as cadeias de hidrocarbonetos desses óleos vegetais estão tipicamente na faixa do diesel. Todavia, a aplicação direta dessa matéria-prima como combustível é inviável, podendo-se citar como motivo principal o alto teor de oxigênio, que reduz as propriedades de fluxo a frio e a estabilidade do combustível, além da acidez associada [6–8].

Diante disso, diversos processos foram desenvolvidos a fim de tornar os óleos vegetais compatíveis com os motores convencionais, sendo os mais comuns a transesterificação, para obter biodiesel, e o hidrocessamento, para obter diesel verde. Esses biocombustíveis podem ser usados como aditivos e/ou substitutos ao diesel fóssil [4].

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME, do inglês *fatty acid methyl ester*) e pode ser obtido por uma reação de transesterificação, na qual os triglicerídeos reagem com álcool na presença de catalisadores ácidos ou básicos. O álcool geralmente utilizado é o metanol, o que inclui a desvantagem de ser oriundo da indústria petroquímica. Além disso, a produção de biodiesel tem as desvantagens de requerer um posterior processo de separação por utilizar catalisadores homogêneos e, principalmente, a produção de grandes quantidades de glicerol, que tem afetado significativamente o mercado desse produto [3, 4].

Já o diesel verde é uma mistura de hidrocarbonetos, principalmente heptadecano ($C_{17}H_{36}$) e octadecano ($C_{18}H_{38}$). A conversão dos triglicerídeos em hidrocarbonetos requer a eliminação do oxigênio da matéria-prima, para a qual utiliza-se um processo denominado desoxigenação (DO) [3, 4].

O termo desoxigenação refere-se a uma classe de processos que objetivam a remoção do oxigênio de uma molécula, o que geralmente se dá na forma de H_2O , CO_2 ou CO , e pode ocorrer principalmente por três diferentes rotas: descarbonilação (DCN), descarboxilação (DCX) e hidrodessoxigenação (HDO). As reações de descarboxilação e descarbonilação quebram a ligação C–C referente ao grupo carbonila ou à carboxila, o que leva à perda de átomos de carbono da cadeia e à diminuição do conteúdo energético da molécula. Por outro lado, na rota de HDO, em que utiliza-se H_2 , quebra-se seletivamente as ligações C–O e C=O e obtém-se hidrocarbonetos com o mesmo número de átomos de carbono que o ácido graxo inicial, com água como subproduto. Portanto, a rota de HDO é preferível em termos de economia de átomos de carbono e é mais ecológica do que DCN/DCX em relação à emissão de CO_2 , e por isso tem recebido atenção crescente [4, 6, 8, 9].

Muitos países e grandes companhias petrolíferas já possuem patentes e construíram plantas piloto com base em processos de hidrotreamento para converter matérias-primas distintas, mas principalmente óleos vegetais e gorduras animais, para a produção de combustíveis verdes hidrogenados, podendo-se citar Neste Oil, UOP Honeywell, Tyson Foods, Inc., Syntroleum Corporation, ConocoPhillips e outras [3, 4, 6].

Durante a última década, tem havido um crescente interesse em pesquisa e desenvolvimento na produção de diesel verde, com o objetivo de encontrar o melhor catalisador e as condições operacionais mais favoráveis. O tipo de catalisador tem um efeito significativo na rota de desoxigenação, podendo ser mais seletivo para DCX/DCN ou HDO, sendo sua escolha um fator primordial para a melhoria do processo. Um catalisador ideal para a hidrodessoxigenação deve possuir propriedades bifuncionais (por exemplo, sítios ácidos e metálicos), ser seletivo para a quebra da ligação C–O sem a quebra de ligações C–C, consumir menos H₂, produzir hidrocarbonetos insaturados como produtos e ser estável sob condições de reação [4, 9, 10].

Inicialmente, catalisadores sulfetados ou catalisadores à base de metais foram estudados, mas a presença do enxofre nos sulfetados e o alto custo dos metais nobres levaram a buscas por novos materiais [4, 9, 10]. Pesquisas recentes demonstraram o potencial da utilização de carbetos de metais de transição como catalisadores de (hidro)desoxigenação de óleos vegetais e compostos modelo relacionados. Resultados promissores foram obtidos principalmente com a utilização de carbetos de molibdênio e tungstênio suportados [7, 8, 11–27], sendo esses catalisadores ativos e seletivos para os produtos de interesse nas reações de hidrodessoxigenação.

1.2 Motivação

A rota de reação da hidrodessoxigenação de triglicerídeos é complexa e apresenta um grande número de possíveis caminhos e produtos intermediários. Apesar de haver muitos estudos na literatura aberta lidando com essa reação, a maioria dos estudos cinéticos e de modelagem existentes apresentam excessivas simplificações e, conseqüentemente, são limitados a representar o processo em apenas uma pequena faixa operacional.

A compreensão da química do processo de hidrotreamento de óleos vegetais é essencial para formular um modelo cinético adequado. Com um modelo cinético que represente adequadamente o fenômeno, é possível fazer previsões sobre as rotas de reação concorrentes e como elas variam com as condições reacionais, efetuar projetos de reatores, além de ser possível simular diversas modificações no sistema e otimizá-lo a partir disso, reduzindo a necessidade de realizar um número elevado de experimentos e, conseqüentemente, reduzir tempo e custos.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo geral a investigação da rota reacional da conversão do ácido oleico (como molécula modelo de matérias-primas triglicéridicas) a hidrocarbonetos a partir da reação de hidredesoxigenação, empregando como catalisador o carbeto de molibdênio suportado em alumina, para propor um modelo cinético com parâmetros estimados que possa ser utilizado na simulação e projeto de reatores para o processo, contribuindo tanto para o meio científico quanto industrial no que tange à produção de diesel renovável.

1.3.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, pode-se citar:

- Avaliar a influência da variação da temperatura e do tempo de contato na conversão do ácido oleico e na distribuição de produtos.
- Identificar os principais produtos intermediários da reação.
- Determinar a rota de reação mais provável.
- Propor um modelo cinético para explicar as observações experimentais.
- Estimar os parâmetros cinéticos a partir de uma rotina de otimização, de tal forma que, as predições do modelo sejam as mais próximas possíveis dos valores medidos experimentalmente.
- Avaliar o modelo proposto e os parâmetros estimados a partir de ferramentas estatísticas que possibilitem inferir sobre a qualidade do modelo e da estimação.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

*“Research is what I’m doing when I don’t
know what I’m doing.”*

Wernher von Braun

2.1 O setor de combustíveis e biocombustíveis

2.1.1 Contexto histórico

No período pré-industrial, a lenha e o carvão vegetal eram praticamente as únicas fontes de energia utilizadas pela humanidade. Com a revolução industrial, o carvão mineral passou a exercer papel preponderante na economia [28].

O início da exploração industrial do petróleo ocorreu em 1854, quando George Bissell, um advogado, tomou conhecimento do petróleo minerado nas exsudações da Pensilvânia, nos Estados Unidos. Vislumbrando utilizações mais importantes que as medicinais da época para aquele produto, conseguiu convencer um banqueiro de Nova Jersey, que por sua vez encontrou investidores para o projeto. O professor de química Benjamin Silliman, contratado por eles, conseguiu por meio da destilação analisar e comprovar o potencial do óleo para aplicações como iluminante e lubrificante para competir com os óleos de carvão predominantes na época, como idealizado por Bissell [29, 30].

Todavia, a extração por escavação não era eficiente e, por isso, era necessário descobrir uma melhor forma de extrair o petróleo. Sabendo da existência da primitiva indústria de perfuração de poços artesianos para água e também para a obtenção de sal, veio à mente de Bissell a ideia de interromper a escavação e partir para a perfuração. Assim, surge na história Edwin Laurentine Drake, mais conhecido como Coronel Drake, um ex-maquinista, contratado pelo advogado para dar início à construção da primeira torre

de petróleo. Em 1859, após meses de tentativas frustradas, foi encontrada por Drake a pouco mais de 20 metros de profundidade uma rocha-reservatório, de onde fluiu petróleo de boa qualidade e de fácil destilação [29, 30].

Devido a sua elevada densidade energética comparado ao carvão mineral, com a vantagem de ser líquido, tornando-o muito mais facilmente transportável, o petróleo passou então a ser não só a principal fonte de combustíveis líquidos, mas também, a matéria-prima de um grande número de produtos diversos. Estabeleceu-se assim a chamada “Era do Petróleo” [29–31].

Em 1895, cerca de 35 anos após a descoberta do petróleo, Rudolf Diesel concebeu o motor de ignição por compressão, que mais tarde foi denominado de motor diesel. Os primeiros motores tipo diesel eram de injeção indireta através de pré-câmaras, o que permitia uma maior versatilidade e tolerância quanto às características dos combustíveis, todavia, eram motores de baixo rendimento e de emissões de gases muito elevadas [31].

Até o final dos anos 1940, os motores diesel consumiam o que era denominado de “óleo cru”, uma espécie de petróleo filtrado e padronizado com baixo nível de fracionamento. O combustível especificado como óleo diesel somente surgiu com o advento dos motores diesel de injeção direta, sem pré-câmara. A disseminação desses motores se deu na década de 1950, com a forte motivação de seus elevados rendimentos, resultando em menor consumo de combustível, além de produzirem emissões dentro dos padrões estabelecidos [31].

Em 1973 houve a primeira crise do petróleo, período em que sua produção foi drasticamente reduzida em consequência da Guerra do *Yom Kippur*, o que gerou acelerados e incontidos aumentos em seu preço. A partir de então, surgiu uma nova consciência mundial a respeito da produção e consumo de energia, especialmente quando originária de fontes não-renováveis, e no mundo todo, muitos esforços foram dedicados à superação da crise, investindo basicamente em conservação e economia de energia e na utilização de matérias-primas alternativas [5, 31, 32].

No contexto de combustíveis renováveis, os óleos vegetais e as gorduras animais se apresentam como uma alternativa promissora. Historicamente, Rudolf Diesel teve interesse em combustíveis a base de óleo vegetal, anteriormente ao advento do petróleo. Durante a Exposição de Paris em 1900, um motor diesel construído pela francesa *Otto Company* foi operado com óleo de amendoim e funcionou bem, sem que os expectadores estivessem cientes disso. O motor foi construído para petróleo e foi usado com óleo vegetal sem qualquer alteração. Conta-se que Diesel afirmou que, o uso de óleos vegetais como combustíveis, embora parecesse insignificante naquele tempo, se tornaria tão importante quanto o carvão era naquela época para as futuras gerações [2, 5].

2.1.2 Aspectos econômicos e ambientais

De acordo com projeções feitas em 2017 pelas instituições *Energy Information Administration* (EIA [33]) e *The Organization of the Petroleum Exporting Countries* (OPEC [34]) o consumo mundial de energia crescerá cerca de 30% até 2040, sendo que o aumento da demanda global será distribuído de forma desigual entre os países. Os países em desenvolvimento, não pertencentes à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD, do inglês *Organization for Economic Co-operation and Development*), responderão pela maior parte desse aumento, o que se justifica pelo rápido crescimento populacional, aumento do acesso à energia comercializada, e expansão das atividades econômicas.

Na Figura 2.1 apresentam-se dados da matriz energética mundial em 2015, e a projeção para 2040, em que é possível observar que a maior fonte de energia mundial é o petróleo, e continuará a ser pelas próximas décadas, embora seja possível observar um aumento previsto na utilização de fontes renováveis.

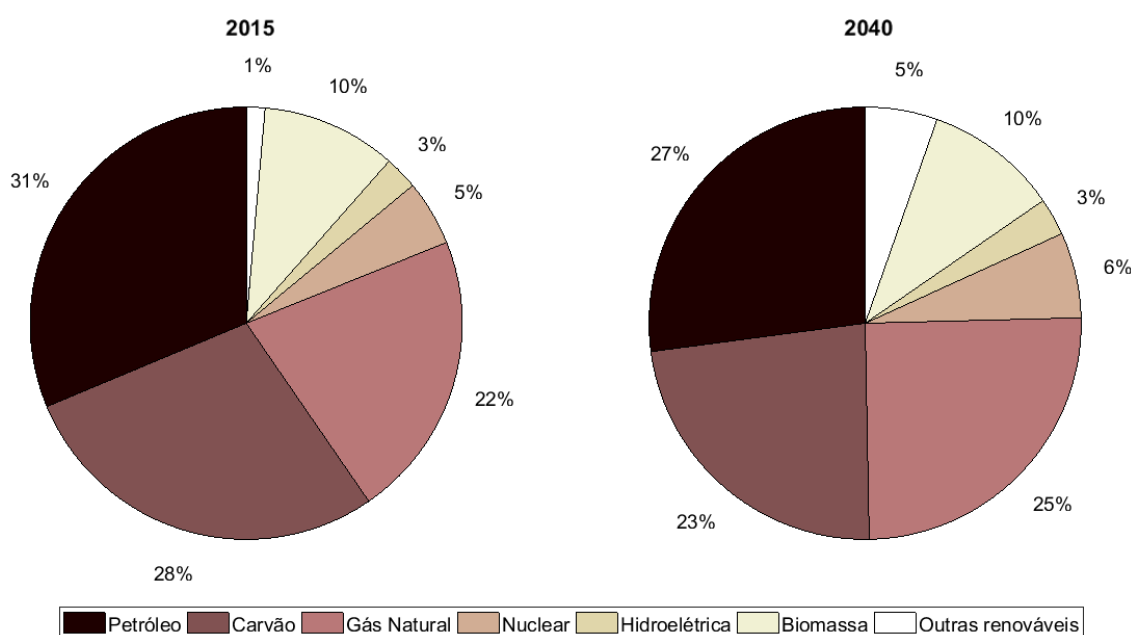


Figura 2.1: Matriz energética mundial em 2015 e projeção para 2040 [34].

A maior parte da demanda de petróleo é utilizada para fins de transporte (rodoviário, aéreo, ferroviário, marítimo, doméstico, etc.). O setor de transporte rodoviário é o maior contribuinte para a demanda mundial de petróleo. Em 2016 esse setor representou 45% da demanda total e espera-se um crescimento substancial a longo prazo. A demanda mundial de óleo diesel crescerá até 2040 mais do que qualquer outro produto derivado do petróleo, conforme mostra a Figura 2.2, e estima-se que brevemente a oferta de petróleo bruto não será suficiente para suprir essa demanda crescente. Sendo assim, encontrar alternativas aos combustíveis fósseis para suprir a demanda futura de energia é essencial [34–36].

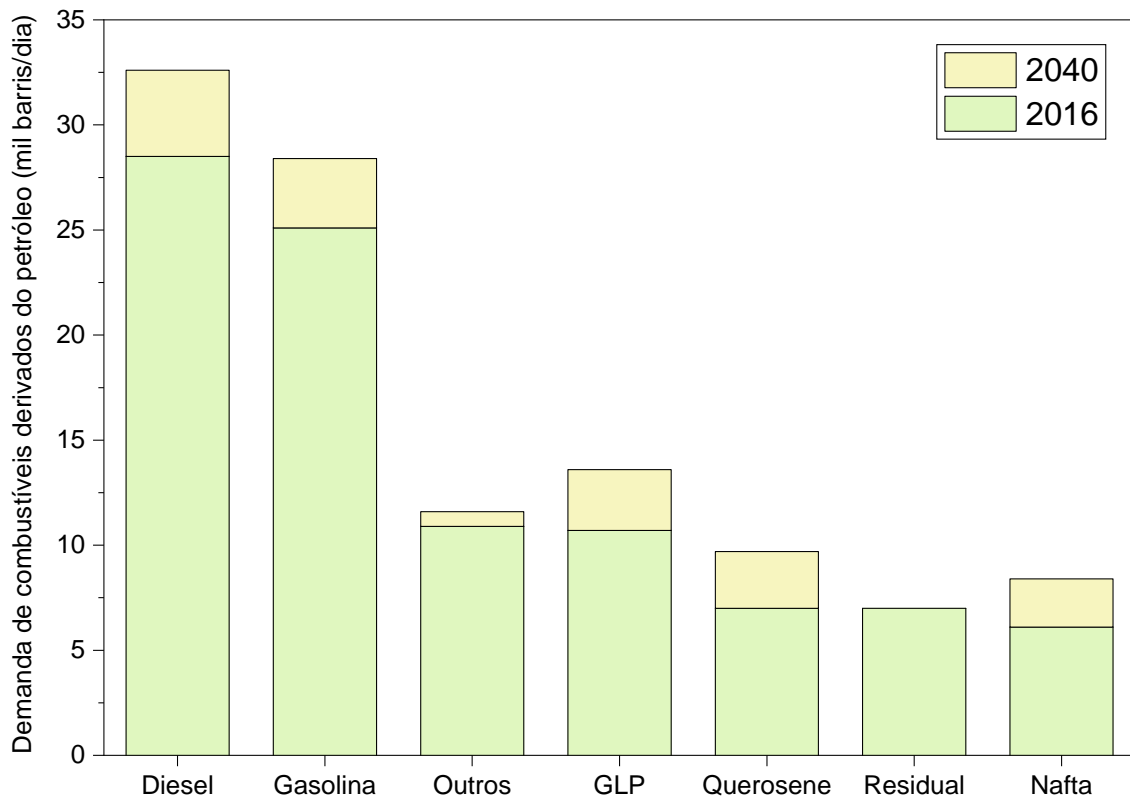


Figura 2.2: Crescimento esperado da demanda de combustíveis derivados do petróleo no período compreendido entre 2016–2040 [34].

Globalmente, a necessidade e motivação para o uso e desenvolvimento de fontes de energia alternativas e renováveis estão crescendo, não só devido ao aumento do consumo de combustíveis, ao aumento nos preços dos barris de petróleo, e à diminuição das reservas petrolíferas, mas principalmente em função dos danos ambientais associados à queima de combustíveis fósseis. O aumento da concentração de CO_2 , SO_x , NO_x , material particulado e compostos orgânicos voláteis no meio ambiente é uma consequência direta do uso intensivo de combustíveis fósseis e apresenta um risco para as próximas gerações [35–38].

Diversos estudos sobre a produção de biocombustíveis a partir de matérias-primas renováveis e tecnologias relacionadas têm sido realizados. O biodiesel e o bioetanol já são utilizados comercialmente e, tecnologias como a conversão de biomassa em combustíveis líquidos (BTL, do inglês *biomass-to-liquids*) e o hidrotreatamento de óleos vegetais (HVO, do inglês *hydrotreated vegetable oil*) para produção de diesel verde são consideradas promissoras [35, 39].

Os combustíveis renováveis são frequentemente classificados em função da matéria-prima utilizada, a saber [38, 40–42]:

- **1ª geração:** Aqueles produzidos a partir de processos convencionais de matérias-primas comestíveis como, por exemplo, bioetanol a partir da fermentação de açúcares e biodiesel via transesterificação de óleos vegetais;

- **2ª geração:** Aqueles obtidos por processamento avançado (hidrólise enzimática, pirólise, hidrotreamento e desoxigenação) de matérias-primas não-comestíveis, como biomassa residual, cultivos não-alimentares e resíduos orgânicos;
- **3ª geração:** Aqueles obtidos por processos avançados de alto rendimento (hidrotreamento e craqueamento) utilizando matérias-primas como microalgas.

Algumas das matérias-primas potenciais para a produção de combustíveis renováveis são os óleos vegetais não-comestíveis, resíduos de óleos de cozinha, gorduras animais e biomassa lignocelulósica. Os óleos vegetais não-comestíveis e resíduos de óleos de cozinha são de fato candidatos a ocupar uma posição estratégica na matriz energética num futuro próximo. O uso desses compostos exige mudanças mínimas na infraestrutura existente atualmente nas refinarias de petróleo, o que é economicamente benéfico para a introdução de novas tecnologias, além de apresentarem alta densidade energética e similaridade estrutural com os combustíveis à base de petróleo [3, 6, 35].

2.2 Óleos e gorduras naturais como biocombustíveis

2.2.1 Ácidos graxos

Ácidos graxos são compostos da classe dos ácidos carboxílicos com longas cadeias hidrocarbônicas, de comprimento variando de 4 a 36 carbonos. Embora a definição mais ampla inclua todos os comprimentos de cadeia, os ácidos graxos de ocorrência mais comum apresentam número par de átomos de carbono, de 12 a 24, em uma cadeia não ramificada. O número par de carbonos resulta do modo como esses compostos são biossintetizados, o que envolve condensações sucessivas de unidades de dois carbonos. O ácido palmítico (C₁₆) e o ácido esteárico (C₁₈) são os ácidos graxos saturados mais abundantes, já os insaturados mais abundantes são os ácidos oleico e linoleico (ambos C₁₈) [43–46].

Em alguns ácidos graxos, a cadeia é linear e totalmente saturada; em outros, a cadeia contém uma (insaturados) ou mais (poli-insaturados) ligações duplas. Alguns poucos contêm anéis de três carbonos, grupos hidroxila ou ramificações de grupos metila [45, 47].

Há um padrão comum na localização das ligações duplas. Ocorrem até três insaturações com configuração predominantemente *cis*, sendo que na maioria dos ácidos graxos monoinsaturados essa ocorre na posição C₉, e as demais ligações duplas dos ácidos graxos poli-insaturados tendem a começar no C₁₂ e C₁₅, respectivamente. As ligações duplas raramente são conjugadas, mas sim, separadas por um grupo metileno (CH=CH-CH₂-CH=CH) [4, 45, 48].

As propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos que os contêm, são determinadas em grande parte pelo comprimento e pelo grau de insaturação da cadeia hidrocarbônica. A característica apolar da cadeia de hidrocarbonetos é a responsável pela baixa solubilidade dos ácidos graxos em água. Quanto mais longa for a cadeia acila do ácido graxo, e quanto menos ligações duplas ela tiver, mais baixa é a solubilidade em água. A existência de uma pequena solubilidade nos ácidos graxos de cadeia curta se deve à polaridade do grupo ácido carboxílico [45].

Na Tabela 2.1 estão presentes as estruturas, nomenclaturas comum e sistemática, e algumas propriedades físicas dos ácidos graxos que ocorrem mais frequentemente na natureza.

Tabela 2.1: Estrutura, nomenclatura e propriedades de alguns ácidos graxos de ocorrência natural [5, 45, 49].

Estrutura*	Nome comum	Nome sistemático	Fórmula molecular	Massa molar (g mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)
12:0	Láurico	Dodecanóico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,32	44,2
14:0	Mirístico	Tetradecanóico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228,38	53,9
16:0	Palmítico	Hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,43	63,1
16:1	Palmitoleico	9Z-Hexadecenóico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254,41	-0,5
18:0	Estearico	Octadecanóico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48	69,6
18:1	Oleico	9Z-Octadecenóico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,47	13,4
18:2	Linoleico	9Z,12Z-Octadecadienóico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,45	-5,0
18:3	Linolênico	9Z,12Z,15Z-Octadecatrienóico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,44	-11,0
20:0	Araquídico	Eicosanóico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312,54	76,5
22:0	Behênico	Docosanóico	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,59	80,0
22:1	Erúcico	13Z-Docosenóico	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338,57	33,5
24:0	Lignocérico	Tetracosanóico	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368,64	86,0

* xx:y, xx indica o número de carbonos e y indica o número de insaturações presentes.

À temperatura ambiente (25 °C), os ácidos graxos saturados de 12:0 a 24:0 têm consistência de cera, enquanto a maioria dos ácidos graxos insaturados de mesmo comprimento são líquidos oleosos. Os pontos de ebulição e fusão dos ácidos graxos também são muito influenciados pelo comprimento e grau de insaturação da cadeia de hidrocarbonetos [45, 48].

As cadeias de carbono de ácidos graxos saturados podem adotar várias conformações, devido à livre rotação em torno de cada ligação carbono-carbono, contudo a conformação mais estável é a totalmente estendida, na qual o impedimento estérico dos

átomos vizinhos é minimizado. Ácidos graxos saturados agrupam-se com facilidade de forma compacta, em arranjos quase cristalinos e, como as forças de atração de van der Waals são fortes, eles possuem pontos de fusão relativamente elevados. Adicionalmente, o ponto de fusão aumenta com o aumento da massa molar [43, 45, 48].

Quando há a presença de insaturação entre átomos de carbono, há a possibilidade de ocorrência de isômeros geométricos *cis* e *trans*. Em virtude da tensão provocada por dois segmentos volumosos presentes do mesmo lado da ligação dupla, os isômeros *cis* são termodinamicamente menos estáveis. Apesar disso, devido à estereoespecificidade das enzimas, na natureza, os isômeros *cis* são preferencialmente formados [43, 45, 48].

A configuração *cis* das ligações duplas dos ácidos graxos insaturados produz uma dobra rígida na cadeia de hidrocarbonetos, o que gera diferentes graus de empacotamento, interferindo na organização cristalina e causando a redução das forças de van der Waals entre as moléculas. Sendo assim, os ácidos graxos insaturados têm interações intermoleculares mais fracas e, em decorrência, requerem menos energia térmica para desordenar esses arranjos fracamente ordenados, possuindo menores pontos de ebulição e fusão que os ácidos graxos saturados de massas molares comparáveis. Os pontos de fusão dos ácidos graxos insaturados diminuem de acordo com o aumento do número de ligações duplas. Os ácidos graxos saturados têm maior estabilidade à oxidação do que os insaturados. Um grau mais elevado de insaturação também significa uma maior reatividade [4, 43, 45, 48].

Na Figura 2.3 estão presentes quatro ácidos graxos C_{18} , em que é possível observar os diferentes graus de empacotamento devido à presença de insaturações.

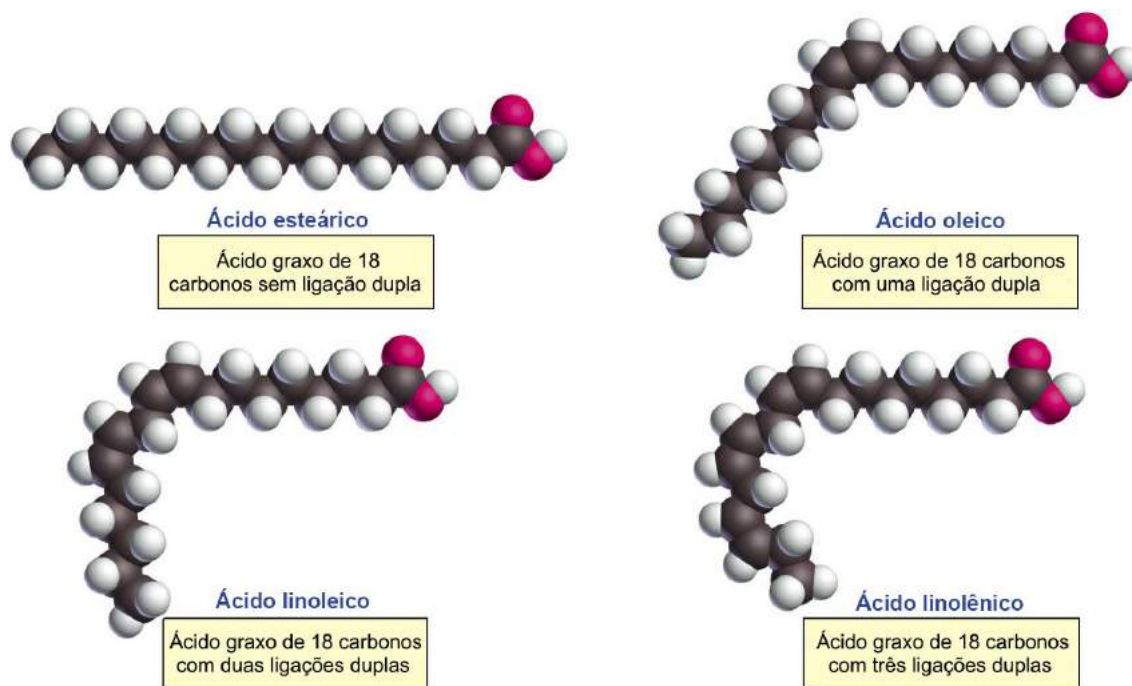


Figura 2.3: Ácidos graxos C_{18} com diferentes graus de empacotamento (Adaptado de BRUICE [43]).

O ácido esteárico (18:0) é um ácido graxo saturado, sólido à temperatura ambiente, com ponto de fusão de 69 °C, e é o único com esse comprimento que possui uma conformação prolongada. Os demais ácidos graxos com 18 carbonos são óleos à temperatura ambiente, sendo 13 °C o ponto de fusão se tiver uma ligação dupla (ácido oleico), -5 °C se tiver duas ligações duplas (ácido linoleico), e -11 °C se tiver três ligações duplas (ácido linolênico) [43].

No caso de ácidos graxos com configuração *trans*, a forma das moléculas se assemelha à das moléculas saturadas e, conseqüentemente, a temperatura de fusão nesses casos não é muito diferente [50].

2.2.2 Triglicerídeos

Os lipídeos mais simples constituídos por ácidos graxos são os triacilgliceróis, também chamados de triésteres de glicerol, ou simplesmente triglicerídeos. Quimicamente, os triglicerídeos são compostos por três ácidos graxos, cada um em ligação éster com uma molécula de glicerol (ou propano-1,2,3-triol, de acordo com a IUPAC). Como as hidroxilas polares do glicerol e as carboxilas polares dos ácidos graxos estão em ligações éster, os triglicerídeos são moléculas apolares, altamente hidrofóbicas, e essencialmente insolúveis em água [3, 5, 43, 45, 47].

Se os três ácidos graxos componentes de um triglicerídeo forem os mesmos, a substância é chamada de triglicerídeo simples, e sua nomenclatura é derivada do ácido graxo que contém. Os triglicerídeos simples de 16:0, 18:0 e 18:1, por exemplo, são tripalmitina, triestearina e trioleína, respectivamente. Triglicerídeos mistos, por outro lado, podem ser compostos por dois ou três ácidos graxos diferentes, e ocorrem mais comumente na natureza do que os triglicerídeos simples. Para dar nome a esses compostos sem gerar ambigüidade, o nome e a posição de cada ácido graxo devem ser especificados [5, 43–45].

Na Figura 2.4 estão presentes um exemplo de moléculas de triglicerídeos simples e misto.

2.2.2.1 Óleos vegetais e gorduras animais

As gorduras animais e os óleos vegetais são os lipídios mais comumente encontrados na natureza. Embora gorduras e óleos pareçam diferentes, suas estruturas estão intimamente relacionadas. Ambos são essencialmente compostos por uma mistura de triglicerídeos simples e mistos, que contém uma variedade de ácidos graxos que podem diferir no comprimento da cadeia e no grau de saturação. Podem conter ainda, em menor quantidade, monoglicerídeos e diglicerídeos, além de ácidos graxos livres, fosfolipídios, carotenos, tocoferóis, água e outras impurezas [3, 5, 44].

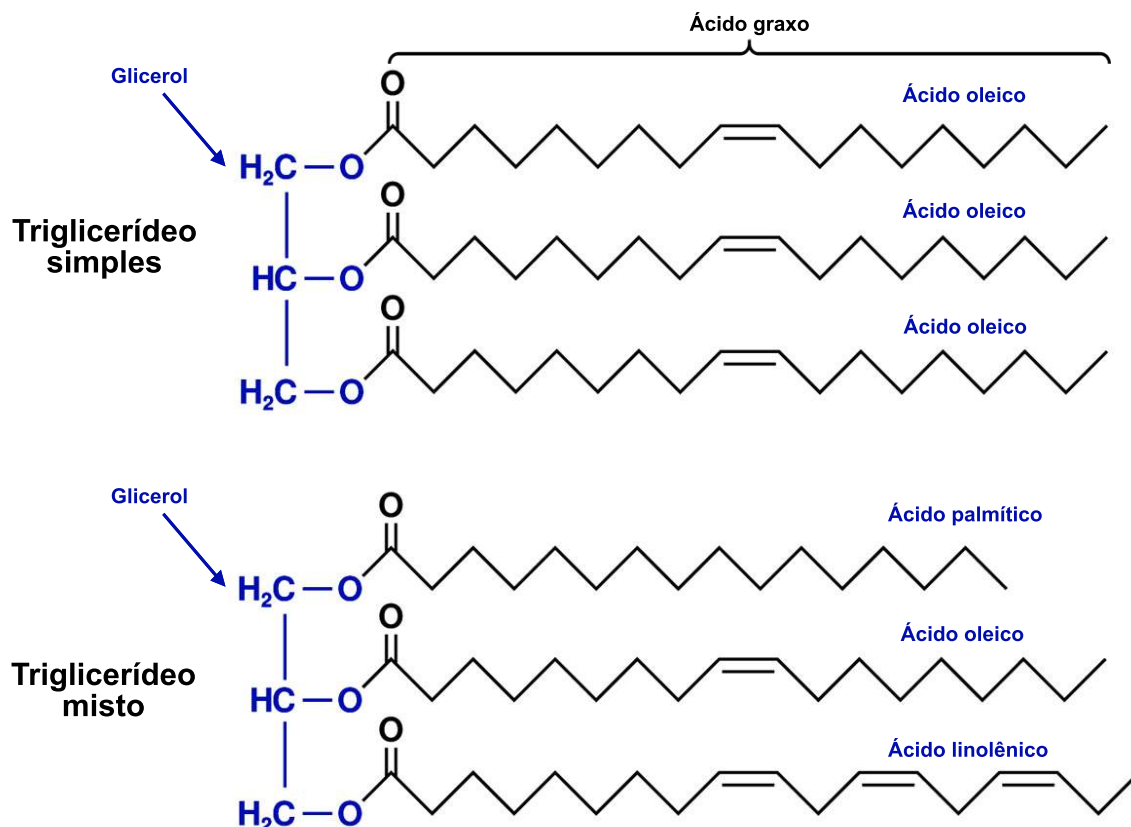


Figura 2.4: Moléculas de triglicerídeo simples (trioleína) e misto (2-(((Z)-octadec-9-enil)oxi)-3-(palmitoiloxi)propil (9Z,12Z,14Z)-octadeca-9,12,14-trienoato).

As gorduras são normalmente derivadas de animais e, em geral, são compostas por triglicerídeos que contêm ácidos graxos saturados ou monoinsaturados. As cadeias saturadas dos ácidos graxos têm uma forma uniforme que lhes permite empacotar de modo mais eficiente em uma rede cristalina, fazendo com que os triglicerídeos apresentem pontos de fusão relativamente elevados, o que leva as gorduras a serem sólidas à temperatura ambiente [43, 44, 47].

Uma vez que os óleos vegetais geralmente têm maior proporção de triglicerídeos com ácidos graxos insaturados, eles têm pontos de fusão mais baixos. As ligações C=C introduzem curvaturas e torções nas cadeias de hidrocarbonetos, tornando a formação de cristais mais difícil. Quanto mais ligações duplas existem, mais difícil é para que as moléculas cristalizem, e menor é o ponto de fusão do óleo, o que os leva a serem líquidos à temperatura ambiente [43, 44, 47].

Um exemplo dos diferentes tipos de empacotamentos das gorduras e óleos citados pode ser visto nas moléculas presentes na Figura 2.5.

Nem todas as moléculas de triglicerídeos de uma mesma fonte são necessariamente idênticas. Geralmente, gorduras e óleos são uma mistura complexa de diferentes ácidos graxos, que compreendem o seu perfil de ácidos graxos. Sabendo que os ácidos graxos

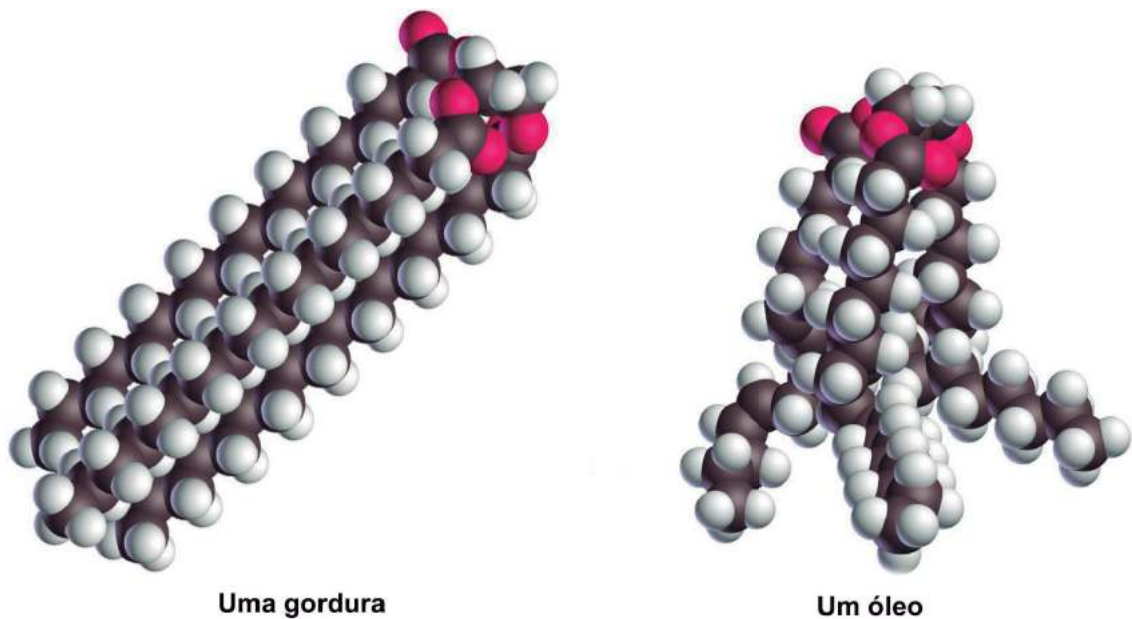


Figura 2.5: Moléculas de uma gordura e de um óleo (Adaptado de BRUICE [43]).

têm diferentes propriedades físicas e químicas, o perfil de ácidos graxos é provavelmente o parâmetro mais importante para determinar as propriedades de um óleo vegetal ou de uma gordura animal [5, 43, 44].

A reação de hidrólise dos triglicerídeos presentes em uma gordura ou óleo, na presença de catalisador básico, resulta em glicerol e uma mistura de ácidos graxos, conforme Figura 2.6.

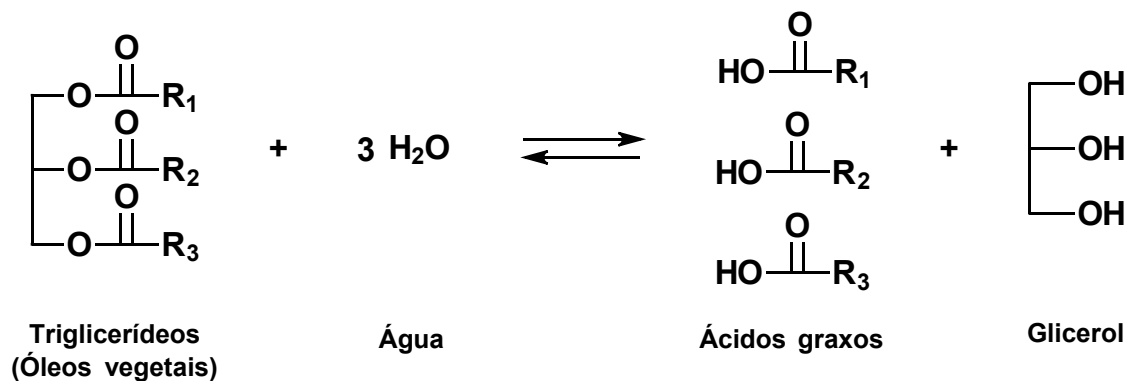


Figura 2.6: Reação de hidrólise de triglicerídeos presentes em uma gordura ou óleo.

A reação inversa da hidrólise dos triglicerídeos é a esterificação entre três moléculas de ácidos graxos e glicerol, na presença de enzimas ou em meio ácido, formando um triglicerídeo [47, 48].

2.2.2.2 Outras fontes de triglicerídeos

Para ser uma alternativa viável, um biocombustível deve ser economicamente competitivo, proporcionar um ganho líquido de energia, ser ambientalmente seguro, socialmente aceitável e prontamente disponível, além de ser produtivo em grandes quantidades sem competir com o fornecimento de alimentos [51].

Uma desvantagem potencial do uso de óleos vegetais para a produção de biocombustíveis e produtos químicos é que a maioria deles são comestíveis. Dessa forma, quando esses óleos vegetais são usados para outros fins, surge a concorrência com o uso da terra e a produção de alimentos. Na produção de biocombustíveis a partir de culturas alimentares, apenas uma parcela relativamente pequena da demanda de combustíveis pode ser suprida sem causar um aumento inaceitável nos preços dos alimentos. Além disso, o preço do óleo comestível é muito maior do que o do diesel comercial, devido ao seu uso extensivo para propósito alimentar [6, 37, 52].

Entretanto, resultados promissores têm sido obtidos recentemente para a produção de biocombustíveis a partir de oleaginosas não utilizadas para o consumo humano. Os ácidos graxos podem ser obtidos, por exemplo, a partir de microalgas [20, 53–55], que são consideradas uma fonte promissora desse produto e não são utilizadas para fins de alimentação. Algumas das vantagens do uso de microalgas como matéria-prima para obter triglicerídeos estão relacionadas ao fato de elas apresentarem elevadas taxas de crescimento, empregarem uma grande fração de energia solar (até 10%) como fonte de energia, realizarem eficiente fixação de CO₂ e crescerem em condições adversas [3].

Uma das plantas não-comestíveis que também tem sido testada é o pinhão-mansão (*Jatropha curcas*) [56–58]. Em comparação com os combustíveis convencionais, o óleo de pinhão-mansão possui altos ponto de *flash*, viscosidade, ponto de solidificação e de ignição.

O óleo e gordura de cozinha residuais são outra possibilidade de matéria-prima de baixo custo, não-comestível e de fácil acesso em setores domésticos e industriais. Embora sua composição seja afetada pela sua utilização em frituras, pesquisas recentes [59–63] demonstraram que sua aplicação não só é efetiva na produção de biocombustíveis, como em alguns casos podem ser empregados sem a realização de pré-tratamentos.

As composições típicas de ácidos graxos de algumas gorduras animais, óleos vegetais e óleos de microalgas comuns estão presentes na Tabela 2.2.

2.2.3 Aplicação direta de óleos e gorduras como combustíveis

O uso de óleos vegetais como combustíveis não é uma nova aplicação, sendo o primeiro uso datado de 1900 na Feira Mundial de Paris, quando Rudolph Diesel testou o

Tabela 2.2: Composição típica de ácidos graxos (%) de algumas gorduras animais, óleos vegetais e óleos de microalgas [64, 65].

	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
<i>Gorduras animais</i>							
Banha (porco)	–	2	26	15	49	10	–
Óleo de baleia	–	5	8	2	18	2	1
Manteiga	3	10	33	9	26	2	–
Sebo	–	4	24	27	36	4	2
<i>Óleos vegetais</i>							
Algodão	–	1	28	4	18	58	1
Amendoim	–	–	12	3	52	29	1
Gergelim	–	–	12	5	40	43	–
Girassol	–	–	7	4	26	51	–
Linhaça	–	–	7	9	19	16	51
Milho	–	–	7	1	28	61	1
Oliva	–	–	11	4	72	10	–
Palma	–	3	43	4	40	9	–
Pinhão-manso	–	1	12	7	45	35	–
Soja	–	–	11	5	23	52	8
<i>Óleos de microalgas</i>							
<i>Cheatomorpha gracilis</i>	–	13	53	5	16	4	1
<i>Cladophora crystallina</i>	–	9	39	1	32	12	1
<i>Navicula minima</i>	1	3	27	5	26	3	2
<i>Pithophora cleveana</i>	1	10	37	3	35	–	2

– indica valores $\leq 0,5\%$.

óleo de amendoim em seu motor de ignição por compressão. Na década de 1980, surgiram discussões sobre a possibilidade do uso direto de óleos vegetais como combustível. Desde então, vários estudos foram realizados com a proposição de usar óleos vegetais como combustíveis, sozinhos ou adicionados ao diesel fóssil [2, 3, 6].

Algumas das vantagens do uso de óleos vegetais puros como combustíveis incluem o fato de que eles provêm de fontes renováveis, possuem valores elevados de entalpia de combustão (aproximadamente 90% do valor de ΔH_{comb} do diesel fóssil) e, podem ser obtidos usando tecnologia de processamento simples e de baixo custo [3].

Todavia, existem muitos problemas associados ao uso direto de óleos vegetais no motor a diesel, tais como a formação de coque nos bicos injetores, a deposição de carbono nos pistões e cabeçotes devido à combustão incompleta, o espessamento do óleo

lubrificante por contaminação dos óleos vegetais, a formação de acroleína, entre outros. Esses problemas são causados principalmente devido à sua elevada viscosidade (cerca de 10 vezes maior do que a do diesel fóssil) e reatividade, e a baixa volatilidade [2, 3, 6, 66].

Esses problemas estão associados principalmente ao tamanho elevado das moléculas de triglicerídeos, o que resulta em alta massa molar, na faixa de 600–900 g mol⁻¹ (aproximadamente três vezes maior do que a do diesel fóssil), e aumentam os custos de manutenção, além de comprometer a durabilidade do motor. Adicionalmente, os óleos vegetais têm ponto de nuvem e de fluidez superiores aos do diesel e, devido a sua baixa volatilidade, possuem altos pontos de fulgor (maior do que 200 °C na maioria dos casos) em relação ao diesel (55 °C) [2, 3, 35].

Os números de cetano dos óleos vegetais são inferiores aos do diesel, o que indica que a qualidade da ignição também é menor. O número de cetano quantifica o desempenho do diesel no motor de compressão, sendo que, quanto maior, menor é o atraso entre a injeção e o início da combustão e, mais rápido é para iniciar o motor [1, 49].

O elevado teor de oxigênio dos óleos vegetais (até 50% em peso) tem efeitos adversos, tais como baixo valor de aquecimento, instabilidade térmica e química, corrosão, imiscibilidade com combustíveis fósseis e aumento da tendência à polimerização. Por conseguinte, o uso direto de óleos vegetais e gorduras animais puros ou misturados ao diesel é considerado impraticável [2, 3].

2.3 Conversão de óleos vegetais em biocombustíveis

Constatado que a utilização direta de óleos vegetais como combustível não é viável, uma estratégia para resolver esse problema é modificá-los quimicamente a fim de obter compostos com propriedades similares às do diesel fóssil. Os óleos vegetais são as matérias-primas ideais para essa modificação, uma vez que possuem em sua estrutura química predominantemente triglicerídeos compostos por ácidos graxos de cadeia longa, na faixa de 16–24 átomos de carbono, mesma faixa que os hidrocarbonetos que compõe o diesel fóssil [2, 3, 35].

A principal preocupação relacionada à produção de combustível renovável está associada à disponibilidade do óleo vegetal. A produção mundial de óleos e gorduras totalizou 206 milhões de toneladas em 2016 [67]. No entanto, somente cerca de 20% do total produzido é destinado à indústria. Dessa forma, é preciso estar ciente de que a conversão de óleos vegetais em biocombustíveis por meio de processos catalíticos não é capaz de substituir completamente os combustíveis fósseis, mas pode ser considerada como uma importante contribuição na transição da matriz energética para um maior uso de energias renováveis [3, 6, 37].

Vários processos têm sido desenvolvidos e melhorias têm sido propostas aos existentes, com o intuito de produzir combustíveis renováveis a partir de óleos vegetais, empregando a infraestrutura já existente. Os principais processos incluem o craqueamento, a transesterificação e a desoxigenação, conforme Figura 2.7, podendo citar ainda a microemulsão [3, 6, 37].

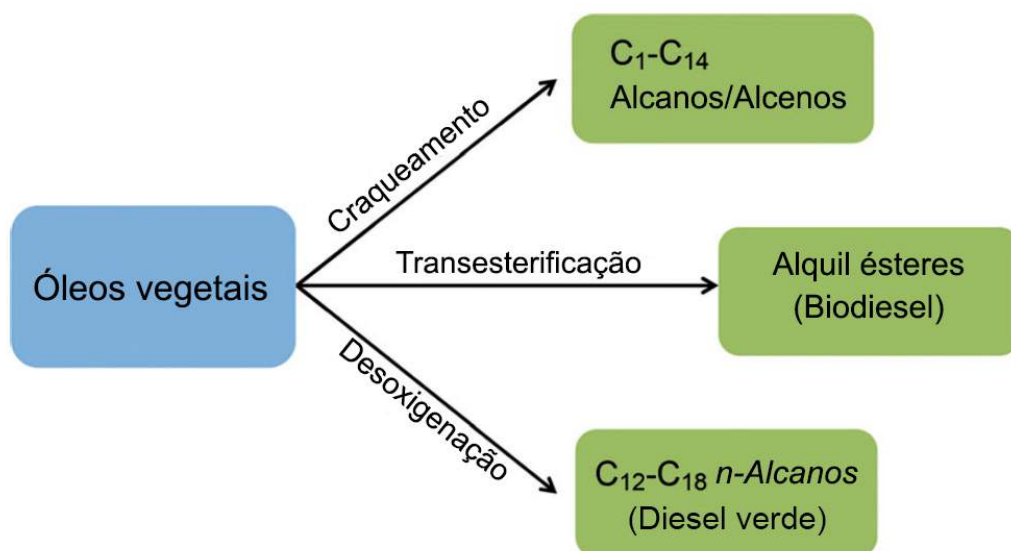


Figura 2.7: Principais processos para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais (Adaptado de GOSELINK *et al.* [6]).

2.3.1 Craqueamento

O craqueamento é um processo de quebra de ligações químicas mediante tratamento térmico. Essa tecnologia é amplamente estabelecida na indústria do petróleo e é usada para quebrar componentes de massa molar elevada em fragmentos de massa molar mais baixa, na presença ou ausência de um catalisador e a alta temperatura. Quando na presença de um catalisador, o processo denomina-se craqueamento catalítico, quando na ausência deste, é frequentemente chamado de pirólise. A reação é realizada em atmosfera inerte ou na presença de uma concentração pequena de oxigênio [3, 38, 49].

Os catalisadores convencionais utilizados em processos de craqueamento na indústria petroquímica, *i.e.*, zeólitas e alumino-silicatos mesoporosos, também podem ser utilizados para óleos vegetais. A maioria dos estudos indicou que a zeólita HZSM-5 é o catalisador mais eficiente na produção de compostos líquidos na faixa da gasolina [3, 6].

Todavia, o processo é altamente não-seletivo, sendo formada uma grande variedade de hidrocarbonetos de cadeias menores e compostos oxigenados, tais como alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Além disso, o entendimento do mecanismo de reação do craqueamento de óleos e gorduras é desafiador,

devido às múltiplas reações intermediárias que ocorrem simultaneamente e a variedade de possíveis rotas, o que dificulta a melhoria do processo [3, 6, 49]. Por essas razões, o craqueamento não é a tecnologia mais conveniente e nem a mais eficiente para a transformação de óleos vegetais em biocombustíveis na faixa do diesel.

2.3.2 Transesterificação

Na química orgânica, transesterificação é definida como a reação que ocorre entre um éster e um álcool, em que o grupo alcoxi do éster é substituído pelo álcool e vice-versa. A transesterificação é atualmente o principal processo para produção de biocombustíveis similares ao diesel a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais. Nesse processo, os triglicéridos reagem com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo, para formar uma mistura de ésteres de ácidos graxos, denominada biodiesel, e glicerol como um subproduto, como representado na Figura 2.8 [2, 3, 6, 39].

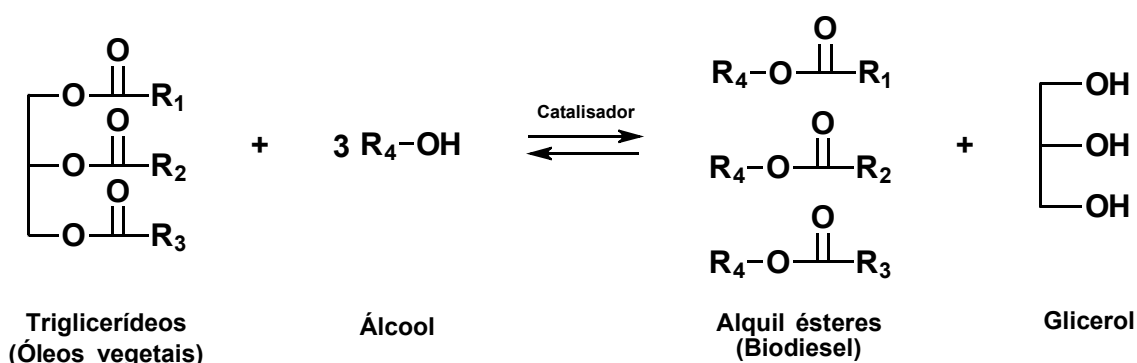


Figura 2.8: Reação de transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel.

A composição exata do biodiesel depende da estrutura das cadeias de ácidos carboxílicos que formam cada triglicerídeo, mas geralmente o produto obtido é semelhante ao diesel fóssil em suas principais características [2, 38, 39].

O metanol é o principal álcool utilizado na produção comercial do biodiesel, embora alguns álcoois de cadeia mais longa também sejam ocasionalmente aplicados, como etanol, propanol, butanol, pentanol e o álcool amílico. O metanol é usado com maior frequência devido ao baixo custo, disponibilidade, e por suas propriedades de forte polaridade e cadeia curta [3, 38].

Como a reação é reversível, um excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio para a formação de produtos. Teoricamente, para completar uma reação de transesterificação, seria necessária uma proporção estequiométrica entre o álcool e os triglicerídeos de 3:1. Na prática, uma proporção molar de 6:1 e uma temperatura próxima

do ponto de ebulição do álcool são necessárias para conduzir o equilíbrio ao rendimento máximo de éster [3, 38].

A produção comercial do biodiesel é realizada principalmente utilizando catalisadores homogêneos básicos, sendo os mais usuais o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), devido ao baixo custo, disponibilidade e fácil manuseio. A utilização de catalisadores homogêneos ácidos, tais como o ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico e ácido organossulfônico, é menos frequente devido ao fato de a taxa de reação ser significativamente mais lenta em comparação com os catalisadores básicos, em quantidade e condições de reação semelhantes [3, 38].

Os catalisadores homogêneos oferecem algumas vantagens nas reações em fase líquida, já que formam uma mistura uniforme com o reagente, eliminando limitações de transferência de massa e proporcionando elevadas taxas de reação. No entanto, a utilização de um catalisador homogêneo também enfrenta várias questões associadas a dificuldades na recuperação do catalisador, eliminação de possíveis resíduos tóxicos e separação do produto desejado [38].

Embora os benefícios ambientais do biodiesel em relação ao diesel fóssil sejam muitos, existem algumas limitações na qualidade do combustível e no processo produtivo que podem limitar o desenvolvimento futuro, tais como a estabilidade de armazenamento do combustível, a estabilidade oxidativa, o baixo conteúdo energético, as propriedades de fluxo a frio em climas de inverno (o que pode levar a problemas de compatibilidade do motor), além da alta viscosidade que provoca combustão incompleta do combustível no motor, gerando dificuldades no bombeamento e atomização insuficiente, ocasionando deposição de resíduos nas paredes da câmara de combustão [37–39].

O biodiesel não é totalmente compatível com os motores a diesel convencionais devido ao seu teor significativo de oxigênio (cerca de 11%). Como resultado, este biocombustível tem que ser misturado com óleo diesel convencional, ou os motores têm que ser adaptados. Existem muitos inconvenientes associados à reação de transesterificação, incluindo sua alta sensibilidade à pureza da matéria-prima, a exigência de um catalisador eficiente para evitar a saponificação, a complexidade do estágio de separação, o uso de metanol (que provém da indústria petroquímica e, portanto, não é neutro em termos de emissões de CO₂) e, especialmente, a produção de grandes quantidades de glicerol, que tem afetado significativamente o mercado desse produto [3, 6, 38, 39, 41].

Na reação de transesterificação, estima-se a formação de 100 kg de glicerol para cada metro cúbico de biodiesel produzido. Por causa da geração de grandes quantidades desse subproduto, seu destino se torna um motivo de preocupação. Se esse processo for efetivamente implementado em grandes países como o Brasil, os Estados Unidos e a China, ou em regiões econômicas como a Comunidade Europeia, o fornecimento de glicerol

será tão alto que os especialistas preveem um colapso no mercado desse produto. Apesar das inúmeras aplicações dessa substância, a oferta ainda é muito mais elevada do que a demanda. As desvantagens citadas mostram que é necessário o desenvolvimento de uma tecnologia alternativa que possa superar esses problemas [3, 31, 38].

2.3.3 Hidrodesoxigenação

O termo desoxigenação refere-se a uma classe de processos que envolvem reações para a remoção do oxigênio de uma molécula, o que geralmente ocorre na forma de H_2O , CO_2 ou CO . A maioria dos processos de desoxigenação catalítica de óleos vegetais são hidroprocessos e requerem a utilização de H_2 . Nesse caso, a hidrodesoxigenação (HDO) significa diminuir o estado de oxidação do átomo de carbono do grupo carboxílico, usando H_2 para formar hidrocarbonetos e H_2O . O hidroprocessamento é uma classe importante de processos catalíticos em uma refinaria [4, 6].

Os triglicerídeos presentes em gorduras e óleos vegetais podem ser industrialmente hidroprocessados nas refinarias de petróleo. O hidrotratamento da maior parte dos óleos vegetais leva à produção de hidrocarbonetos C_{15} – C_{18} , ou seja, uma mistura líquida na faixa do diesel, comumente chamada de diesel verde. O diesel verde consiste principalmente em hidrocarbonetos e é livre de aromáticos, oxigênio e enxofre [4, 68].

O rendimento e a composição final do produto são diretamente influenciados pelas condições operacionais, incluindo o tipo de matéria-prima, o catalisador utilizado, a temperatura de reação, a pressão parcial, dentre outros. O tipo de catalisador é um dos mais importantes fatores para determinar o rendimento e a faixa de composição dos produtos líquidos obtidos. A temperatura de reação desempenha um papel importante no rendimento e na qualidade do diesel verde, sendo que a seletividade para produtos na faixa do diesel geralmente diminui com o aumento da temperatura de reação, enquanto a seletividade para hidrocarbonetos de cadeias menores aumenta [4, 35, 68].

Portanto, temperaturas elevadas e catalisadores ácidos fortes são preferidos se hidrocarbonetos de cadeias menores forem os produtos desejados, e temperaturas moderadas e catalisadores com sítios ácidos fracos ou moderados devem ser utilizados se hidrocarbonetos na faixa do diesel forem desejados [4, 68].

Além da utilização de óleos vegetais para produção de biocombustíveis por meio do hidrotratamento, outras matérias-primas podem ser utilizadas, a saber: biomassa lignocelulósica, óleos provenientes de algas, lodo de esgoto, óleo de cozinha usado e gorduras animais. A possibilidade de utilizar matérias-primas diversas é uma vantagem muito atraente do hidroprocessamento, porque tem um impacto real sobre a produção e os custos de investimento [68].

A compreensão da química de hidrodessoxigenação de triglicérides é essencial para formular um modelo cinético que possa levar ao projeto do reator e sua subsequente otimização. A rota da reação é complexa e consiste em uma série de etapas consecutivas, como mostrado de forma simplificada na Figura 2.9 [4].

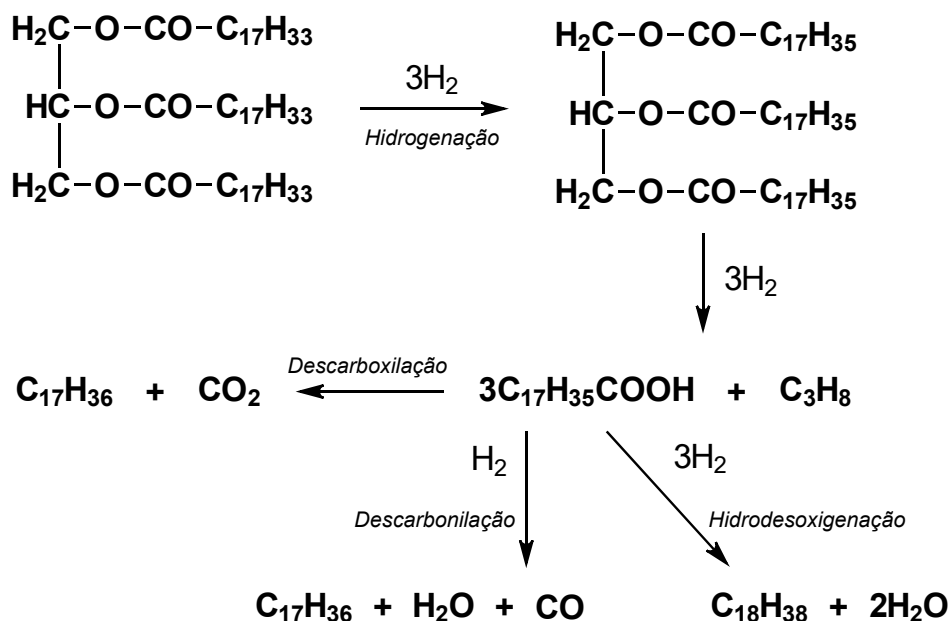


Figura 2.9: Esquema simplificado da rota de reação da hidrodessoxigenação de triglicérides (no exemplo, trioleína) a hidrocarbonetos (Adaptado de SOTELO-BOYÁS *et al.* [4]).

Em uma primeira etapa ocorre a hidrogenação das ligações duplas do grupamento carbonila pela adição de hidrogênio à molécula de triglicéride. Após a saturação, mais adição de hidrogênio provoca a quebra do composto de glicerol, formando propano e ácidos graxos livres. O grupo ácido carboxílico que permanece ligado ao ácido graxo livre deve ser removido para formar alcanos de cadeia linear, o que pode ocorrer de três diferentes maneiras: a rota de hidrodessoxigenação (HDO), na qual o ácido carboxílico reage com o hidrogênio para produzir hidrocarbonetos com o mesmo número de átomos de carbono que a cadeia do ácido graxo original e água; a via de descarboxilação (DCX), que produz hidrocarbonetos com um átomo de carbono a menos do que a cadeia do ácido graxo e dióxido de carbono; e a via de descarbonilação (DCN), que também produz hidrocarbonetos com menos um átomo de carbono, bem como monóxido de carbono e água [4, 6, 68].

A rota preferencial em termos de economia de átomos de carbono é a hidrodessoxigenação, em que o número de carbonos do ácido graxo inicial é preservado e o subproduto formado é água. O conhecimento da razão C₁₇/C₁₈ no produto de reação é uma maneira comum de determinar a rota dominante da reação. Além das reações de desoxigenação, pode ser que outras reações, como craqueamento, isomerização, desidrogenação, oligo-

merização e ciclização, ocorram simultaneamente. No entanto, a extensão dessas reações depende do tipo de catalisador e das condições de reação, como por exemplo a pressão de H₂ e a temperatura. A demanda de hidrogênio para as reações varia de um óleo vegetal para outro, de acordo com seu grau de insaturação. Os produtos e sua distribuição dependem da rota de reação favorecida e do tipo de catalisador empregado [4, 6, 35, 68].

Os produtos gasosos resultantes da desoxigenação, *i.e.*, CO₂, CO e vapor de água, podem sofrer reações posteriores entre si, ou com o hidrogênio presente na atmosfera da reação. Essas reações incluem principalmente a metanação do CO₂ e CO, e a reação de deslocamento gás-água [36], conforme representado na Figura 2.10.

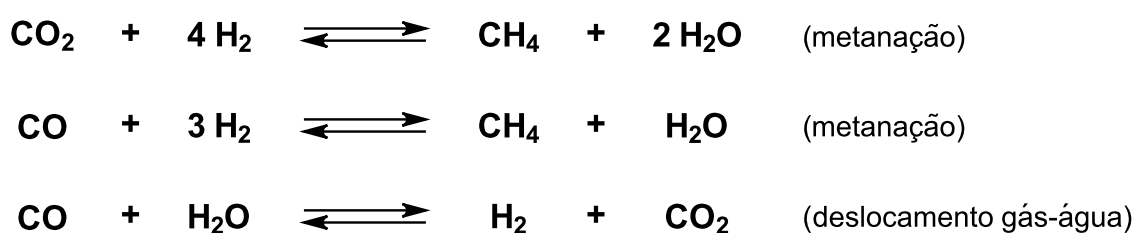


Figura 2.10: Reações que geralmente ocorrem em fase gasosa na hidrodessoxigenação de triglicerídeos (Adaptado de HERMIDA *et al.* [36]).

O diesel verde obtido por HDO possui um alto índice de cetano, mas baixas propriedades de fluxo a frio, uma vez que esses hidrocarbonetos têm ponto de fusão elevado (entre 20 e 28 °C). Portanto, é interessante que a qualidade do produto hidrodessoxigenado seja melhorada realizando um segundo processo de isomerização. A isomerização é desejável para que o diesel verde tenha um ponto de congelamento mais baixo, maior densidade de energia, maior lubrificidade, embora com número de cetano inferior. A isomerização de um diesel verde, por exemplo, contendo principalmente n-parafinas C₁₇-C₁₈ e com um índice de cetano próximo de 100 e um ponto de fusão de 20 °C, pode produzir um diesel verde com um índice de cetano próximo de 70 e um ponto de fusão inferior a -5 °C [3, 4, 37, 68].

O interesse pela produção do diesel verde e do combustível de aviação verde tem aumentado constantemente durante a última década, e ganhou tal importância que as tecnologias desenvolvidas já são empregadas industrialmente. Companhias como Neste Oil, UOP Honeywell, Haldor Topsøe, Tyson Foods Inc., Syntroleum Corporation, Valero Energy Corporation, ConocoPhillips, Petrobras, Toyota Motor Corporation, Hino Motors e Nippon Oil Corporation construíram plantas piloto com base em processos de hidrotratamento para converter matérias-primas distintas, mas principalmente óleos vegetais e gorduras animais, em combustível para aviação verde e diesel verde, conforme mostrado na Tabela 2.3 [3, 4, 6].

Tabela 2.3: Principais processos comerciais de produção de combustíveis verdes [3, 4, 6].

Tecnologia	Processo	Matéria-prima	Produto
UOP/Eni (<i>Ecofining process</i>)	Hidrotratamento e isomerização	Triglicerídeos e/ou ácidos graxos livres	Diesel verde e combustível de aviação
Haldor Topsøe	Hidrotratamento	<i>Tall oil cru</i>	Diesel verde e combustível de aviação
The Neste Oil. (<i>NExBTL process</i>)	Hidrotratamento	Óleo de palma e gordura animal	Diesel verde
Tyson Foods Inc. e Syntroleum Corp.	Hidrotratamento	Gordura animal (suína, bovina, frango)	Diesel verde e combustível de aviação
Valero Energy Corporation	Hidrogenação e isomerização	Óleo de cozinha usado e gordura animal	Diesel verde
ConocoPhillips	Hidrotratamento	Óleos vegetais e gordura animal	Diesel verde
Toyota Motor Corp., Hino Motors, Nippon Oil Corp.	Hidrotratamento	Óleos vegetais	Diesel verde

Em comparação direta com o biodiesel produzido por meio da transesterificação, o hidroprocessamento de óleos vegetais para a produção de diesel verde tem principalmente as seguinte vantagens [3, 4, 37, 40, 68]:

- O produto é compatível com os motores existentes, podendo ser misturado ao diesel fóssil ou utilizado puro sem necessidade de modificação;
- O processo é compatível com a infraestrutura existente nas refinarias, requerendo mínimas modificações;
- Flexibilidade com a matéria-prima, por exemplo, o teor de ácidos graxos livres no óleo vegetal não influencia na qualidade do produto final;
- Maior número de cetano, densidade de energia e estabilidade à oxidação;
- Melhor desempenho no clima frio;
- Não aumenta as emissões de partículas e gases do efeito estufa;
- Não há subprodutos que exijam tratamento adicional (por exemplo, glicerol);
- Baixo custo operacional;
- Pode ser armazenado por longos períodos sem degradação de suas propriedades.

Em uma análise comparativa do ciclo de vida do diesel verde, *syndiesel* (diesel sintético produzido a partir de matérias-primas carbonáceas pela síntese de Fischer-Tropsch) e biodiesel, o diesel verde tem os mesmos atributos de qualidade que o *syndiesel*, incluindo a compatibilidade total com o diesel fóssil, alta densidade de energia (42–44 MJ kg⁻¹), baixa massa específica (0,77–0,83 g ml⁻¹), excelente estabilidade de armazenamento e emissões de combustão muito baixas [39, 40].

Do ponto de vista do investimento, o diesel verde é competitivo com o biodiesel. As unidades de tamanho moderado, consistentes com a produção atual de biodiesel em grande escala, podem ser econômicas, dependendo de diversos fatores como o preço do óleo vegetal, a localização da planta, incentivos fiscais, dentre outros. Comparado ao diesel fóssil, o diesel verde tem baixo conteúdo aromático (0,1% em peso), o que leva à combustão mais limpa. O diesel verde tem um ponto de fulgor de 68–120 °C, portanto, é seguro para manipulação e armazenamento [39, 40].

Em geral, o diesel verde pode complementar a crescente demanda mundial de combustível sustentável. Além dos benefícios ambientais, quando as propriedades do diesel verde são comparadas às do biodiesel, torna-se claro que o diesel verde é uma tecnologia que merece maior investigação e consideração para a produção industrial em grande escala. Além disso, ênfase merece ser dada ao fato dos óleos não destinados ao consumo humano, ou óleos residuais de frituras, poderem ser usados no hidrotreatamento sem perda de rendimento e sem diminuição na qualidade do combustível gerado, superando assim o dilema de alimentos *versus* combustíveis [3, 39].

Do ponto de vista econômico e ambiental, uma desvantagem no processo é a utilização de H₂, que ainda é principalmente produzido a partir de matérias-primas não-renováveis. São necessários estudos para encontrar alternativas que permitam minimizar o consumo de hidrogênio durante o processo, como por exemplo a utilização de solventes doadores de hidrogênio [6, 37].

O processo de hidredesoxigenação de óleos vegetais é eminente e bem desenvolvido. No entanto, existem algumas lacunas que precisam ser preenchidas, como a seleção dos melhores catalisadores, matérias-primas de baixo custo, e estudos da rota e mecanismo de reação detalhados [37].

2.4 Catalisadores de hidredesoxigenação

O desenvolvimento do catalisador é um fator determinante para a otimização do processo de hidredesoxigenação, sendo que a composição do catalisador e suas propriedades têm um efeito significativo no processo. O catalisador age de forma a proporcionar uma rota de reação alternativa onde a barreira da energia de ativação é menor. Adicionalmente,

o catalisador também pode alterar a seletividade da reação, podendo ser mais seletivo para descarbonilação/descarboxilação ou para hidrodessoxigenação, além de desempenhar um papel importante na garantia de uma alta conversão de triglicerídeos, alto rendimento em produtos pretendidos, e na melhoria das propriedades do combustível [4, 6, 37, 69].

Para a hidrodessoxigenação de diferentes matérias-primas à base de triglicerídeos, muitos catalisadores têm sido testados. A maioria dos estudos são realizados com a utilização de compostos modelo (ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, ou triglicerídeos específicos), em vez de matérias-primas triglicerídicas reais e, em geral, os compostos modelo são considerados adequados para determinar as atividades referentes aos catalisadores de HDO e compreender a cinética da reação [6, 37, 41].

Os principais catalisadores empregados em processos de hidrodessoxigenação de triglicerídeos são compostos por metais nobres suportados [61, 70–73], e por metais de transição monometálicos [53, 59, 72, 74, 75] ou bimetálicos [62, 74, 76–78], na forma sulfetada e suportados.

Na Figura 2.11 estão ilustrados as diferentes fases ativas e suportes que são comumente empregados nos estudos a respeito da desoxigenação de óleos vegetais.

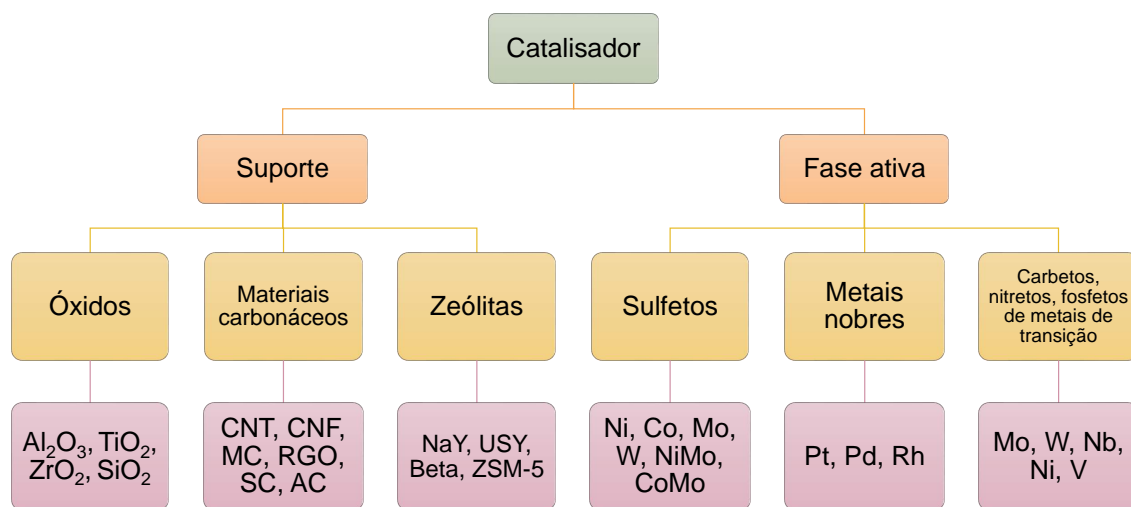


Figura 2.11: Suportes e fases ativas comumente empregados como catalisadores na hidrodessoxigenação de óleos vegetais (Adaptado de ARUN *et al.* [35]).

Um catalisador ideal para a hidrodessoxigenação de biomassa baseada em triglicerídeos deve ter elevada atividade para desoxigenação, seletividade para a quebra das fortes ligações C–O sem hidrogenação sucessiva e/ou a clivagem das ligações C–C, propiciar um menor consumo de H₂, produzir hidrocarbonetos insaturados como principais produtos e ser estável sob condições de reação de hidrotratamento. Além disso, o custo e a disponibilidade não devem ser um problema [10, 79, 80].

Os catalisadores a base de metais nobres apresentam bom desempenho, mas não são favoráveis devido à disponibilidade reduzida e o alto custo. Catalisadores sulfetados,

apesar de serem mais baratos, passam pela adição de compostos sulfetantes para evitar sua desativação, o que resulta em produtos contaminados com enxofre, sendo isso totalmente indesejável ao processo do ponto de vista ambiental. Além disso, esses catalisadores geralmente favorecem as rotas de DCN/DCX, levando à redução no comprimento da cadeia de carbono. Dessa forma, é essencial a investigação de catalisadores alternativos e de baixo custo para o processo de hidrodessoxigenação [10, 37, 42, 79, 81].

Recentemente tem sido relatado que carbetos de metais do grupo 6 são catalisadores promissores para a desoxigenação de óleos vegetais e matérias-primas semelhantes, apresentando desempenho equivalente ao dos metais nobres [7, 8, 11–27].

O carbeto de molibdênio (Mo_2C), especificamente, comporta-se de maneira semelhante aos catalisadores de platina (Pt) em reações de desoxigenação e hidrodessoxigenação de óleos vegetais e, possui todas as propriedades desejáveis para as reações de HDO, apresentando excelente atividade catalítica e seletividade para quebra de ligações carbono-oxigênio, e é preferível em relação ao metal nobre, tanto por ser mais resistente ao envenenamento e à sinterização, quanto por ser economicamente mais viável. A coexistência de funcionalidades metálicas e ácidas nos carbetos de metais de transição é atraente para a HDO porque a presença do oxigênio na matéria-prima pode, simultaneamente, inibir a função metálica e melhorar o caráter ácido dos carbetos, o que potencialmente permite a desoxigenação seletiva à pressões menores e temperaturas mais baixas [10, 79, 80, 82, 83].

Há um consenso de que a conversão de óleos vegetais, triglicerídeos, ou ácidos graxos em hidrocarbonetos não depende apenas da atividade dos catalisadores, mas também da seletividade, estabilidade e de sua natureza. O catalisador deve ser projetado para impedir reações secundárias e ser mais seletivo para os produtos desejados. A extensão da reação de hidrodessoxigenação e a seletividade do produto também dependem das condições de reação, principalmente da temperatura, pressão de H_2 , velocidade espacial (LHSV ou WHSV) e razão de alimentação entre H_2 e óleo [35, 37, 84].

A seguir são relatados alguns estudos recentes de hidrodessoxigenação na presença de catalisadores alternativos aos tradicionais catalisadores utilizados em processos de hidrotratamento, além dos carbetos, tais como fosfetos e nitretos de metais de transição.

MONNIER *et al.* [81] testaram diferentes nitretos (Mo_2N , WN e VN) suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisadores na HDO do ácido oleico e do óleo de canola. Os experimentos foram realizados à temperatura de $380\text{ }^\circ\text{C}$, pressão de H_2 de 71,5 bar, velocidade espacial horária de líquido (LHSV, do inglês *liquid hourly space velocity*) de $0,45\text{ h}^{-1}$, e razão de alimentação de 810 L H_2 /L ácido oleico, em reator tubular. O catalisador de $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou desempenho superior para HDO do ácido oleico em termos de conversão (99,9%), remoção de oxigênio ($\sim 100\%$) e maior rendimento de hidrocarbonetos na faixa do diesel (48%), além de favorecer a HDO em comparação à DCX e DCN, o que

não ocorreu com os outros catalisadores.

A atividade de catalisadores a base de $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNTs}$ com fase ativa variando na faixa de 10–40% foi estudada por HAN *et al.* [12] na HDO do palmitato de metila, e comparada com a atividade de Pd/CNTs e Pt/CNTs . Um reator autoclave foi utilizado para os testes, sob as condições: temperatura na faixa de 220–260 °C, pressão de H_2 de 5–25 bar, 100 mg de catalisador e 0–9% (m/v) de ácido palmítico dissolvido em hexano, durante 1–3 h. O catalisador 20% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNTs}$ proporcionou a maior conversão (90%) e a melhor seletividade para hidrocarbonetos (91%), sendo seu desempenho superior, inclusive, ao dos metais nobres, nas mesmas condições de reação. Avaliando os efeitos das condições reacionais com 20% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNTs}$, os melhores resultados foram conversão de 100% e seletividade para hidrocarbonetos de 98% à $T = 240$ °C, $P_{\text{H}_2} = 15$ bar, 4,5% FAME/hexano, para um tempo de reação igual a 3 horas.

A hidrodessoxigenação do oleato de metila na presença de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ (e de $\text{Ni}/\text{SBA-15}$ para comparação) foi realizada por YANG *et al.* [85]. A atividade do catalisador foi estudada em um reator de leito fixo operado a pressões entre 3–40 bar, temperaturas de 250–340 °C, com carga de 10% de oleato de metila em heptano, e WHSV na faixa de 20,4–81,6 h^{-1} . Com $T > 290$ °C obteve-se conversão acima de 80% para todas as pressões e WHSV avaliadas. A distribuição de produtos foi predominantemente compostos C_{15} – C_{18} , indicando que o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ favoreceu as reações de desoxigenação em vista do craqueamento. O aumento da pressão e a diminuição da temperatura elevaram a seletividade para compostos C_{18} para cerca de 60% utilizando o fosfeto.

SOUSA *et al.* [22] empregaram $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na hidrodessoxigenação do óleo de girassol, à temperatura de 360 °C, pressão de 50 bar, WHSV de 5 h^{-1} , e razão de alimentação de 1600 ml de H_2/ml de óleo, em um reator trifásico de leito gotejante. Os resultados mostraram que o catalisador foi seletivo para produtos na faixa do diesel C_{15} – C_{18} , principalmente C_{18} (~30%), de forma que a rota de HDO foi favorecida em relação à DCX/DCN. Além disso, o catalisador não sofreu desativação significativa nem mudança na distribuição de produtos em tempos de operação da ordem de 150 h.

O desempenho dos catalisadores $\text{W}_2\text{C}/\text{CNF}$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ na HDO do ácido oleico foi comparado por HOLLAK *et al.* [8]. Um reator batelada foi utilizado, com alimentação de 1:18 (m/m) de ácido oleico dissolvido em dodecano, a 50 bar e 350 °C, sob 1000 rpm de agitação constante, durante 5 h. Obteve-se conversão do ácido oleico de 100% com o $\text{W}_2\text{C}/\text{CNF}$ em 2 h, obtendo-se ao final das 5 h cerca 60% de octadecano. Para o $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ observou-se 100% de conversão em 0,75 h e 80% molar de octadecano a partir de 3 h. Os autores observaram que o carbeto de tungstênio foi mais seletivo para hidrocarbonetos insaturados, enquanto o de molibdênio foi mais seletivo para hidrocarbonetos saturados. O $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ apresentou maior atividade e estabilidade em comparação com o $\text{W}_2\text{C}/\text{CNF}$, que apresentou maior taxa de desativação e maior sensibilidade a oxidação.

AYODELE *et al.* [86] empregaram o catalisador NiOx/Al₂O₃ na hidrodessoxigenação do ácido oleico. Os experimentos foram realizados em um reator semi-batelada de alta pressão, à temperatura na faixa de 320–380 °C, 10–40 mg de catalisador, pressão de 20 bar e agitação de 2000 rpm, durante 60 minutos. A alimentação consistiu de 40 g de ácido oleico e 100 ml de gás (mistura 90% N₂ e 10% H₂). O produto obtido a P = 20 bar, T = 360 °C com 30 mg de NiOx/Al₂O₃ (melhores condições empregadas) consistiu de uma mistura de 21% de iso-C₁₈ e 72% de n-C₁₈. A presença de iso-C₁₈, um componente de interesse, foi atribuída à funcionalização do ácido oxálico, que aumentou a acidez do catalisador. O catalisador não apresentou desativação significativa após 5 bateladas.

DING *et al.* [87] realizaram a hidrodessoxigenação do ácido palmítico na presença de MoO₂/CNTs, e também de Pd/CNTs para comparação. Os experimentos foram conduzidos em um reator autoclave, durante 4 horas, sob agitação constante de 300 rpm. A alimentação consistiu de 1% (m/v) de ácido palmítico dissolvido em decano. A pressão variou entre 0–40 bar de H₂ e a temperatura na faixa de 190–260 °C. O MoO₂/CNTs apresentou maiores conversões nas mesmas temperaturas quando comparado ao Pd/CNTs, além de favorecer a rota da HDO em relação à DCN/DCX. Foram obtidas conversões de 100% para T ≥ 220 °C e P ≥ 20 bar para o catalisador à base de MoO₂, com maior seletividade para hexadecano (≥ 66%), e foi observado que a pressão de H₂ pode controlar a seletividade do produto, obtendo-se maior quantidade de hexadecano com o aumento da pressão.

Carbetos de molibdênio suportados em carbono mesoporoso (Mo₂C/MC) com fase ativa de 10 e 40% em massa foram estudados por LU *et al.* [17] em relação à atividade e seletividade na HDO do estearato de metila. Um reator autoclave foi utilizado, contendo 20 g de estearato de metila e 0,5 g de catalisador, a pressão de 60 bar com H₂ e temperatura de 270 °C, durante 3 horas. Diferentes temperaturas de redução dos catalisadores foram avaliadas, sendo que o catalisador 10% Mo₂C/MC reduzido à temperatura de 700 °C apresentou a maior conversão (99,8%) e a maior seletividade para octadecano (93,6%).

YANG *et al.* [88] avaliaram a influência da razão Ni/P (0,5–3) e do percentual de fase ativa (10% e 20%) no catalisador Ni_xP_y/SBA-15 na reação de hidrodessoxigenação do oleato de metila. As condições reacionais foram: pressão 3–40 bar, temperatura 250–370 °C, razão H₂/fase orgânica de 300 (v/v) e WHSV 20,4–81,6 h⁻¹, em um reator tubular de leito fixo. Os autores observaram que a diminuição do tempo de contato e da temperatura diminuem a conversão, mas favorecem a formação de alcanos C₁₈. A conversão máxima foi alcançada para Ni/P = 1, enquanto a seletividade para C₁₈ foi maior para o catalisador Ni/P = 2. O catalisador Ni/SBA-15 também foi avaliado como referência, sendo que nesse caso a descarboxilação e o craqueamento ocorreram em maior extensão, e com os fosfatos a hidrodessoxigenação e a descarboxilação/descarbonilação foram predominantes.

Diferentes compostos de carbono (óxido de grafeno reduzido (RGO), carbono

esférico vítreo (SC), carvão ativado (AC) e carbono mesoporoso (MC)) foram investigados como suportes de nanopartículas de Mo₂C por KIM *et al.* [15] na HDO do ácido oleico e do óleo de soja. Os experimentos foram conduzidos em um reator de leito fixo, sob condições de reação de T = 350 °C, P = 50 bar, razão molar H₂/AO = 4,5 e LHSV = 2–8 h⁻¹. Os melhores resultados foram obtidos para o Mo₂C/RGO, em que produziram-se hidrocarbonetos com rendimento ≥ 85% e seletividade ≥ 90% a partir do ácido oleico, sendo a HDO favorecida em relação à DCX/DCN, o que resultou em predominantemente compostos C₁₈. A partir do óleo de soja, Mo₂C/RGO apresentou menor desativação (13% de redução na conversão após 6 h) e rendimento superior (≥ 40%), quando comparado ao catalisador comercial CoMoS/Al₂O₃.

PERONI *et al.* [89] compararam fosfetos de metais de transição (Ni₂P e MoP) mássicos e suportados (em γ -Al₂O₃) na HDO do ácido palmítico. A reação ocorreu em um reator de leito fixo gotejante, a pressão de 40 bar, temperaturas entre 180–300 °C e WHSV entre 0,5–3,3 h⁻¹. A mistura reagente consistiu em ácido palmítico (1,2% em peso) dissolvido em dodecano, com razão molar H₂/ácido palmítico de 1000. A frequência de rotação (TOF, do inglês *turnover frequency*) foi na ordem MoP/Al₂O₃ < MoP < Ni₂P < Ni₂P/Al₂O₃, o que significa que Ni₂P é intrinsecamente mais ativo. Os catalisadores mássicos favoreceram a HDO em função da DCX e DCN. O Ni₂P/Al₂O₃ apresentou maior seletividade para DCX e DCN. Consequentemente, C₁₅H₃₂ foi o produto principal com Ni₂P/Al₂O₃, enquanto C₁₆H₃₄ prevaleceu com MoP/Al₂O₃.

RIBEIRO [20] estudou a reação de HDO do ácido oleico em um reator de leito fixo empregando Mo₂C/ γ -Al₂O₃ e NbMo_{1,75}C/ γ -Al₂O₃ como catalisadores. A alimentação consistiu de 5% (m/m) de ácido oleico dissolvido em dodecano. As condições de reação foram: pressão de 30 bar de H₂, WHSV de 27 h⁻¹ e temperatura variando entre 280–360 °C. O catalisador monometálico foi mais ativo e seletivo do que o bimetálico em todas as condições de reação, sendo que com o Mo₂C/ γ -Al₂O₃ obteve-se mais de 80% de octadecano na temperatura de 360 °C.

Nos últimos anos, o número de estudos voltados ao desenvolvimento de catalisadores de baixo custo e alta eficiência para a hidroxigenação de matérias-primas triglicéridicas cresceu significativamente e, a tendência é de que continue a aumentar. A transformação de óleos vegetais em combustíveis por meio de processos catalíticos certamente não eliminará a dependência de combustíveis fósseis na sociedade moderna, no entanto, poderá contribuir significativamente para a redução dessa dependência.

Como foi relatado, muitos catalisadores alternativos aos tradicionais catalisadores de hidrotreamento têm sido desenvolvidos e testados, e o tipo de catalisador mostrou ter um efeito significativo na rota de desoxigenação. Devido à complexidade das reações envolvidas, a continuação dos estudos é extremamente importante para superar as barreiras técnicas associadas ao processo. Nesse sentido, o desenvolvimento de novos catalisadores

tem um papel fundamental e a pesquisa para encontrar o melhor catalisador deve continuar. Para tal, a compreensão da rota e do mecanismo de reação é fundamental.

2.5 Estudos cinéticos de reações de hidroxidação

A tecnologia de hidroxidação de triglicérides e estudos acerca da cinética do processo são importantes vertentes no que tange à produção de biocombustíveis. O uso de simulação computacional para a otimização do processo requer o conhecimento de modelos cinéticos que representem adequadamente o fenômeno e, para elaboração desses, é necessária uma profunda compreensão da química envolvida em todo o processo. Além disso, a compreensão da rota de reação e o conhecimento de todos os produtos intermediários contribuem para um melhor desenvolvimento dos catalisadores [4, 84].

Inicialmente, um estudo cinético da hidroxidação (HDO) de uma mistura de óleo de semente de algodão com diesel dessulfurizado foi realizado por SEBOS *et al.* [90]. Os experimentos foram conduzidos em um reator trifásico de leito gotejante em escala de bancada, na presença do catalisador comercial CoMo/Al₂O₃ sulfetado. A temperatura foi variada na faixa de 305–345 °C, com pressão total de 30 bar. A velocidade espacial mássica (WHSV) foi variada entre 5–25 h⁻¹. Foi utilizada como alimentação uma mistura de 10% em peso de óleo de semente de algodão refinado em diesel dessulfurizado. Os autores propuseram um modelo cinético de lei de potências, considerando reação de primeira ordem, em que a taxa de hidroxidação era proporcional ao conteúdo do grupo éster da matéria-prima. Um valor de 111 kJ mol⁻¹ foi obtido para a energia de ativação.

BODA *et al.* [84] estudaram a cinética da reação HDO do ácido caprílico empregando Pd/C. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de fluxo contínuo, com WHSV de 6 h⁻¹, pressão de 21 bar, razão molar H₂/AC na faixa de 1–20 e temperatura de reação entre 300–400 °C. Foram discutidos possíveis modelos de Langmuir–Hinshelwood para a reação bimolecular entre o ácido caprílico e o hidrogênio, considerando que a reação química na superfície é a etapa limitante da taxa, e negligenciando a existência dos intermediários de reação. Todavia, os parâmetros cinéticos não foram estimados.

Catalisadores de CoMoS suportados em alumina (Al₂O₃) e em titanossilicato mesoporoso (MTS) foram empregados por SHARMA *et al.* [58] no estudo cinético da reação de HDO do óleo de pinhão-mansão. Os experimentos foram conduzidos em um reator tubular em regime de fluxo contínuo descendente. As condições de reação foram: temperatura 300–425 °C, pressão 80 bar, LHSV 2–12 h⁻¹, e razão H₂/carga líquida 1200–1500 (v/v). A partir dos produtos obtidos foi proposta uma rota de reação em que os triglicérides foram convertidos diretamente em 4 faixas de produtos: leves (C₅–C₈), médios (C₉–C₁₄), pesados (C₁₅–C₁₈) e oligômeros (> C₁₈). A energia de ativação aparente foi calculada

admitindo-se cinética de pseudo-primeira ordem para a conversão dos triglicerídeos, e foi de 25,8 kJ mol⁻¹ para o CoMoS/Al₂O₃ e 40,8 kJ mol⁻¹ para o CoMoS/MTS.

KUMAR *et al.* [91] avaliaram os efeitos de diferentes suportes (SiO₂, γ -Al₂O₃ e HZSM-5) em catalisadores de Ni na reação de HDO do ácido esteárico. Para tal, foi utilizado um reator batelada, e n-dodecano como solvente. A pressão foi variada entre 13–14,5 bar e a temperatura entre 260–290 °C, a uma velocidade de agitação constante de 1200 rpm. Uma rota de reação foi proposta com base na distribuição de produtos para os testes catalíticos com Ni/ γ -Al₂O₃, e um modelo cinético de lei de potências de ordem um foi proposto a partir dessa rota. As energias de ativação obtidas foram 175,4 kJ mol⁻¹ para conversão de ácido esteárico em 1-octadecanol, 250 kJ mol⁻¹ para conversão de 1-octadecanol em n-heptadecano, 190,9 kJ mol⁻¹ para conversão de 1-octadecanol em n-octadecano, 387,7 kJ mol⁻¹ para conversão de 1-octadecanol em n-pentadecano e 377,2 kJ mol⁻¹ para conversão de 1-octadecanol em n-hexadecano.

Um estudo cinético do hidrotratamento do óleo de canola com o catalisador NiCuS/CeO₂-ZrO₂ foi realizado por SELISHCHEVA *et al.* [92]. Os experimentos ocorreram nas faixas de temperaturas de 300–380 °C, LHSV de 2,7–9,8 h⁻¹, pressão de H₂ de 10 bar, e vazão de H₂ de 250 ml min⁻¹, em um reator de leito fixo. Com base na distribuição de produtos, uma rota de reação foi proposta, considerando que os ácidos graxos (FATs) foram convertidos em 3 grandes grupos de produtos: n-alcanos (A), compostos oxigenados de alta massa molar (W), e outros compostos contendo oxigênio (K). A partir da rota de reação um modelo cinético de lei de potências de primeira ordem foi proposto para representar a taxa de cada etapa. Estimaram-se energias de ativação de 89,4 kJ mol⁻¹ para conversão de FATs em K, 167,6 kJ mol⁻¹ para conversão de FATs em W, 28,3 kJ mol⁻¹ para conversão de K em A, e 42,7 kJ mol⁻¹ para conversão de K em W.

ZHANG *et al.* [63] investigaram a cinética da reação de HDO do óleo de cozinha residual empregando o catalisador de CoMoS mássico. A avaliação catalítica foi realizada em um reator batelada, com razão óleo/catalisador de 200 em massa, em temperaturas na faixa de 300–375 °C, por um período de 8 h, velocidade de agitação de 1000 rpm e pressão de 90 bar. Os autores propuseram uma rota de reação de consumo do ácido oleico, em que octadecanal e 1-octadecanol foram identificados como intermediários, e os hidrocarbonetos n-C₁₇ e n-C₁₈ foram os produtos finais. Devido ao excesso de H₂, foi proposto um modelo de lei de potências assumindo cinética de pseudo-primeira ordem. As constantes de taxa foram estimadas para cada etapa, todavia as energias de ativação não foram calculadas.

O catalisador oxalato de molibdênio funcionalizado com fluoreto (FMoOx) suportado em uma zeólita teve sua atividade avaliada na reação de HDO do ácido oleico e, seu respectivo estudo cinético foi relatado por AYODELE *et al.* [93]. Os experimentos foram conduzidos em um reator semi-batelada de alta pressão, variando a temperatura entre 320–380 °C, a pressão de 20 bar, velocidade de agitação de 2000 rpm e duração de 60 min.

Uma rota de reação simplificada foi proposta, em que o único intermediário considerado foi o ácido esteárico. Foi proposto um modelo de lei de potências de pseudo-primeira ordem em relação ao ácido oleico, em que obtiveram-se energia de ativação de $98,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ para conversão do ácido oleico em ácido esteárico, e $130,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ para conversão do ácido esteárico em hidrocarbonetos C_{18} .

HAN *et al.* [94] avaliaram os efeitos da pressão (10–30 bar) na desoxigenação do palmitato de metila (50% m/m em decalina) empregando o catalisador de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$. Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo com 1 g de catalisador diluído em SiO_2 , variando a velocidade espacial entre 20–40 h^{-1} e a temperatura entre 270–310 °C. Um mecanismo de reação foi proposto, no qual foi considerado que o éster pode sofrer desoxigenação direta ou hidrogenólise seguida de hidrodessoxigenação e/ou descarboxilação. Os resultados indicaram que a rota de hidrodessoxigenação foi favorecida à pressão e temperatura de reação mais altas. Os autores consideraram que a cinética dessa reação é de pseudo-primeira ordem, em que foi observado que ao aumentarem a pressão de 1 para 30 bar, a energia de ativação aumentou de $134,60 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $179,91 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Estudos cinéticos da reação de HDO do heptanoato de metila empregando o catalisador de Rh/ZrO_2 em um reator batelada foram realizados por BIE *et al.* [95]. As condições de reação foram: $T = 250\text{--}330 \text{ °C}$ e $P_{\text{H}_2} = 60\text{--}100 \text{ bar}$, com velocidade de agitação constante de 700 rpm durante um período de 3–8 h. A rota de reação foi simplificada e modelada usando modelos mecanicistas. Foram considerados dois tipos de sítios ativos e a adsorção competitiva e não-competitiva de ácido heptanoico e heptanol. O melhor ajuste foi obtido para o modelo mecanicista em que assumiu-se a adsorção não-competitiva. As energias de ativação foram de 56 kJ mol^{-1} para a conversão do heptanoato de metila em ácido heptanoico, 143 kJ mol^{-1} para hidrogenação do ácido heptanoico em heptanol, 159 kJ mol^{-1} para a conversão do ácido heptanoico em hexano, 126 kJ mol^{-1} para a conversão do heptanol em hexano, e 43 kJ mol^{-1} para a conversão do ácido heptanoico em heptanoato de heptila. As entalpias de adsorção do ácido heptanoico, heptanol e do hidrogênio foram de 135, 58 e 30 kJ mol^{-1} , respectivamente.

BIE *et al.* [96] estudaram o mecanismo da reação de HDO do palmitato de metila empregando o catalisador de Rh/ZrO_2 . Os experimentos foram realizados em um reator batelada trifásico, em temperaturas de 240–300 °C e pressões de 40–60 bar, a 700 rpm de agitação constante, com carga de 10% de palmitato de metila dissolvido em dodecano. A partir de uma rota de reação simplificada, um mecanismo reacional foi deduzido, considerando dois tipos de sítios ativos no catalisador, e a adsorção dissociativa do hidrogênio na superfície. O ajuste do modelo aos dados experimentais e dos parâmetros estimados foi considerado satisfatório, obtendo-se valores para energia de ativação de 92 kJ mol^{-1} para hidrogenólise do palmitato de metila em ácido palmítico, 121 kJ mol^{-1} para as rotas de hidrogenação do ácido palmítico em hexadecanol e para a sequencial

hidrogenação/descarbonilação do ácido palmítico em pentadecano, e 98 kJ mol^{-1} para a reação reversível de desidrogenação/descarbonilação do hexadecanol em pentadecano. Os compostos se adsorveram na superfície exotermicamente, sendo a entalpia dessas etapas de -68 kJ mol^{-1} para o ácido palmítico e o hexadecanol, e de -31 kJ mol^{-1} para o H_2 .

Ácido palmítico foi utilizado como um composto modelo para o óleo de microalgas na reação de HDO por ZHOU e LAWAL [73], na presença de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em um microreator. A alimentação consistiu de 1% (m/m) de ácido palmítico dissolvido em dodecano. Os dados cinéticos foram coletados na faixa de temperatura de 340–360 °C, pressão de 22–36 bar, e razão hidrogênio/óleo constante de 1000 (v/v). Modelos de lei de potências, Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal foram propostos, em que a reação foi considerada irreversível e os produtos intermediários não foram considerados. Algumas hipóteses usadas foram da adsorção dissociativa ou não-dissociativa do H_2 , e da existência de um ou dois tipos de sítios ativos. O melhor ajuste foi obtido para o modelo de Langmuir-Hinshelwood em que considerou-se a adsorção não-dissociativa de ambos reagentes em dois diferentes tipos de sítios ativos. Obteve-se energia de ativação de $92,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, e entalpias de adsorção de $-5,4$ e $-27,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o hidrogênio e o ácido palmítico, respectivamente.

JENIŠTOVÁ *et al.* [97] investigaram a cinética da reação de HDO do ácido esteárico empregando o catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em um reator semi-batelada de alta pressão. As condições de operação foram: pressão total na faixa de 7–30 bar, temperatura de 300 °C, 1200 rpm de agitação, razão de carga de 1% (m/v) de ácido esteárico em dodecano, num tempo total de 6 h. Uma rota de reação simplificada foi proposta, em que o ácido esteárico converte-se em álcool estearílico, e este converte-se em heptadecano e octadecano. Os dados experimentais foram ajustados a um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, cujas hipóteses foram adsorção não-competitiva de H_2 , e que somente o H_2 e o ácido esteárico se adsorvem na superfície do catalisador. As constantes cinéticas foram calculadas e o modelo representou bem os dados experimentais, todavia as energias de ativação e entalpias de adsorção não foram estimadas.

YENUMALA *et al.* [98] avaliaram o catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reação de hidroxigenação de uma mistura de triglicerídeos. A mistura era composta por tripalmitina e triestearina na proporção de 1:2 molar. Um reator batelada foi utilizado, à pressão de 30 bar, temperatura na faixa de 280–390 °C, razão de alimentação de 5% de triglicerídeos dissolvidos em n-dodecano (m/v), sob agitação constante de 1200 rpm durante 6 h. Os autores propuseram uma rota de reação a partir da identificação dos produtos intermediários, e um modelo cinético de lei de potências de ordem um foi utilizado para representar o processo. As energias de ativação estimadas foram de $90,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a redução dos ácidos graxos a aldeídos, $84,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a descarbonilação dos aldeídos a alcanos, $111,0\text{--}157,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a redução dos aldeídos a álcoois e $76,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a desidratação/hidrogenação sequencial dos álcoois a alcanos.

Triglicerídeos contidos na gordura animal e ésteres metílicos de ácidos graxos (predominantemente palmitato de metila) provenientes da transesterificação do óleo de microalga *Chlorella* foram submetidos à reação de HDO por HACHEMI e MURZIN [99], utilizando catalisadores Ni/H-Y-80 e Pd/C. A gordura animal era composta em sua maioria por triglicerídeos C₁₈ e C₁₆. O processo ocorreu em um reator semi-batelada, com agitação constante de 1200 rpm, à temperatura de 300 °C e sob pressão de 30 bar de H₂. Uma rota de reação foi proposta, sendo as principais reações de hidrogenação, descarboxilação/descarbonilação e desidratação. No modelo cinético, foi considerado que apenas os ácidos graxos se adsorvem fortemente. As constantes cinéticas de todas as etapas e a constante de adsorção foram estimadas. O modelo representou bem os dados experimentais. As energias de ativação e a entalpia de adsorção não foram calculadas.

ARORA *et al.* [100] estudaram a cinética da reação de HDO do ácido esteárico com o catalisador NiMoS/Al₂O₃ em um reator batelada, a pressão de 50 bar de H₂, agitação constante de 1000 rpm por 3 horas, 0,4 g de catalisador, variando a temperatura entre 275–325 °C. A alimentação foi composta de 5% de ácido esteárico em dodecano. Um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood foi desenvolvido a partir da rota de reação proposta. Os autores consideraram que todas as reações ocorrem no mesmo sítio e que apenas o ácido esteárico se adsorve fortemente. As energias de ativação calculadas foram de 22,3 kJ mol⁻¹ para a hidroxidação do ácido esteárico a octadecanol, 119,0 kJ mol⁻¹ para a descarboxilação do ácido esteárico a heptadecano, 159,0 kJ mol⁻¹ para a redução do octadecanal a octadecanol, 90,7 kJ mol⁻¹ para a descarbonilação do octadecanal a heptadecano e 117,0 kJ mol⁻¹ para a hidrogenação-desidratação do octadecanol a octadecano. A constante de equilíbrio da adsorção do ácido esteárico foi de $5,14 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Apesar de haver muitos estudos na literatura aberta lidando com reações de hidroxidação de triglicerídeos, o estado da arte apresentado nessa seção mostra que estudos cinéticos e de modelagem mais detalhada da reação são escassos, sendo que a maioria dos estudos existentes apresentam excessivas simplificações. A rota de reação é complexa e apresenta um grande número de possíveis caminhos e produtos intermediários, além de variar com o catalisador empregado. Adicionalmente, não foram encontrados estudos sobre modelos cinéticos dessa reação utilizando carbetos de metais de transição. Um modelo cinético que represente adequadamente o fenômeno possibilita fazer previsões sobre as rotas de reação concorrentes e como elas variam com as condições reacionais, efetuar projetos de reatores, determinar as melhores condições de reação, dentre outras coisas, reduzindo a necessidade de realizar um grande número de experimentos, e conseqüentemente reduzindo tempo e custos.

Na Figura 2.12 apresenta-se a evolução temporal dos estudos cinéticos citados a respeito da reação de hidroxidação de diversas matérias primas triglicéridicas, empregando diferentes catalisadores.

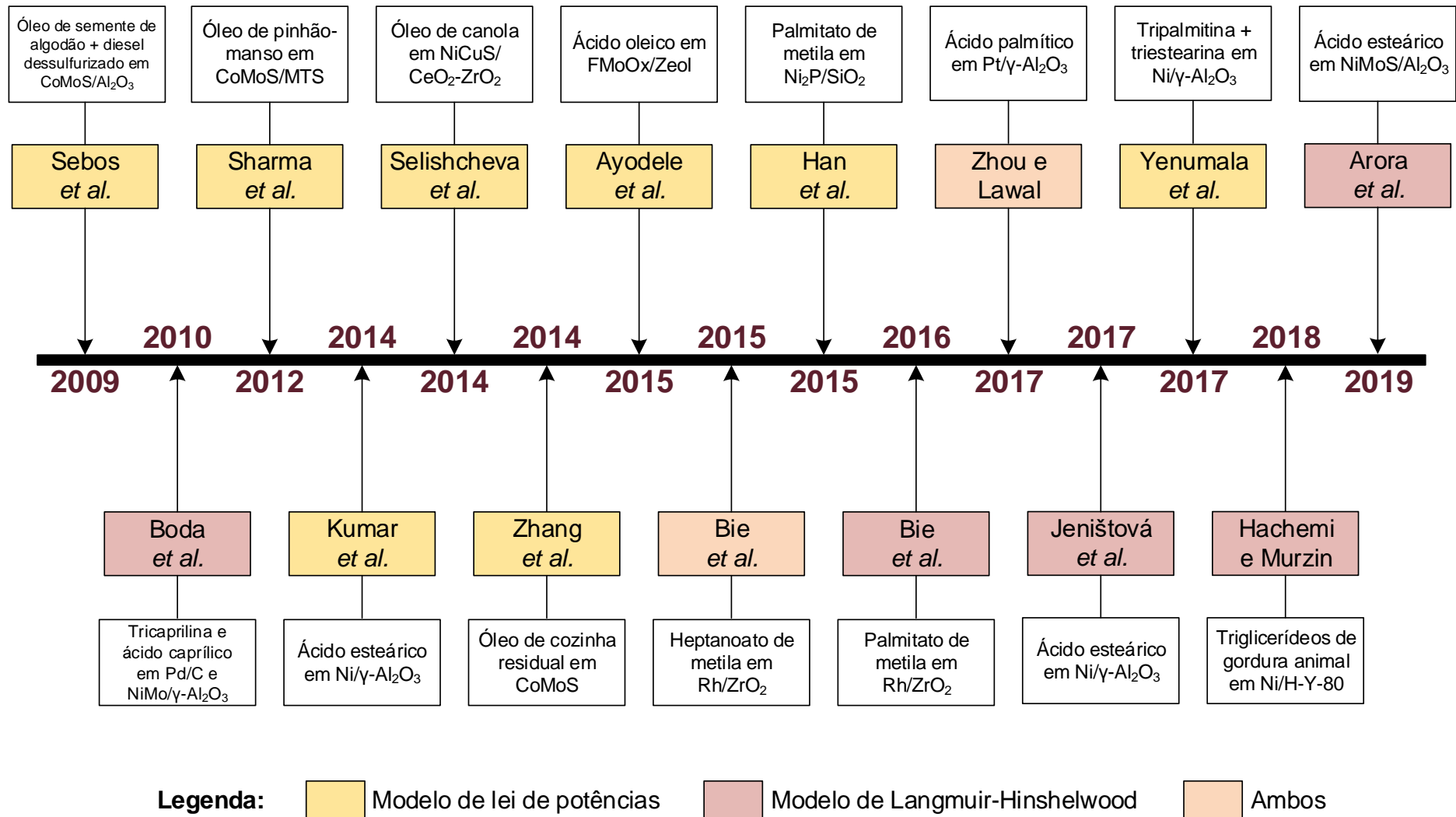


Figura 2.12: Evolução temporal dos estudos cinéticos de hidrodesoxigenação de óleos vegetais, triglicerídeos, ácidos graxos, e ésteres metílicos de ácidos graxos na presença de diversos catalisadores.

Capítulo 3

Experimental

*“No experiment is ever a complete failure.
It can always be used as a bad example.”*

Paul Dickson

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Reagentes

A relação de reagentes e gases utilizados neste trabalho e citados neste capítulo, bem como a pureza e a fabricante de cada um estão presentes na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Relação de reagentes e gases utilizados.

	Pureza (%)	Fabricante
<i>Reagentes</i>		
Ácido oleico (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	98,00	Vetec Química Fina
Dodecano (C ₁₂ H ₂₆)	99,00	Sigma-Aldrich
Tetradecano (C ₁₄ H ₃₀)	99,00	Sigma-Aldrich
Hidróxido de trimetilsulfônio ((CH ₃) ₃ S(OH))	0,25 M em metanol	Sigma-Aldrich
Metanol (CH ₃ OH)	99,98	Sigma-Aldrich
Clorofórmio (CHCl ₃)	99,00	Sigma-Aldrich
<i>Gases</i>		
Hidrogênio (H ₂)	99,9992	Air Products
Nitrogênio (N ₂)	99,9994	Air Products
Metano (CH ₄)	99,9992	Air Products
Hélio (He)	99,9997	Air Products

3.1.2 Descrição da unidade

Os experimentos foram realizados em um sistema de multireatores automatizado (PID Eng&Tech, *High Throughput Multireactor System 8x*) de operação contínua, composto por 8 módulos em paralelo, idênticos, cujo funcionamento e programação são completamente independentes. Na Figura 3.1 apresenta-se o esquema de um dos módulos.

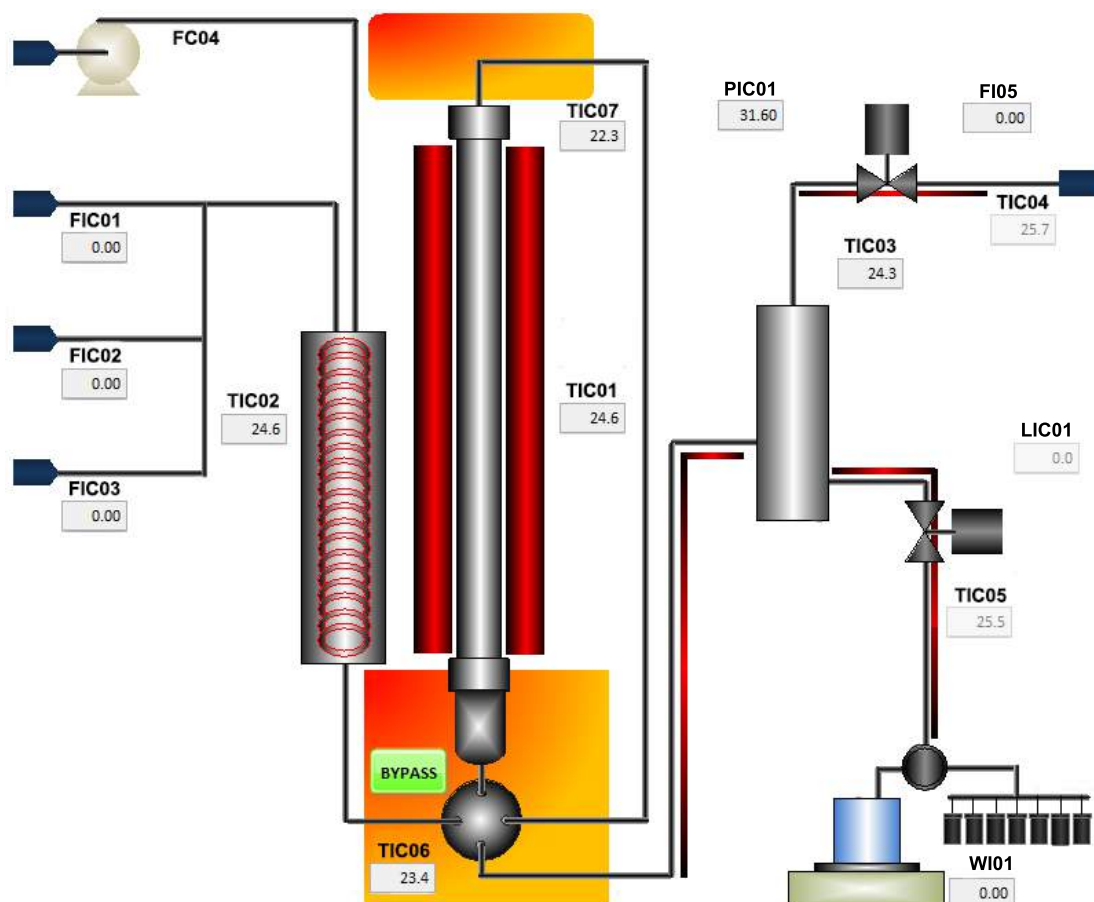


Figura 3.1: Esquema de um dos módulos utilizado para os experimentos (Adaptado da tela do *software* fornecido pela fabricante).

O vaso de reação consistiu em um reator tubular fabricado com Incoloy[®] 800, com dimensões de 4 mm de diâmetro interno e 285 mm de comprimento. A 170 mm do topo do reator havia uma estreita placa porosa, fabricada com aço inoxidável 316 sinterizado, com a finalidade de suportar o leito catalítico.

Nas condições de reação empregadas, três fases estavam presentes: sólida, composta pelo leito catalítico, líquida, contendo o reagente, solvente, padrão interno e os produtos da reação, e gasosa, formada pela corrente de hidrogênio, que se mistura à carga líquida ao entrar no reator, além de possíveis produtos gasosos formados.

A carga líquida foi alimentada ao reator por meio de uma bomba (Gilson, modelo 307). Uma válvula de quatro vias foi utilizada para que a alimentação ao reator fosse

feita em regime descendente. O controle da vazão de entrada dos gases foi realizado por meio de válvulas controladoras de vazão (Bronkhorst, modelo F-211CV). A montante e a jusante do reator havia filtros de aço inoxidável 316 sinterizado de 2 μm , a fim de proteger as válvulas existentes no sistema do arraste de partículas do leito catalítico.

O monitoramento da temperatura do leito foi realizado por meio de um termopar tipo K inserido a partir do topo do reator. A unidade conta com controle automático de vazão, temperatura e pressão do reator, além do controle da temperatura do forno em que inseriu-se o reator.

Após sair do reator, a corrente efluente seguia para um separador L/L/G (fase líquida/fase orgânica/fase gasosa) que possui controle automático de temperatura, pressão, vazão de gás e nível de líquido. Os gases saíam pela parte superior do separador e seguiam para um medidor de vazão e em seguida, eram descartados. A corrente líquida era direcionada a um amostrador capaz de coletar até sete amostras líquidas com programação de volume e tempo de amostragem, sendo que a corrente gerada entre as amostragens era enviada para o vaso de descarte. Todas as linhas da unidade eram aquecidas a 70 °C.

Todos os experimentos e análises descritas neste capítulo foram realizados no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

3.1.3 Catalisador

Para a reação de hidrodessoxigenação do ácido oleico, empregou-se um catalisador de 30% $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A síntese do catalisador foi realizada a partir do precursor $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado por RIBEIRO [20].

O precursor foi sintetizado a partir da impregnação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com uma solução de heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) empregando-se a metodologia de impregnação ao ponto úmido, de modo que foi obtido um precursor com teor nominal de 39,7% (m/m) de MoO_3 .

O procedimento de síntese foi realizado *in situ* empregando-se a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC) [101]. A temperatura do reator foi elevada de 30 °C até 650 °C, com uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min^{-1} , e foi mantido nesta temperatura por 2 h. Para a carburação foi utilizada uma mistura gasosa de 20% (v/v) de CH_4/H_2 , com vazão de 26,4 ml min^{-1} . Feito isso, o sistema foi resfriado até a temperatura de 200 °C, com uma rampa de 10 °C min^{-1} , na presença de hidrogênio puro, a uma vazão de 80 ml min^{-1} , a partir da qual foram iniciadas as etapas da reação de hidrodessoxigenação.

Na Figura 3.2 apresenta-se uma representação esquemática da programação de temperatura utilizada na carburação, como descrita acima.

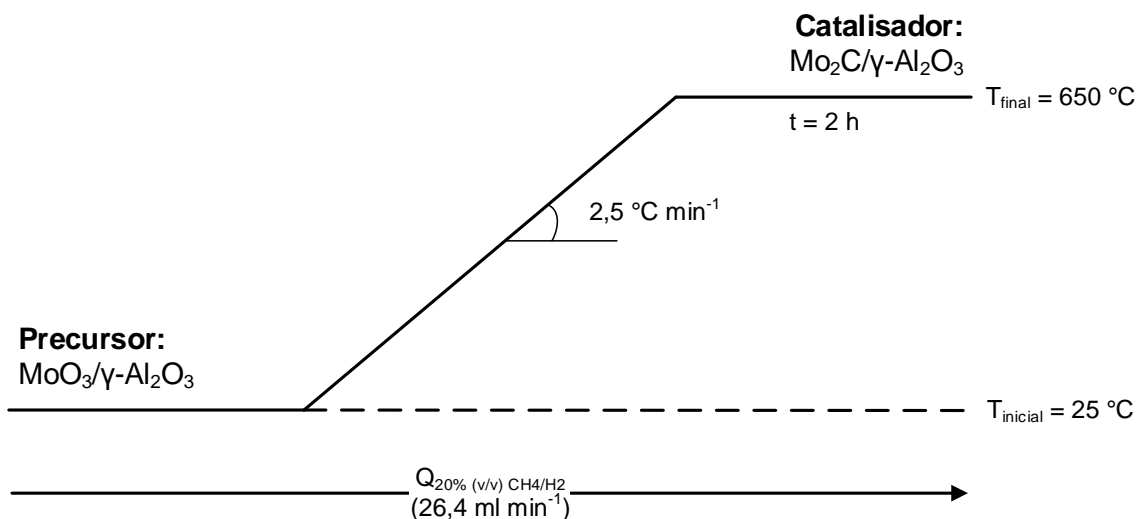


Figura 3.2: Representação esquemática da síntese do Mo₂C/γ-Al₂O₃ utilizando a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC).

O catalisador, sintetizado de forma idêntica, foi caracterizado por RIBEIRO [20] a partir das seguintes técnicas: difratometria de raios X (DRX) para identificação das fases cristalinas; fisissorção de N₂ para determinação da área específica, quimissorção e dessorção à temperatura programada (TPD) de CO para quantificação dos sítios ativos. Para mais detalhes sobre a caracterização do catalisador, recomenda-se a leitura do trabalho completo.

3.1.4 Avaliação catalítica

Os óleos vegetais contêm uma mistura de diferentes triglicerídeos, que podem ter diferentes reatividades, além de possivelmente conterem outros compostos contaminantes, o que dificulta a interpretação de resultados cinéticos e a determinação de mecanismos conclusivos. Por essa razão, é comum a utilização de moléculas modelo de triglicerídeos ou ácidos graxos nos estudos de hidredesoxigenação de óleos vegetais [6, 84].

Neste trabalho, o ácido oleico (AO) foi escolhido como molécula modelo por estar presente em proporção significativa na maioria dos óleos vegetais, como pode ser observado na Tabela 2.2. Dodecano (C₁₂, 85,5%) foi utilizado como solvente inerte, e tetradecano (C₁₄, 2,5%) como padrão interno para cromatografia. As demais condições de reação empregadas estão presentes na Tabela 3.2.

Avaliou-se o efeito da temperatura e da velocidade espacial mássica (WHSV) na hidredesoxigenação do ácido oleico, de acordo com os níveis apresentados na Tabela 3.3. A velocidade espacial mássica (WHSV), é uma grandeza que relaciona a vazão mássica da corrente de alimentação (\dot{m}_{carga}) com a massa de catalisador utilizada (W), como mostrado na Equação 3.1.

Tabela 3.2: Condições reacionais empregadas.

Massa de precursor	79,2 mg de MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ em 237,6 mg de SiC (ambos com diâmetro de partícula máximo de 74 μm ou 200 mesh)
Alimentação	12,0% (m/m) AO/C ₁₂ (2,5% C ₁₄ como padrão interno)
Razão H₂/carga	200 (v/v)
Vazão de alimentação	0,254–0,762 ml min ⁻¹ de carga líquida
Pressão	30 bar de H ₂
Tipo de reator	Tubular trifásico de leito fixo

Tabela 3.3: Fatores e níveis do planejamento experimental.

Fatores	Níveis				
	-2	-1	0	1	2
Temperatura (°C)	260	280	300	320	340
WHSV (h ⁻¹)	20	30	40	50	60

$$\text{WHSV} = \frac{\dot{m}_{\text{carga}}}{W} \quad (3.1)$$

As faixas de temperatura e velocidade espacial foram escolhidas baseadas em estudos desta reação realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa [11, 20, 23], com o objetivo de avaliar a distribuição de produtos em uma ampla faixa de conversões do ácido oleico (~2–90%). Além disso, GOSELINK *et al.* [6] afirmaram que os estudos de desoxigenação de matérias-primas triglicéridicas são idealmente realizados em temperaturas que variam de 250 a 360 °C.

A energia de ativação aparente ($E_{a,ap}$) foi determinada a partir da Equação 3.2, que representa a correlação linear existente entre o termo $\ln[-\ln(1 - X_{AO})]$ e o inverso da temperatura ($1/T$), cuja dedução e hipóteses adotadas estão presentes no Apêndice A.

$$\ln[-\ln(1 - X_{AO})] = \ln(k^*) - \frac{E_{a,ap}}{R} \frac{1}{T} \quad (3.2)$$

Nesta equação k^* é uma constante que agrupa outras constantes e X_{AO} é a conversão do ácido oleico. A partir do coeficiente angular de cada reta foram determinadas as energias de ativação aparentes.

Uma vez que dados cinéticos significativos só podem ser obtidos nas regiões em que as limitações difusionais internas e externas são insignificantes, a inexistência dessas limitações foi garantida pelos critérios de Mears e Weisz-Prater, cujos cálculos estão descritos no Apêndice B.

O carregamento uniforme do reator é importante para minimizar as incertezas experimentais e permitir a correta comparação entre os resultados. Por essa razão, antes dos testes o reator era preparado de forma padronizada de acordo com as seguintes etapas:

- i) Uma fina camada de lã de quartzo era colocada sobre a placa porosa de aço inox contida no interior do reator, para evitar a retenção das partículas de catalisador nos poros da placa.
- ii) Sobre a camada de lã de quartzo depositava-se o precursor do catalisador (39,7% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), previamente pesado e bem misturado a carvão de silício (SiC), na proporção 1:3 (m/m) (ambos com 200 mesh).
- iii) Sobre o leito catalítico, adicionava-se outra camada de lã de quartzo, para fixá-lo.
- iv) O restante do volume do reator era preenchido com SiC de tamanho de partícula médio de $300\ \mu\text{m}$ (48 mesh), a fim de uniformizar a temperatura ao longo de todo o seu comprimento e minimizar os espaços vazios em seu interior.
- v) Ao final, mais uma camada de lã de quartzo era adicionada para evitar que as partículas de SiC danificassem as conexões ao fechar o reator.

Uma representação esquemática da configuração do reator carregado conforme a metodologia descrita está presente na Figura 3.3.

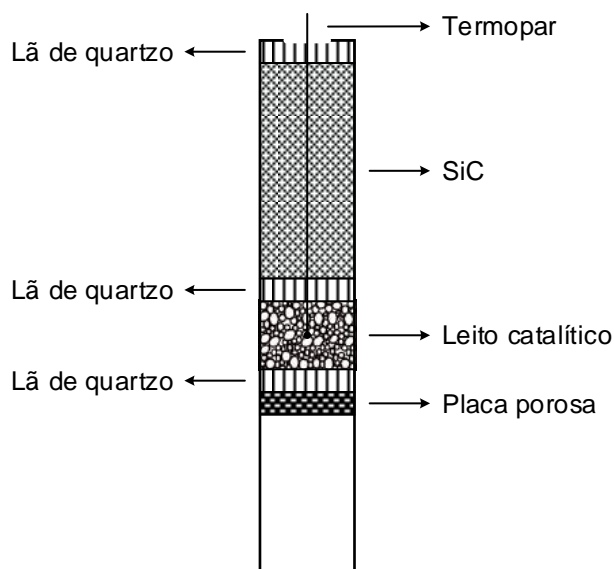


Figura 3.3: Representação esquemática do reator carregado.

Concluída a montagem e instalação do reator, o sistema era submetido à pressurização a 36 bar com H_2 , até que a queda de pressão fosse de no máximo 0,3 bar no intervalo de uma hora, para garantir a ausência de vazamentos no decorrer dos testes.

Os experimentos eram, então, iniciados com a síntese *in situ* do catalisador Mo₂C/γ-Al₂O₃, conforme metodologia descrita na Seção 3.1.3. Após essa etapa, a temperatura do reator era reduzida até 30 °C. Uma vez alcançada essa temperatura, iniciava-se a alimentação do reator com a carga reacional até que o mesmo estivesse completamente preenchido. Simultaneamente, o sistema era pressurizado com H₂ até 30 bar e a temperatura do reator elevada gradualmente (5 °C min⁻¹) até a condição de reação. Atingida a temperatura desejada, considerava-se iniciado o experimento.

Cada teste catalítico teve duração de 6 h e eram coletadas 9 amostras ao longo de cada teste. A primeira amostra era coletada após transcorrido o tempo morto da unidade, determinado previamente, sendo este definido como tempo 0. As duas amostras seguintes eram coletadas transcorridos 10 e 30 minutos, respectivamente. As demais amostras eram coletadas a cada intervalo de uma hora, contado a partir do início do experimento.

Ao término do experimento, a temperatura do reator era reduzida até a temperatura ambiente, a alimentação de carga reacional era substituída por dodecano com vazão de 0,5 ml min⁻¹ e a alimentação de hidrogênio era substituída por N₂ à 50 ml min⁻¹ durante 190 minutos. Em seguida, a alimentação líquida era cessada e o reator, suas instalações e as linhas da unidade eram secos com N₂ à vazão de 75 ml min⁻¹ durante 300 minutos, antes de serem desmontados, limpos e secos para dar início a novos experimentos.

O planejamento experimental seguiu o modelo fatorial completo com 5 níveis (com inclusão do ponto central) e 2 fatores (5²). Em um planejamento fatorial completo, há uma distribuição uniforme de pontos no intervalo da região de experimentação, e realizam-se experimentos em todas as possíveis combinações de pontos [102, 103]. Além disso, realizaram-se quatro repetições autênticas no ponto central, totalizando 29 experimentos.

Definidos os fatores e os respectivos níveis, como apresentados na Tabela 3.3, construiu-se a matriz de planejamento de experimentos, *vide* Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Matriz de planejamento de experimentos.

Ensaio	Temperatura (°C)	WHSV (h ⁻¹)
1	260	20
2	260	30
3	260	40
4	260	50
5	260	60
6	280	20
7	280	30
8	280	40

(continua)

Tabela 3.4 : Matriz de planejamento de experimentos (*continuação*).

Ensaio	Temperatura (°C)	WHSV (h ⁻¹)
9	280	50
10	280	60
11	300	20
12	300	30
13	300	40
14	300	40
15	300	40
16	300	40
17	300	40
18	300	50
19	300	60
20	320	20
21	320	30
22	320	40
22	320	50
24	320	60
25	340	20
26	340	30
27	340	40
28	340	50
29	340	60

Os experimentos foram realizados de forma aleatória, com o intuito de evitar que a influência de fatores externos não controlados seja associada aos resultados de determinadas combinações de níveis. Desta forma, torna-se a probabilidade de um desses fatores afetar uma resposta, a mesma para todas as respostas, e eleva-se a chance de identificação de padrões experimentais complexos [102, 103].

3.1.5 Análise dos produtos

Para identificação e quantificação dos compostos líquidos foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS Agilent Technologies, modelo 7890A-5975C), dotado de uma torre de injeção automática, um detector de ionização de chama (FID), e um detector seletivo de massas do tipo triplo quadrupolo (DMS). A coluna cromatográfica utilizada foi uma HP-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm).

Utilizou-se hélio como gás de arraste, com uma vazão de 1,5 ml min⁻¹, e empregou-

se uma razão de divisão (*split*) de 1:10, temperatura do detector por ionização em chama de 350 °C, temperatura do injetor de 270 °C, e temperatura da interface GC-MS de 250 °C.

A programação de temperatura utilizada nas análises dos produtos líquidos foi elaborada com o objetivo de obter a melhor separação dos picos num menor tempo de análise, conforme apresentado na Figura 3.4.

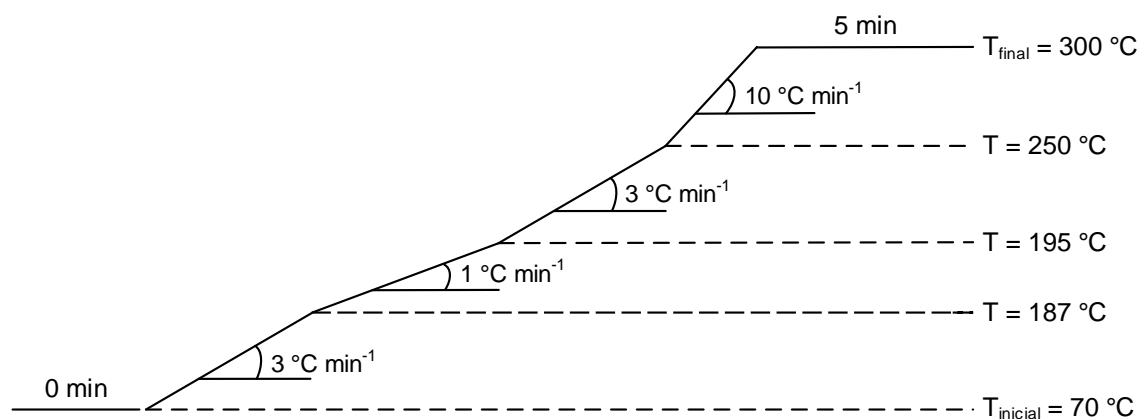


Figura 3.4: Programação de temperatura empregada nas análises cromatográficas dos produtos líquidos da reação.

O tetradecano foi utilizado como padrão interno. O método da adição de padrão interno consiste em adicionar uma quantidade conhecida de uma espécie que atua como referência (padrão) à amostra. O sinal do analito é, então, comparado com o sinal do padrão para determinação da quantidade de analito. O sinal de resposta não é aquele do próprio analito, mas sim a razão entre o sinal do analito e o do composto de referência [104, 105].

Imediatamente antes da análise dos produtos líquidos, realizou-se um procedimento de derivatização nas amostras utilizando hidróxido de trimetilsulfônio (TMSH) como agente de metilação [106, 107]. Este procedimento é recomendado em análises cromatográficas à gás (GC) de ácidos carboxílicos para possibilitar sua quantificação acurada [108]. O procedimento consistiu em adicionar 10 µl das amostras de produtos líquidos coletadas na saída do reator à 450 µl de uma solução de metanol e clorofórmio (proporção 1:2) e 40 µl de TMSH. Feito isso, 2 µl de cada amostra eram injetados no cromatógrafo, procedimento este realizado em triplicata.

Os compostos das amostras foram quantificados com o detector de ionização de chama (FID), que foi previamente calibrado com compostos puros, e identificado com o espectrômetro de massas (MS). Os picos do detector MS foram comparados a uma biblioteca digital (NIST 11) disponibilizada pela fabricante para identificação dos compostos. As áreas dos picos obtidas pelo FID foram analisadas a partir de dados de calibração e do percentual molar conhecido de ácido oleico na alimentação, a partir dos quais a porcentagem molar de cada composto presente foi calculada. Cromatogramas típicos para a carga e para o efluente reacional estão presentes no Apêndice C.

Admitindo que o volume do reator é constante, a conversão de ácido oleico (X_{AO}) pode ser calculada pela Equação 3.3,

$$X_{AO} (\%) = \frac{C_{AO,0} - C_{AO}}{C_{AO,0}} \times 100 \quad (3.3)$$

em que C_{AO} é a concentração molar de ácido oleico e o subscrito 0 representa a condição inicial, *i.e.*, na alimentação.

Sendo linear a curva de calibração para a razão entre as áreas do ácido oleico e do padrão interno (tetradecano) em função da concentração de ácido oleico, pode-se escrever a relação presente na Equação 3.4,

$$\frac{A_{AO}}{A_{C_{14}}} = f C_{AO} \quad (3.4)$$

em que A_{AO} e $A_{C_{14}}$ são as áreas dos picos cromatográficos do ácido oleico e do tetradecano, respectivamente e f é uma constante que relaciona o fator de resposta e a concentração conhecida do padrão.

Desta forma, a Equação 3.3 pode ser reescrita na forma da Equação 3.5,

$$X_{AO} (\%) = \frac{\left[\left(\frac{1}{f} \frac{A_{AO}}{A_{C_{14}}} \right)_0 - \left(\frac{1}{f} \frac{A_{AO}}{A_{C_{14}}} \right) \right]}{\left(\frac{1}{f} \frac{A_{AO}}{A_{C_{14}}} \right)_0} \times 100 \quad (3.5)$$

e, sabendo que f é uma constante, pode-se calcular a conversão do ácido oleico a partir da Equação 3.6:

$$X_{AO} (\%) = \frac{\left[\left(\frac{A_{AO}}{A_{C_{14}}} \right)_0 - \left(\frac{A_{AO}}{A_{C_{14}}} \right) \right]}{\left(\frac{A_{AO}}{A_{C_{14}}} \right)_0} \times 100 \quad (3.6)$$

A seletividade do catalisador para a espécie i (S_i) e, conseqüentemente, a distribuição de produtos, foi determinada utilizando a Equação 3.7,

$$S_i (\%) = \frac{A_i / FRR_i}{\sum_{i=A}^n A_i / FRR_i} \times 100 \quad (3.7)$$

em que A_i é a área do pico cromatográfico da espécie i e FRR_i é o fator de resposta relativo da espécie i , determinado conforme metodologia descrita no Apêndice C.

A concentração molar dos produtos nas amostras foi determinada a partir do

conhecimento da distribuição de produtos em cada experimento e da concentração molar do reagente na alimentação.

A razão das seletividades do catalisador entre a rota de HDO e de DCX/DCN foi definida como a razão entre somatório das seletividades dos hidrocarbonetos formados pela rota de HDO ($S_{C_{18}}$) pelo somatório das seletividades dos hidrocarbonetos formados pelas rotas de descarbonilação e descarboxilação ($S_{C_{17}}$), conforme Equação 3.8:

$$S_{C_{18}/C_{17}} = \frac{\sum S_{C_{18}}}{\sum S_{C_{17}}} \quad (3.8)$$

3.1.6 Determinação do erro experimental

A correta caracterização dos erros experimentais em todas as condições avaliadas exige um grande número de repetições, que geralmente sofrem limitações de tempo e custo. Logo, admitindo que os dados experimentais seguem a distribuição normal, e que há uniformidade e independência das flutuações experimentais, é razoável considerar que o ponto central seja uma condição bem representativa de toda a região de experimentação para a realização das réplicas e avaliação dos erros experimentais [103, 109].

Seja a variável dependente y , define-se a média amostral (\bar{y}), a variância amostral (s_y^2) e o desvio padrão amostral (s_y) na forma das Equações 3.9-3.11, respectivamente,

$$\bar{y} = \frac{1}{NE} \sum_{n=1}^{NE} y_n \quad (3.9)$$

$$s_y^2 = \frac{1}{(NE - 1)} \sum_{n=1}^{NE} (y_n - \bar{y})^2 \quad (3.10)$$

$$s_y = \sqrt{s_y^2} \quad (3.11)$$

em que NE é o número de experimentos realizados.

Por definição, o desvio padrão é um parâmetro de mesma métrica da variável medida que representa o espalhamento da variável em torno da sua média, enquanto a variância tem a unidade ao quadrado.

O erro relativo percentual foi calculado utilizando a Equação 3.12:

$$\text{Erro relativo (\%)} = \frac{s_y}{\bar{y}} \times 100 \quad (3.12)$$

Contudo, a média amostral (\bar{y}), obtida a partir das réplicas no ponto central, não pode ser confundida com a média verdadeira (μ_y) da distribuição. Para o conhecimento do intervalo de confiança da média verdadeira a partir dos valores amostrais, admite-se que a medida experimental está distribuída normalmente e que todas as medidas representam o mesmo fenômeno, de modo que a distribuição t de Student pode ser utilizada [110].

O valor da distribuição da variável normalizada t é obtido com o número de graus de liberdade do problema (ν) e com o grau de confiança arbitrado, conforme Equação 3.13, sendo que o número de graus de liberdade do problema (ν) corresponde a $(NE - 1)$.

$$\wp(t) = Stud(t; \nu) = \frac{1}{\sqrt{\pi\nu}} \frac{\Gamma(\frac{\nu+1}{2})}{\Gamma(\frac{\nu}{2})} \left(1 + \frac{t^2}{\nu}\right)^{-\left(\frac{\nu+1}{2}\right)} \quad (3.13)$$

Um nível de confiança com $p\%$ de probabilidade equivale a fração de $(100 - p)\%$ de vezes que um erro pode ser tolerado [102, 110]. O nível de confiança adotado em todo o desenvolvimento deste trabalho foi de 95%.

Desta forma, o objetivo é especificar os valores de t_{min} e t_{max} tais que:

$$P_{AC}(t_{min}; \nu) = 0,025 \quad (3.14a)$$

$$P_{AC}(t_{max}; \nu) = 0,975 \quad (3.14b)$$

Esses valores podem ser obtidos a partir da resolução da Equação 3.15, que é a integração da Equação 3.13.

$$P_{AC}(t^*) = \int_{-\infty}^{t^*} \wp(t) dt = \int_{-\infty}^{t^*} \frac{1}{\sqrt{\pi\nu}} \frac{\Gamma(\frac{\nu+1}{2})}{\Gamma(\frac{\nu}{2})} \left(1 + \frac{t^2}{\nu}\right)^{-\left(\frac{\nu+1}{2}\right)} dt \quad (3.15)$$

No presente trabalho, os valores da resolução da Equação 3.15, para os graus de liberdade correspondentes e o nível de confiança estabelecido foram obtidos utilizando-se o comando *tinv* no MATLAB[®], que fornece o valor de t^* , dados os valores de P_{AC} e ν .

Logo, sendo y uma variável aleatória sujeita a flutuações normais, com média μ_y e variância σ_y^2 , sendo n o número de amostragens independentes de y realizadas, e sendo \bar{y} , s_y e s_y^2 a média, o desvio padrão e a variância amostrais obtidos, respectivamente, pode-se determinar o intervalo de confiança da média verdadeira (μ_y) a partir dos valores amostrados, utilizando-se a relação a seguir:

$$t_{min, \nu} < \frac{\bar{y} - \mu_y}{s_y/\sqrt{n}} < t_{max, \nu} \quad (3.16)$$

3.2 Resultados e discussão

3.2.1 Avaliação do SiC e do suporte – Teste em branco

Testes em branco com a alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), suporte do catalisador, e com o carbeto de silício (SiC), material inerte utilizado no preenchimento do reator e na diluição do leito catalítico, foram realizados a fim de verificar a atividade desses materiais na reação de HDO do ácido oleico e compará-la com a atividade do catalisador nas mesmas condições.

Na Figura 3.5 estão presentes os resultados de conversão obtidos para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para o SiC e para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, à temperatura de 340 °C, velocidade espacial mássica de 20 h^{-1} e pressão de 30 bar, sendo essas condições correspondentes à maior temperatura e à menor velocidade espacial do planejamento experimental proposto.

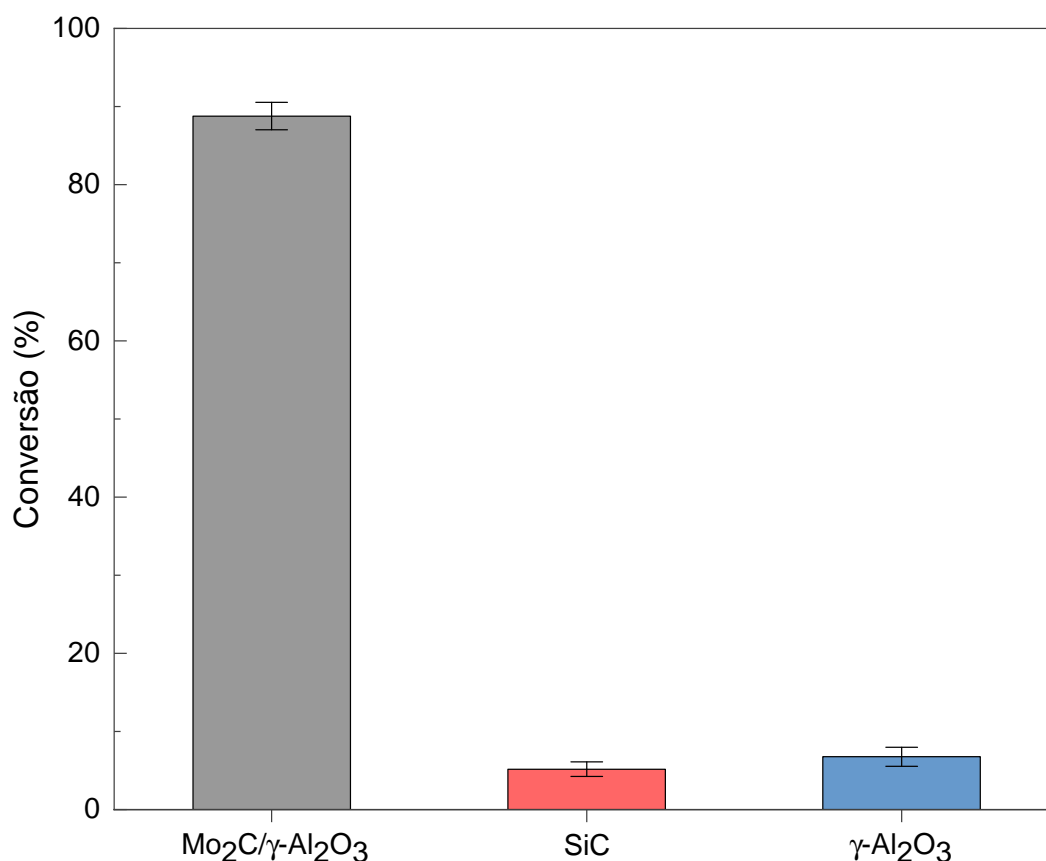


Figura 3.5: Conversão do ácido oleico empregando o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e os testes em branco com SiC e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (WHSV = 20 h^{-1} , T = 340 °C, P_{H_2} = 30 bar).

Para os testes empregando SiC e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a conversão do ácido oleico após atingida a estabilidade ($t \geq 4$ horas de reação) foi de aproximadamente 5%, enquanto que para o teste em que empregou-se o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obteve-se uma conversão próxima à 89%, nas mesmas condições.

Na presença da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do SiC, além da baixa conversão do ácido oleico, não

foi observada a formação de hidrocarbonetos. A pequena conversão ocorrida foi devido ao craqueamento térmico das moléculas do ácido graxo, ao passo que na presença do catalisador a conversão do ácido oleico ocorreu em consequência da desoxigenação do ácido graxo, que é ocasionada pela presença da fase carbídica.

Esse resultado está de acordo com o que foi observado anteriormente na literatura [23, 72, 97], em que relatou-se que, na presença somente de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a conversão foi na faixa de 2–5% e não ocorreu qualquer desoxigenação, mesmo em atmosfera de hidrogênio.

A partir dessa observação pode-se concluir que, nessas condições de reação, o suporte e o diluente sozinhos não apresentam atividade catalítica significativa na reação de HDO do ácido oleico, e esse ácido graxo não pode ser convertido a hidrocarbonetos na ausência de um catalisador.

Por conseguinte, pode-se afirmar que nas condições estudadas neste trabalho os resultados de conversão observados devem-se à atividade do catalisador, sendo o SiC e o suporte inertes na reação. Portanto, a presença do catalisador representa um papel crucial na reação de hidredesoxigenação do ácido oleico.

3.2.2 Avaliação da estabilidade do catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Um dos principais problemas relacionados à utilização de catalisadores heterogêneos é a perda de atividade devido a degradação do catalisador ao longo do tempo da reação, *i.e.*, a desativação. Esse processo pode ser de natureza química e/ou física e ocorre simultaneamente com a reação principal [111].

Para a avaliação da estabilidade do $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reação de HDO do ácido oleico, realizou-se o monitoramento da atividade e da seletividade do catalisador por um período de 30 horas. O experimento foi realizado à temperatura de 300 °C, pressão de hidrogênio de 30 bar e velocidade espacial mássica de 40 h⁻¹. Essas condições foram escolhidas por corresponderem ao ponto central do planejamento experimental, mantendo a hipótese de que o ponto central representa adequadamente o comportamento de toda a região de experimentação. Os resultados obtidos para a conversão do ácido oleico ao longo do tempo de reação está presente na Figura 3.6.

Observa-se que o catalisador sofreu desativação parcial nas primeiras 5 horas de reação. O fato de a conversão não ser zero no início do experimento indica a ocorrência em pequena extensão da reação de hidredesoxigenação durante o processo de aquecimento do sistema. Nos primeiros minutos de reação, a conversão foi de aproximadamente 30%, e esta reduziu-se gradualmente até atingir aproximadamente 20%, num tempo igual a 5 horas, a partir do qual não se observou mais desativação nem alteração na distribuição de produtos e o catalisador manteve-se estável até o fim do teste de estabilidade, em 30 horas.

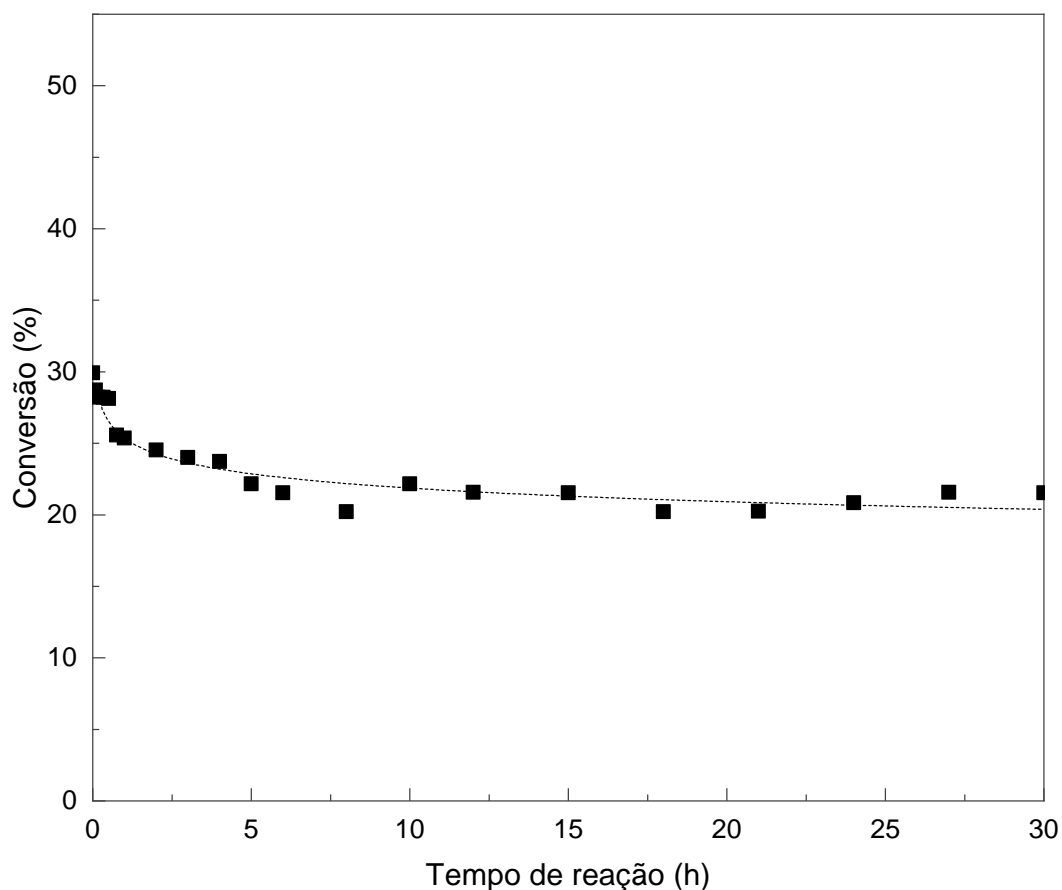


Figura 3.6: Avaliação da estabilidade do $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir da conversão do ácido oleico em função de um longo tempo de reação ($T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 40\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2} = 30\text{ bar}$; a linha de tendência foi adicionada apenas para facilitar a visualização).

Esse resultado corrobora com a metodologia adotada nos experimentos da dissertação, em que as reações tiveram duração de 6 horas, como apresentado no Apêndice D, e os dados cinéticos foram coletados ao final desse tempo, a partir do qual a desativação do catalisador pode ser considerada insignificante.

ZHANG *et al.* [112] também observaram elevada estabilidade para o carbeto de molibdênio suportado em sílica ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$), sendo que o catalisador se manteve estável em um período superior a 100 horas de reação. O estudo foi referente à hidrodesoxigenação do benzoato de etila.

QIN *et al.* [19] relataram que nenhuma desativação foi observada para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ após cinco bateladas consecutivas na hidrodesoxigenação do óleo de milho. Os autores afirmaram que o carbeto de molibdênio exibiu maior resistência ao coque e à sinterização e lixiviação do que os metais nobres.

Nos estudos de LEE *et al.* [113] o Mo_2C mássico apresentou desativação $< 20\%$ na hidrodesoxigenação do anisol após dois ciclos de $\sim 50\text{ h}$. Os autores concluíram que o carbeto de molibdênio é significativamente mais estável do que catalisadores de Pt ou

CoMo, e também que a pequena desativação do catalisador observada foi causada por uma mudança no número de sítios ativos e não pela alteração química dos mesmos.

As principais causas de desativação de catalisadores de hidrodessoxigenação são a deposição de coque, que causa o bloqueio dos sítios ativos, a danificação da estrutura e a sinterização das partículas metálicas, e a contaminação pela adsorção de moléculas de subprodutos formados nos sítios ativos (envenenamento) [14, 19, 26, 85, 114].

Adicionalmente, ZHOU e LAWAL [73] afirmaram que a diminuição inicial na atividade do catalisador nem sempre pode ser considerada como desativação, mas sim como uma transição para a estabilidade, de modo que a atividade do catalisador diminui rapidamente durante as primeiras horas e depois permanece estável.

Em relação aos carbetos de metais de transição em reações de HDO, a desativação pode ser causada por, além das causas anteriormente citadas, oxidação da fase ativa. A formação de água como subproduto e/ou a presença de reagentes e subprodutos oxigenados tem sido associada à formação de MoO₂ e oxicarbeto. Todavia, a elevada pressão de H₂ ajuda a desacelerar a desativação pela oxidação dos sítios carbídicos [9, 113].

No caso do presente estudo, a desativação por deposição de coque é pouco provável, porque a formação de coque não foi observada na faixa de temperatura estudada (260–340 °C), além do que, seria esperado que a deposição de coque fosse constante de tal forma que desativasse o catalisador completamente, fenômeno este que não ocorreu.

A sinterização, que é a modificação estrutural da superfície ativa do catalisador, é um fenômeno fortemente dependente da temperatura, e o ponto de fusão do material desempenha um papel fundamental. As chamadas temperaturas de Tamman e de Hüttig, indicativas da temperatura na qual a sinterização pode ocorrer, estão diretamente relacionadas à temperatura de fusão do material. Após o aumento da temperatura, a mobilidade dos átomos aumenta. Quando a temperatura de Hüttig é alcançada, os átomos em defeitos se tornam móveis. Em seguida, quando a temperatura de Tamman é atingida, os átomos da rede cristalina adquirem mobilidade. As seguintes relações semi-empíricas (Equações 3.17) para as temperaturas de Hüttig e de Tamman são comumente utilizadas [111, 115]:

$$T_{Hüttig} = 0,3T_{fusão} \quad (3.17a)$$

$$T_{Tamman} = 0,5T_{fusão} \quad (3.17b)$$

Sendo a temperatura de fusão do Mo₂C igual a 2690 °C e da γ -Al₂O₃ igual a 2081 °C [115], as temperaturas de Hüttig e de Tamman são, respectivamente, 807 e 1345 °C para o Mo₂C e 624,3 e 1040,5 °C para a γ -Al₂O₃, de tal forma que, na faixa de temperatura de trabalho (260–340 °C) é mínima a possibilidade de que tenha ocorrido a sinterização do catalisador, podendo ser descartada essa causa de desativação. Também

pela faixa de temperaturas moderadas em que trabalhou-se e o grande excesso de H₂ no sistema, é pouco provável que tenha ocorrido a oxidação da superfície carbídica, fenômeno que ocorre a temperaturas elevadas [113].

Dessa forma, considera-se que a causa mais provável da desativação observada, além da simples transição para a estabilidade, esteja relacionada com a forte adsorção de moléculas nos sítios ativos do catalisador. GOSSELINK *et al.* [6] afirmaram que a presença de insaturações nos reagentes e/ou produtos torna a desativação do catalisador mais evidente, devido a forte adsorção desses compostos nos sítios ativos do catalisador a partir da dupla ligação C=C da cadeia alquílica, inibindo assim a atividade de desoxigenação.

De forma complementar, HOLLAK *et al.* [116] estudaram a inibição da atividade catalítica em reações de desoxigenação e observaram que, para a desoxigenação de ácidos graxos insaturados empregando Pd, a desativação inicial do catalisador foi motivada pela forte adsorção de moléculas insaturadas a partir da dupla ligação C=C, presentes na alimentação ou nos produtos, nos sítios ativos de paládio. Entretanto, essa adsorção é reversível na presença de H₂, de modo que a presença de uma atmosfera de H₂ é essencial para manter a atividade catalítica de desoxigenação.

Sabendo que os carbetos de metais de transição apresentam comportamento semelhante à de catalisadores de metais nobres [117], pode-se considerar válida a hipótese da adsorção de compostos insaturados como sendo a causa da desativação observada. A desativação ocorreu até o ponto em que o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção foi alcançado, momento em que, alcançado esse equilíbrio, a conversão se estabilizou.

Todavia, para a confirmação da causa da desativação observada e para inferir sobre mecanismos de desativação, análises adicionais, fora do escopo deste trabalho, fazem-se necessárias.

3.2.3 Influência da temperatura

A temperatura é um dos principais parâmetros no processo de hidrodessoxigenação, e influencia fortemente o rendimento dos produtos desejados e a composição do produto final [42, 78]. Para estudar a influência da temperatura de reação na atividade do Mo₂C/γ-Al₂O₃ e na distribuição dos produtos, a hidrodessoxigenação do ácido oleico foi realizada variando-se a temperatura na faixa de 260–340 °C para as diferentes velocidades espaciais estudadas (20–60 h⁻¹). A pressão foi mantida constante a 30 bar. Os dados de conversão obtidos em função da temperatura estão presentes na Figura 3.7.

Os resultados mostram que o catalisador foi ativo em todas as temperaturas de reação. Para 260 °C a conversão variou entre 2 e 11%, para 280 °C a variação foi na faixa de 5 e 25%, para 300 °C observaram-se valores entre 10 e 41%, para 320 °C o intervalo

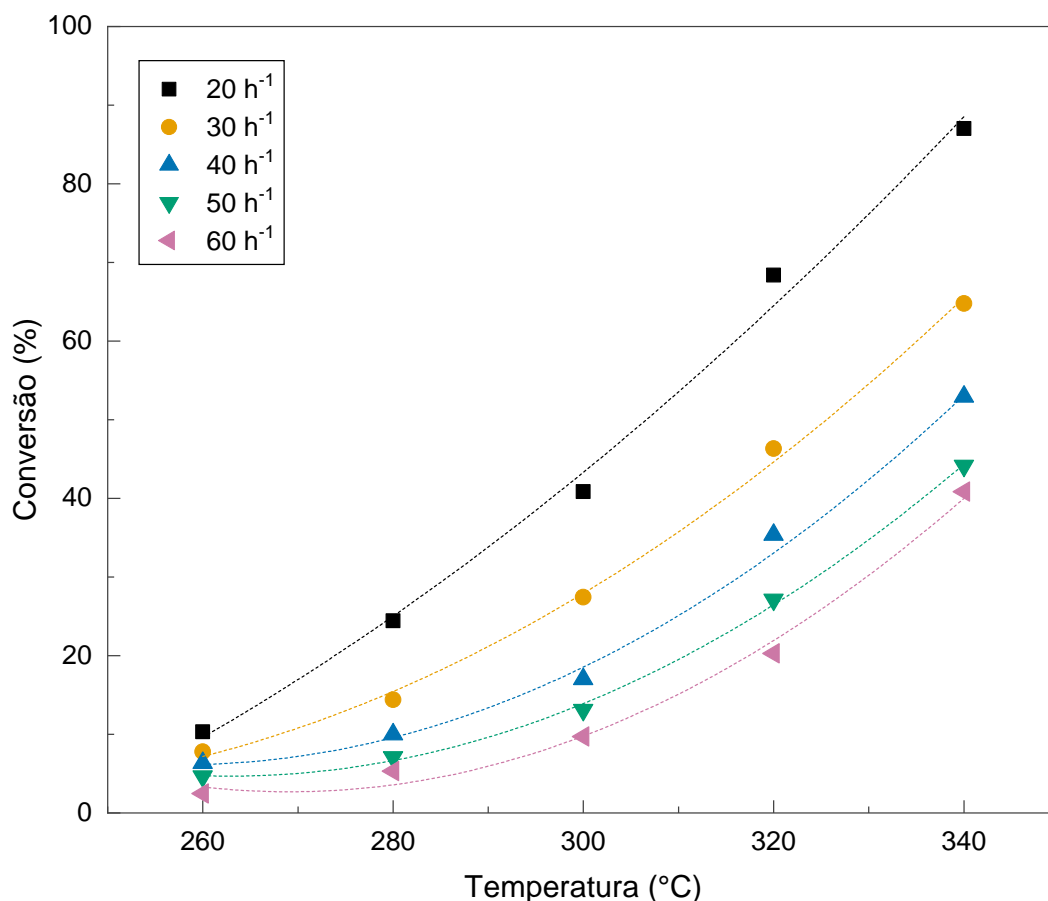


Figura 3.7: Influência da temperatura na conversão do ácido oleico para diferentes velocidades espaciais mássicas empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($P_{\text{H}_2} = 30$ bar; as linhas de tendência foram adicionadas apenas para facilitar a visualização).

foi entre 20 e 69% e para 340 °C observaram-se as maiores conversões para todas as velocidades espaciais mássicas estudadas, que foram na faixa entre 41 e 87%.

Para todas as temperaturas, as maiores conversões foram correspondentes aos experimentos realizados na menor velocidade espacial, igual a 20 h⁻¹. Todavia, a tendência do aumento da conversão com o aumento da temperatura foi observado para todas as velocidades espaciais estudadas, embora o efeito tenha sido menos expressivo a medida em que a velocidade espacial foi aumentada.

O aumento da conversão com o incremento na temperatura condiz com o efeito esperado, de acordo com o que tem sido relatado na literatura para óleos vegetais e moléculas modelo relacionadas. Por exemplo, COUMANS e HENSEN [76] também investigaram o efeito da temperatura na reação de HDO do oleato de metila empregando o catalisador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfetado em um reator de leito fixo a 60 bar e observaram que a conversão aumentou expressivamente, de ~10% para ~90%, quando a temperatura foi aumentada de 260 °C para 300 °C.

Na desoxigenação catalítica de ácidos graxos utilizando o catalisador de Pd/C em

um reator semi-batelada, MÄKI-ARVELA *et al.* [118] observaram que a conversão total de ácidos graxos aumentou de 23 para 32% com o aumento da temperatura na faixa de 300–350 °C, e que a maior taxa de desoxigenação foi alcançada a 350 °C.

MADSEN *et al.* [61] realizaram a hidrodeseoxigenação do ácido oleico a diferentes temperaturas na presença de Pt/ γ -Al₂O₃ a 20 bar em um reator batelada e, após 5 horas de reação, as conversões foram inferiores a 5% a 250 °C e 275 °C. No entanto, a 300 °C, cerca de metade do ácido oleico foi convertido, e a 325 °C a conversão do ácido oleico a alcanos atingiu 100%.

Concordante com os demais, ZHANG *et al.* [63] realizaram o hidrotratamento de um óleo residual de cozinha empregando CoMoS mássico a 90 bar em um reator batelada e observaram, após 8 horas de reação, um aumento na conversão de ~10% para ~70% ao aumentarem a temperatura de 300 °C para 340 °C, até alcançarem ~100% a 375 °C.

GOSSELINK *et al.* [6] ressaltaram que, apesar de o aumento da temperatura resultar em um aumento na taxa de reação de desoxigenação de triglicerídeos e compostos modelo relacionados, o aumento da taxa geralmente é acompanhado por uma diminuição significativa na seletividade de produtos na faixa do diesel, devido a comum ocorrência de reações de craqueamento, oligomerização e/ou ciclização dos produtos. Em razão disso, é relevante a realização de um estudo aprofundado para determinar a melhor temperatura de reação, de maneira que obtenham-se a atividade e seletividade desejadas.

Os efeitos da temperatura sobre a distribuição de produtos foram avaliados em condições fixas de velocidade espacial e pressão, de 20 h⁻¹ e 30 bar, respectivamente. Esta condição foi escolhida por ser a menor velocidade espacial estudada, e ter apresentado os maiores valores de conversão para todas as temperaturas. Os produtos foram agrupados em termos de suas funções orgânicas, sendo que ácidos graxos refere-se ao ácido esteárico, aldeídos incluem o octadecanal e o octadecenal, álcoois incluem o octadecanol e octadecanol, e hidrocarbonetos incluem octadeceno, octadecano, heptadeceno e heptadecano. Os resultados são apresentados na Figura 3.8.

Na menor temperatura (260 °C) os produtos majoritários foram os aldeídos (50%), indicando que a desoxigenação parcial do ácido oleico a octadecenal é a principal reação ocorrida à menores temperaturas empregando-se Mo₂C/ γ -Al₂O₃ como catalisador, e que esta reação é mais rápida do que a subsequente hidrogenação deste aldeído ao álcool correspondente.

Entre 280–320 °C predominou a presença do ácido esteárico, indicando a ocorrência de acúmulo deste intermediário. Maior teor de álcoois foi observado a partir da temperatura de 320 °C, o que permite inferir que as reações de hidrogenação dos aldeídos à álcoois requerem temperaturas de reações mais elevadas.

Não houve diferença significativa na presença de hidrocarbonetos na faixa de

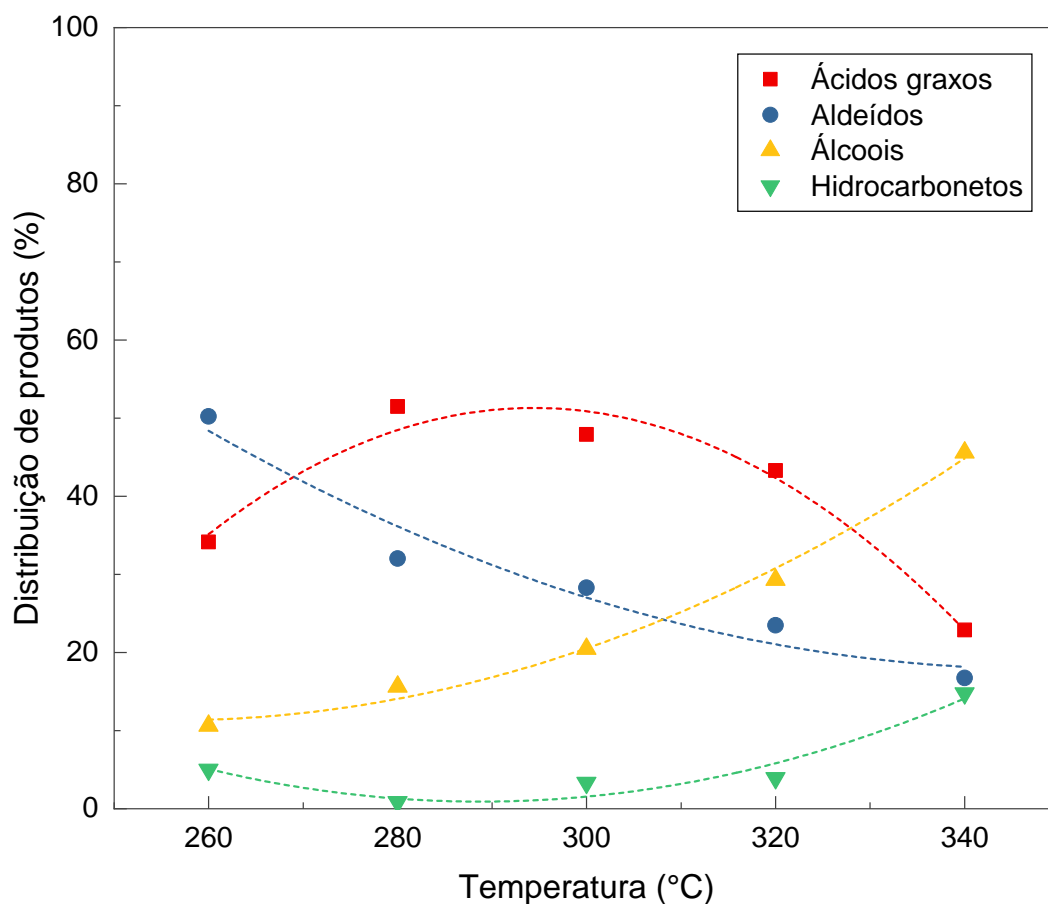


Figura 3.8: Influência da temperatura na distribuição de produtos líquidos empregando o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{WHSV} = 20 \text{ h}^{-1}$; $P_{\text{H}_2} = 30 \text{ bar}$; a linha de tendência foi adicionada apenas para facilitar a visualização).

temperaturas entre 260–320 °C. No entanto, quando a temperatura foi aumentada para 340 °C, o conteúdo de hidrocarbonetos aumentou significativamente, saindo de ~4% para ~18%. AFSHAR TAROMI e KALIAGUINE [119] afirmaram que a remoção de oxigênio geralmente aumenta com o aumento da temperatura, o que permite supor que ao aumentar a temperatura para valores acima de 340 °C, uma maior quantidade de produtos de interesse (hidrocarbonetos na faixa do diesel) seriam obtidos.

Na maior temperatura de reação estudada (340 °C), à velocidade espacial de 20 h^{-1} , alcançou-se uma conversão de 87% e os produtos majoritários foram os álcoois (49%). Nestas condições, pode-se afirmar que a taxa de redução dos aldeídos a álcoois foi mais rápida do que a desoxigenação desses álcoois a hidrocarbonetos.

Muitos autores relataram como resultado do aumento da temperatura para valores maiores ou iguais a 300 °C, utilizando outros catalisadores, a presença de hidrocarbonetos mais leves ($\text{C}_9\text{--}\text{C}_{14}$), provenientes da ocorrência de reações de craqueamento, e/ou a formação de produtos pesados ($> \text{C}_{18}$) oriundos de reações de oligomerização [58, 60, 86, 120]. Ambas reações são catalisadas principalmente por sítios ácidos e geralmente ocorrem

à temperaturas a partir de 350 °C [35, 119]. No entanto, as análises cromatográficas detalhadas indicaram apenas a presença de espécies com 17 ou 18 carbonos nos produtos líquidos. Essa observação pode ser atribuída ao fato de que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é um suporte moderadamente ácido e, também, ao fato das moderadas temperaturas de reação, de modo que a ocorrência dessas reações paralelas indesejáveis não foi favorecida.

Na Figura 3.9 apresenta-se a influência da temperatura na razão entre as seletividades para hidrocarbonetos com 18 e 17 carbonos, para uma velocidade espacial de 20 h^{-1} , empregando-se $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador.

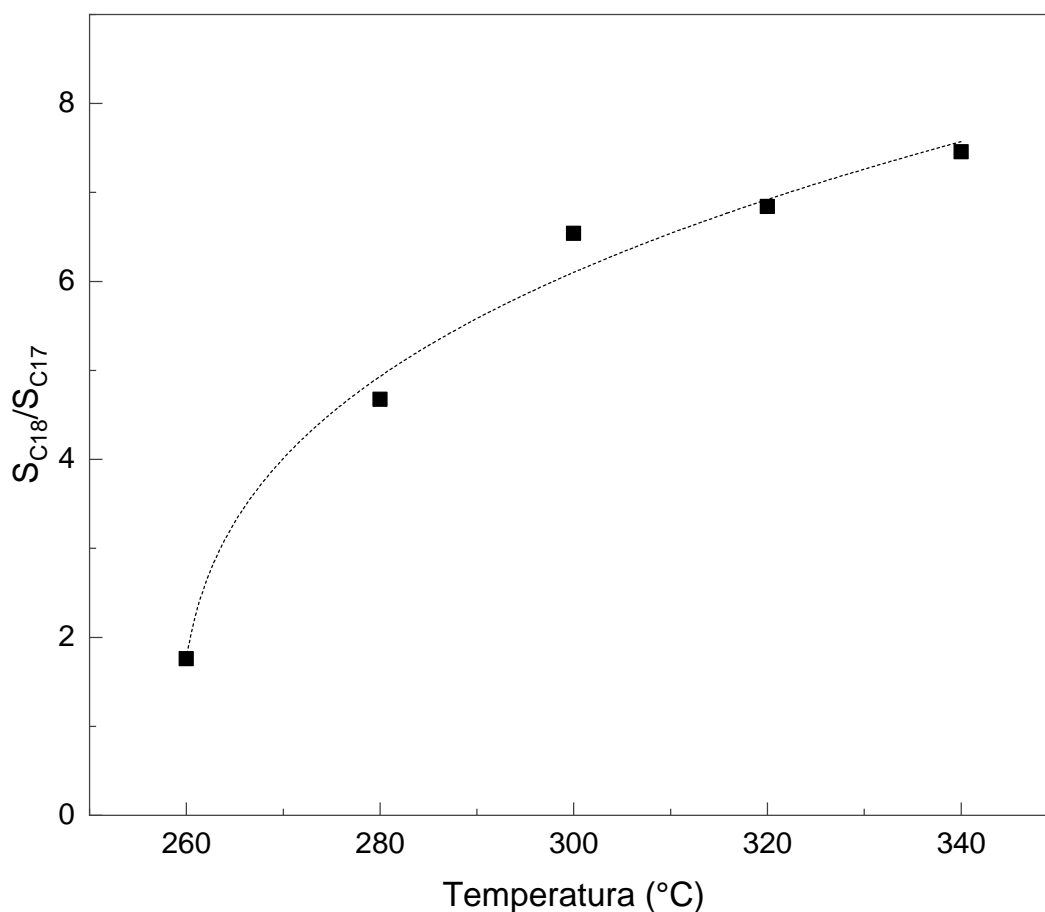


Figura 3.9: Influência da temperatura na razão $S_{C_{18}}/S_{C_{17}}$ empregando o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (WHSV = 20 h^{-1} ; $P_{H_2} = 30\text{ bar}$; as linhas de tendência foram adicionadas apenas para facilitar a visualização).

A razão entre as seletividades foi maior do que 1 para todas as temperaturas, indicando que em toda a faixa de temperaturas avaliadas o catalisador foi mais seletivo para hidrocarbonetos C_{18} . Embora o teor de ambos hidrocarbonetos tenha aumentado com o aumento da temperatura, o incremento foi muito mais expressivo para os hidrocarbonetos C_{18} , propiciando um aumento na razão das seletividades a medida que aumentou-se a temperatura, de modo que pode-se afirmar que empregando-se o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a rota de hidrodesoxigenação é progressivamente favorecida em tempera-

turas mais elevadas, chegando a produzir 8 vezes mais do que as rotas de descarbonilação e descarboxilação a 340 °C, para uma velocidade espacial constante de 20 h⁻¹.

Tendência oposta foi observada por ŠIMÁČEK *et al.* [121] na desoxigenação do óleo de colza em um reator de fluxo contínuo, a pressão de 70 bar de hidrogênio e velocidade espacial de 1 h⁻¹, empregando o catalisador NiMo/Al₂O₃. Os autores variaram a temperatura entre 260–340 °C e observaram que o teor de heptadecano aumentou linearmente com a temperatura, enquanto o teor de octadecano decresceu continuamente nas mesmas condições.

NIKULSHIN *et al.* [122] observaram, na reação de HDO do ácido oleico empregando CoMo/Al₂O₃ com P = 30 bar e LHSV = 80 h⁻¹ que, com o aumento da temperatura de 260 para 280 °C, a razão da seletividade C₁₈/C₁₇ passou por um máximo e foi continuamente decrescente até a temperatura de 340 °C. COUMANS e HENSEN [76] também relataram que, em temperaturas mais elevadas, menos olefinas C₁₈ e mais olefinas C₁₇ foram obtidas na HDO do oleato de metila empregando NiMoS/Al₂O₃ com P = 60 bar e temperatura entre 260–300 °C.

Embora a seletividade para a rota de descarbonilação/descarboxilação ou de hidrodessoxigenação seja determinada pela natureza do catalisador utilizado, a avaliação da influência da temperatura na seletividade é importante para inferir sobre a temperatura ótima de reação, de modo a obter maior rendimento e seletividade dos produtos pretendidos, e propiciar um equilíbrio entre a taxa de desoxigenação e a seletividade para produtos desoxigenados [6, 42, 99].

A partir dos resultados de conversão alcançados com a variação da temperatura e, a partir da metodologia descrita no Apêndice A, foi possível expressar a dependência linear de $\ln[-\ln(1 - X_{AO})]$ em função do inverso da temperatura (1/T) para as diferentes velocidades espaciais mássicas avaliadas (20, 30, 40, 50 e 60 h⁻¹). Os resultados obtidos estão presentes na Figura 3.10.

As energias de ativação aparentes (E_{ap}) foram estimada para cada velocidade espacial mássica a partir do coeficiente angular de cada reta. O valor atribuído a constante universal dos gases ideais (R) foi de $8,314 \times 10^{-3}$ kJ mol⁻¹ K⁻¹. Na Tabela 3.5 apresentam-se os valores obtidos, bem como os respectivos coeficientes de determinação (R²).

A linearidade observada e os elevados valores dos coeficientes de determinação obtidos indicam que as hipóteses de taxa de reação de pseudo-primeira ordem e a dependência da constante cinética com a temperatura segundo a equação de Arrhenius são válidas para descrever os dados experimentais. Esta observação também corrobora com os resultados dos cálculos efetuados para os critérios de Mears e de Weisz-Prater (Apêndice B), que atestaram a não ocorrência de limitações de transferência de massa interna e externa nas condições operacionais empregadas [76].

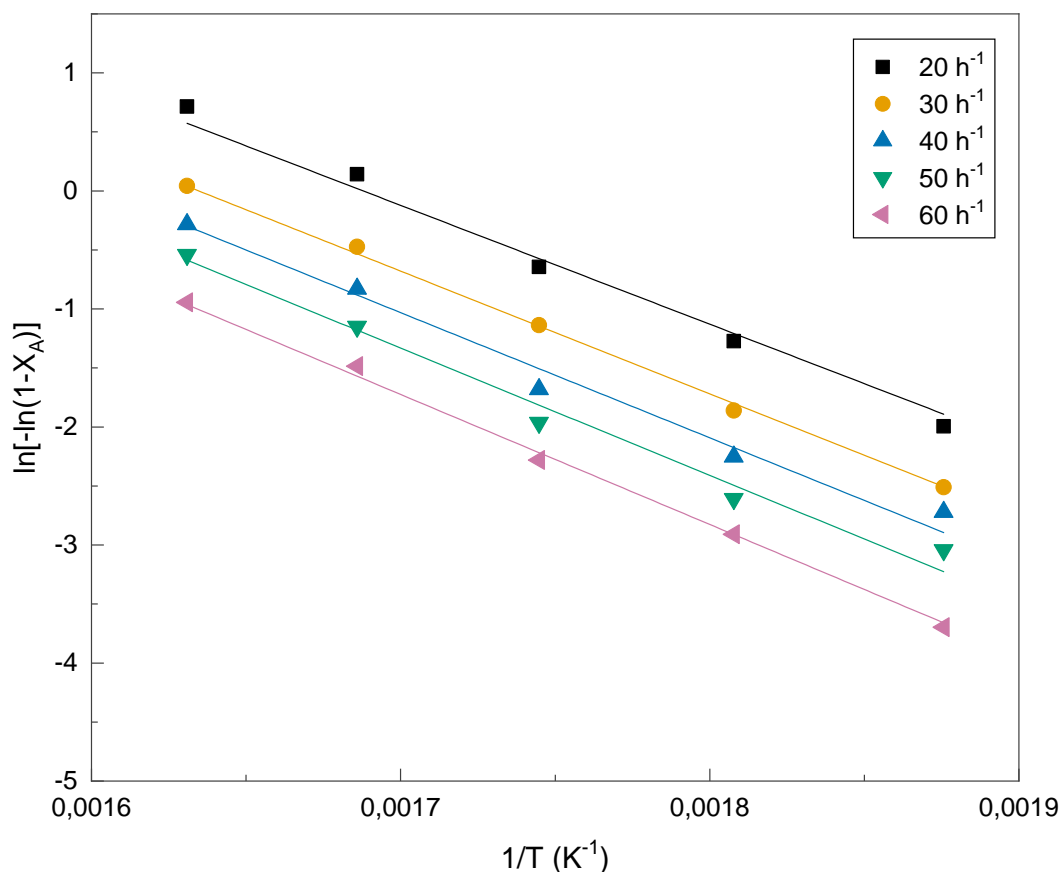


Figura 3.10: Correlação linear entre $\ln[-\ln(1 - X_{AO})]$ e $1/T$ para a reação de pseudo-primeira ordem de HDO do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes velocidades espaciais mássicas ($T = 260, 280, 300, 320, 340$ °C; $P_{H_2} = 30$ bar).

Tabela 3.5: Energias de ativação aparentes e coeficientes de correlação obtidos para diferentes velocidades espaciais mássicas.

WHSV (h^{-1})	E_{ap} (kJ mol^{-1})	R^2
20	$83,74 \pm 0,25$	0,9885
30	$86,47 \pm 0,09$	0,9983
40	$88,19 \pm 0,28$	0,9827
50	$89,65 \pm 0,29$	0,9829
60	$91,58 \pm 0,12$	0,9973

Os valores similares de energia de ativação obtidos ($83,74\text{--}91,58 \text{ kJ mol}^{-1}$) para as diferentes velocidades espaciais permitem inferir que o mecanismo de hidrodessoxigenação do ácido oleico é o mesmo para todas as velocidades espaciais empregadas e todo o conjunto de dados obtido pode ser tratado como a representação de um mesmo fenômeno.

Adicionalmente, calculou-se a energia de ativação aparente para todas as velocidades espaciais utilizando o *software* EMSO, com o método de otimização dos poliedros flexíveis e a integração do modelo pelo algoritmo DASSLC, para a qual obteve-se um

valor de $90,12 \pm 1,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ e um coeficiente de determinação igual a 0,9922. O valor encontrado está na faixa de valores calculados para cada velocidade espacial em separado e evidência a validade da hipótese de taxa de pseudo-primeira ordem.

Em comparação com as energias de ativação relatadas anteriormente na literatura para catalisadores metálicos – $175,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ para Ni/ γ -Al₂O₃ [91] e $130,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ para FMoOx/Zeol [93] – o Mo₂C/ γ -Al₂O₃ parece ser mais eficiente na redução da energia de barreira da hidrodessoxigenação de ácidos graxos.

3.2.4 Influência do tempo de contato

A velocidade espacial mássica (WHSV), que é definida como a razão entre a vazão mássica de reagente na corrente de entrada e a massa de catalisador no leito, é uma condição operacional essencial para inferir sobre a vida útil e a eficiência do catalisador, uma vez que o tempo em que os reagentes ficarão em contato com o catalisador é definido pelo inverso desse parâmetro [42, 78, 119].

A fim de investigar a influência do tempo de contato na hidrodessoxigenação do ácido oleico empregando-se o Mo₂C/ γ -Al₂O₃ como catalisador, os experimentos foram realizados a uma pressão de hidrogênio de 30 bar e a temperatura do meio reacional foi variada na faixa entre 260–340 °C. As velocidades espaciais mássicas utilizadas foram de 20, 30, 40, 50 e 60 h⁻¹, desta forma, os tempos de contato avaliados foram de 0,017, 0,020, 0,025, 0,033 e 0,050 h. Os resultados da variação da conversão do ácido oleico em função do tempo de contato são mostrados na Figura 3.11.

Observa-se que o tempo de contato exerce uma forte influência na conversão do ácido oleico, de modo que a conversão aumentou expressivamente e quase que linearmente com o tempo de contato para todas as temperaturas, exceto para a temperatura de 340 °C em que o acréscimo foi menos expressivo a medida em que aproximou-se da conversão total. A tendência observada está de acordo com o previsto, visto que maior conversão é esperada quando há um contato mais longo entre os reagentes e o catalisador. A maior conversão, de 87%, foi obtida a 340 °C para o tempo de contato de 0,050 h, sendo que estas condições correspondem à maior temperatura e ao maior tempo de contato empregados.

A mesma tendência foi observada por SELISHCHEVA *et al.* [92] no hidrotratamento do óleo de colza empregando Ni-Cu/CeO₂-ZrO₂ como catalisador, no qual a conversão aumentou de ~60% para 100% ao aumentar o tempo de contato de 0,20 para 0,38 h a 380 °C e 10 bar.

YANG *et al.* [85] também relataram que o aumento do tempo de contato de 0,013 para 0,050 h gerou um aumento na conversão de 5 para 50% com o catalisador de Ni/SBA-15 na HDO do oleato de metila a 270 °C e 30 bar de H₂.

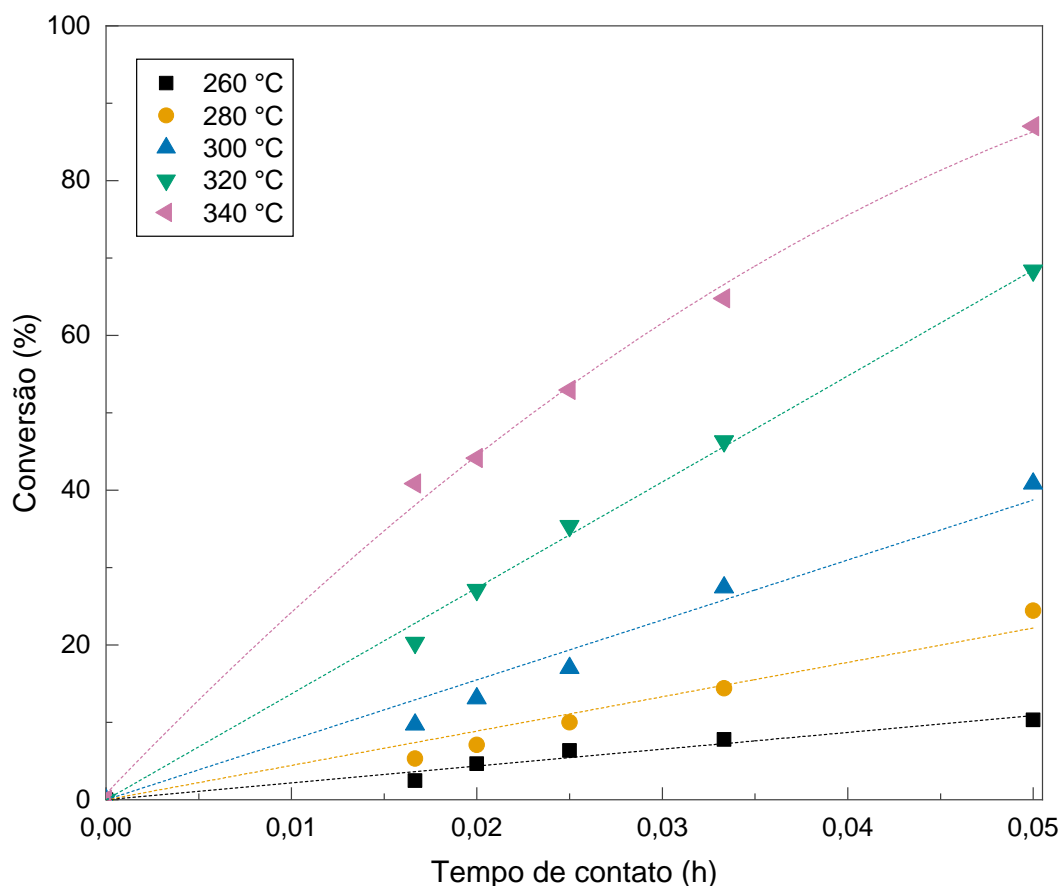


Figura 3.11: Influência do tempo de contato na conversão do ácido oleico para diferentes temperaturas empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($P_{H_2} = 30$ bar; as linhas de tendência foram adicionadas apenas para facilitar a visualização).

Condizente com os demais, HAN *et al.* [94] estudaram a desoxigenação do palmitato de metila na presença de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ e observaram um aumento na conversão com o aumento do tempo de contato para todas as condições avaliadas, sendo que a 30 bar e 310 °C a conversão aumentou de $\sim 40\%$ a 0,025 h para $\sim 80\%$ a 0,050 h.

É importante ressaltar que, embora haja a tendência do incremento da conversão com o aumento do tempo de contato, o aumento do tempo de contato pode levar a maior extensão da desativação do catalisador, o que implica na consequente diminuição da conversão, de modo que deve-se estudar previamente qual a vazão de alimentação em que a desativação do catalisador seja reduzida e que simultaneamente propicie elevadas conversões [42, 119].

Na Figura 3.12 apresenta-se a influência da variação no tempo de contato sobre a distribuição de produtos líquidos em condições fixas de temperatura e pressão (340 °C e 30 bar). Os produtos foram agrupados em termos de suas funções orgânicas, de modo que ácidos graxos refere-se ao ácido esteárico, aldeídos incluem o octadecanal e o octadecenal, álcoois incluem o octadecanol e octadecenol, e hidrocarbonetos incluem octadeceno, octadecano, heptadeceno e heptadecano.

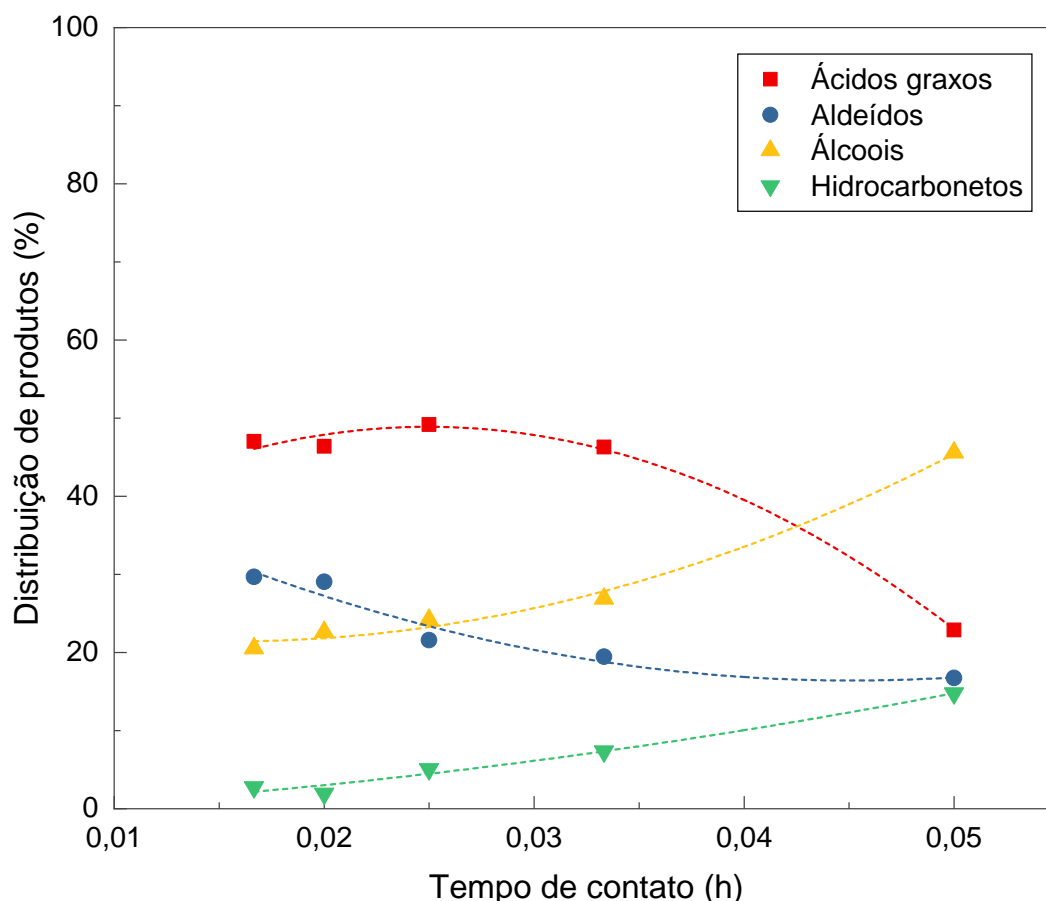


Figura 3.12: Influência do tempo de contato na distribuição de produtos líquidos empregando o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T = 340\text{ }^\circ\text{C}$; $P_{H_2} = 30\text{ bar}$).

Não houve diferenças significativas entre a distribuição de produtos a 0,017 e 0,020 h, o que se deve ao fato de serem condições operacionais muito próximas, para as quais foram obtidas conversões similares (41 e 44%), de modo que uma grande diferença realmente não seria esperada. Nos dois tempos de contato prevaleceu a presença de ácidos graxos ($\sim 46\%$) seguido pelos aldeídos ($\sim 29\%$).

Para tempos de contato até 0,033 h, observou-se que o conteúdo de ácidos graxos manteve-se como o mais expressivo e aproximadamente constante. Contudo, com o aumento progressivo do tempo de contato o teor de aldeídos começou a diminuir e o de álcoois a aumentar, tendência que induz a afirmar que para tempos de contato maiores ou iguais a 0,025 h a reação de hidrogenação dos aldeídos a álcoois é mais rápida do que a desoxigenação dos ácidos graxos à aldeídos nessas condições de temperatura e pressão.

No tempo de contato igual a 0,050 h, o conteúdo de ácidos graxos reduziu-se expressivamente e os aldeídos também continuaram a diminuir, sendo que os produtos mais abundantes foram os álcoois ($\sim 49\%$), o que indica que nessas condições a desoxigenação dos álcoois a hidrocarbonetos é uma reação mais lenta.

Além dos álcoois, a quantidade de hidrocarbonetos também aumentou com o

incremento do tempo de contato, embora o aumento mais expressivo tenha ocorrido quando este passou de 0,033 h para 0,050 h, em que a conversão aumentou de 65% para 87%, e o teor de hidrocarbonetos nos produtos elevou-se de 5% para 18%.

KAEWMEEESRI *et al.* [59] observaram, no hidrotreamento de gordura de frango utilizando o catalisador Ni/Al₂O₃, variando o tempo de contato de 0,5 a 2,0 h e mantendo as outras condições de reação constantes (T = 330 °C; P = 50 bar), que o aumento no tempo de contato de 0,5 para 2 h resultou em um acréscimo no rendimento de hidrocarbonetos na faixa do diesel de 70 para 80%, e reduziu a produção de intermediários oxigenados.

De forma semelhante KIM *et al.* [15] observaram, ao estudarem a HDO do ácido oleico empregando Mo₂C/RGO a 350 °C e 50 bar, um aumento expressivo (de ~45% para ~85%) no rendimento de hidrocarbonetos ao aumentarem o tempo de contato de 0,13 para 0,50 h. SRIFA *et al.* [78] ao realizarem o hidrotreamento de óleos vegetais e compostos similares empregando NiMoS₂/γ-Al₂O₃, concluíram que, para a temperatura de 300 °C e pressão igual a 50 bar, tempos de contato menores do que 0,06 h favoreceram a formação de produtos intermediários oxigenados.

Essas observações corroboram com os resultados obtidos no presente trabalho e justificam a predominância de intermediários oxigenados nos produtos mesmo quando a conversão foi elevada, já que, baixos tempos de contato foram empregados. Diante do exposto e, baseado em trabalhos similares do grupo [11, 20, 23], em que obtiveram-se hidrocarbonetos C₁₈ como produto final ao utilizarem Mo₂C/γ-Al₂O₃ como catalisador na hidredesoxigenação do ácido oleico, pode-se afirmar que, para que os produtos desejados (hidrocarbonetos na faixa do diesel) sejam predominantes no produto final, tempos de contato maiores (> 0,10 h) são necessários.

Na Figura 3.13 apresenta-se a influência do tempo de contato na razão entre as seletividades para hidrocarbonetos com 18 e 17 carbonos, para uma temperatura constante de 340 °C, empregando-se Mo₂C/γ-Al₂O₃ como catalisador.

Observa-se que a razão entre as seletividades foi maior do que 1 para todos os tempos de contato, indicando que o catalisador foi mais seletivo para hidrocarbonetos C₁₈ em toda a faixa avaliada, mantendo-se a pressão e temperatura constantes. A quantidade total de hidrocarbonetos aumentou com o aumento do tempo de contato. Contudo, o crescimento do teor de hidrocarbonetos C₁₈ foi mais expressivo, gerando um incremento na razão entre as seletividades a medida em que o tempo de contato aumentou, chegando a um teor ~8 vezes maior de hidrocarbonetos C₁₈ do que os hidrocarbonetos com 17 carbonos em um tempo de contato igual a 0,05 h, para a temperatura de 340 °C.

Ao empregarem catalisadores de carbeto de molibdênio com diferentes suportes de carbono na reação de HDO do ácido oleico, KIM *et al.* [15] também observaram que a seletividade do catalisador para hidrocarbonetos com 18 carbonos foi maior do que

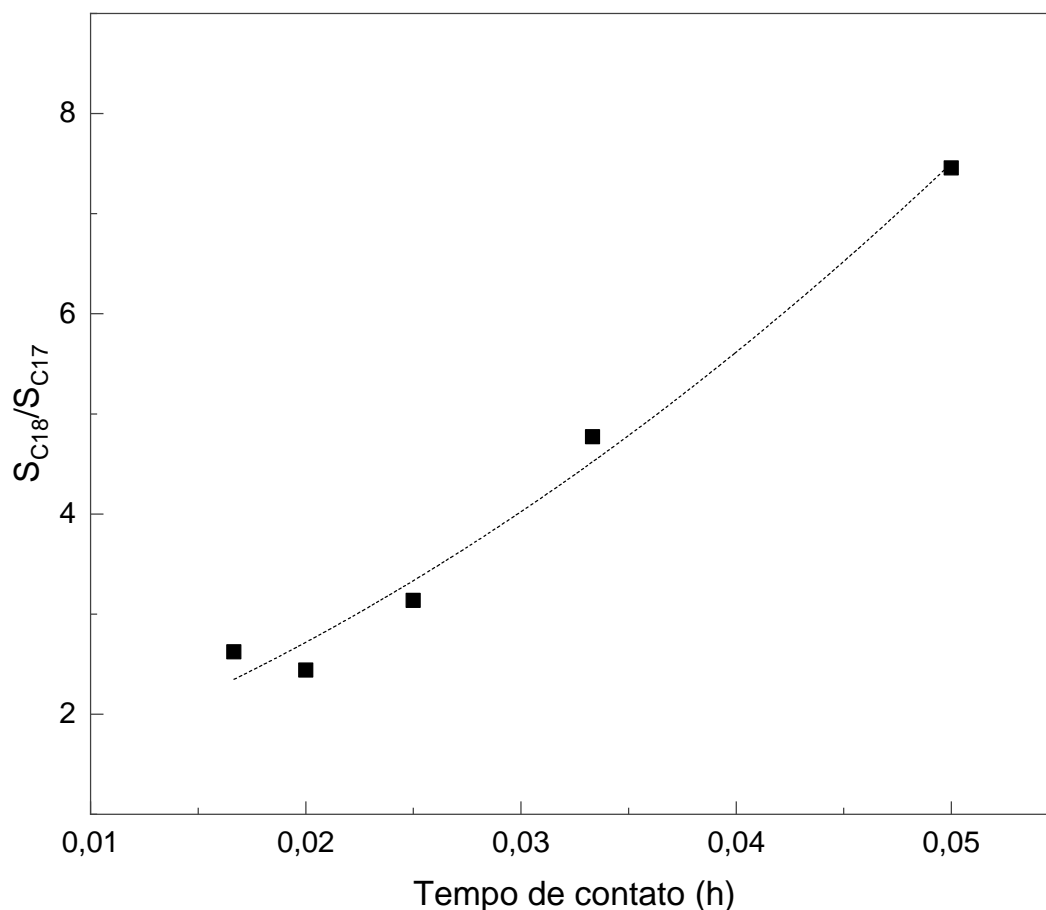


Figura 3.13: Influência do tempo de contato na razão $S_{C_{18}}/S_{C_{17}}$ empregando o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T = 340\text{ }^\circ\text{C}$; $P_{H_2} = 30\text{ bar}$; as linhas de tendência foram adicionadas apenas para facilitar a visualização).

para C_{17} em todas as condições, e aumentou com o incremento do tempo de contato (e consequente aumento da conversão), a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e 50 bar de hidrogênio.

Comportamento semelhante foi relatado por SRIFA *et al.* [78] ao empregarem $\text{NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no hidrotratamento do óleo de palma a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e 50 bar . Os autores relataram que a razão $S_{C_{18}}/S_{C_{17}}$ aumentou de aproximadamente 4 para 9 ao aumentarem o tempo de contato de 0,6 para 4,0 h.

De forma contrária, YANG *et al.* [88] observaram na hidrodessoxigenação do oleato de metila, a $270\text{ }^\circ\text{C}$ e 30 bar , empregando fosfetos de níquel suportados, que o teor de C_{18} foi reduzido a medida em que o tempo de contato aumentou, embora tenha sido maior do que C_{17} em todas as condições avaliadas.

Embora a seletividade para as rotas de hidrodessoxigenação ou descarboxilação/descarboxilação dependa da natureza do catalisador, a avaliação da maneira com que o tempo de contato influencia na seletividade é importante, visto que a formação preferencial de C_{18} é interessante do ponto de vista da economia de átomos de carbono. Dessa forma, pode-se inferir que ao empregar $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador, o incremento

do tempo de contato promove o aumento da conversão, maior teor de hidrocarbonetos no produto final, e o aumento da seletividade para hidrocarbonetos C_{18} em razão de hidrocarbonetos C_{17} .

3.2.5 Distribuição de produtos e rota de reação

A distribuição dos produtos líquidos em função da conversão na reação de hidredesoxigenação do ácido oleico, em que avaliou-se a influência da temperatura e da velocidade espacial mássica, está presente na Figura 3.14.

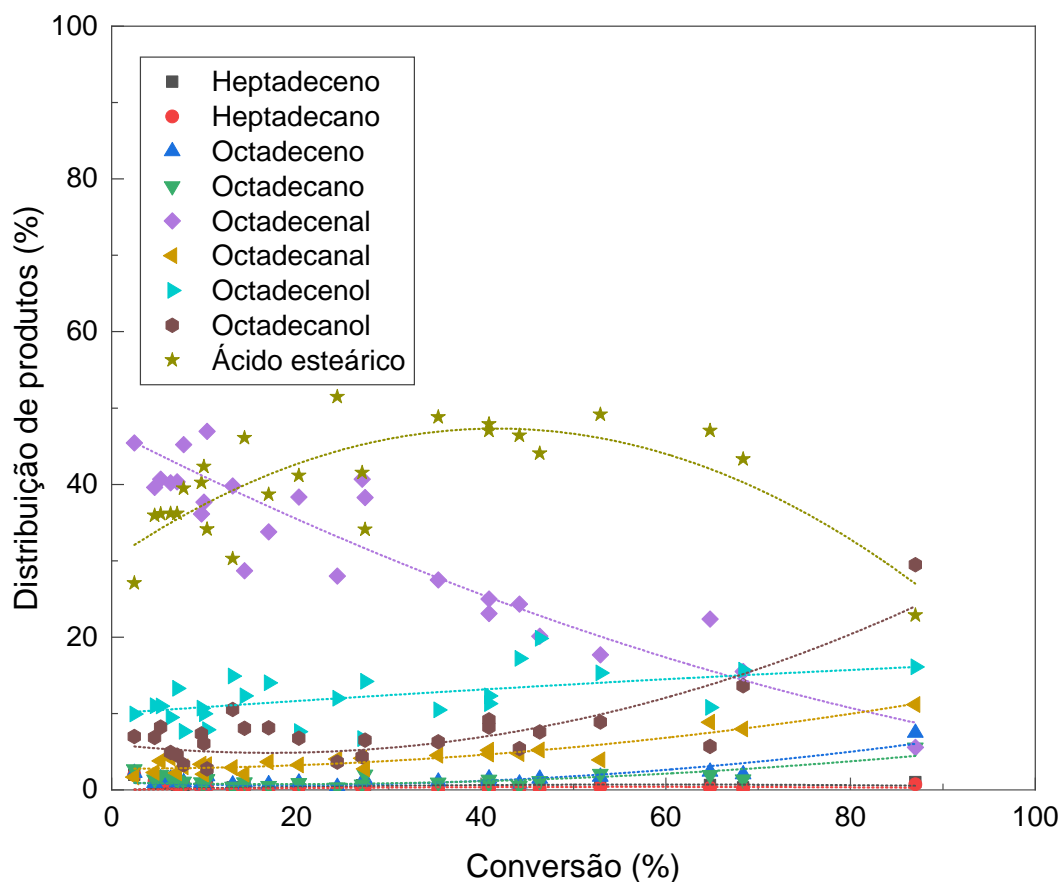


Figura 3.14: Distribuição de produtos líquidos em função da conversão na reação de hidredesoxigenação do ácido oleico empregando $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$ ($T = 260-340$ °C; $WHSV = 20-60$ h^{-1} ; $P_{H_2} = 30$ bar; as linhas de tendência foram adicionadas apenas para facilitar a visualização).

Apesar da dispersão apresentada pelos pontos, os dados de distribuição dos produtos exibem tendências que, aliadas à literatura e ao conhecimento da reação, bem como considerando o decorrer da discussão dos resultados obtidos, permitem que sejam feitas algumas proposições a respeito dos produtos intermediários e da rota de reação.

Observa-se que o ácido esteárico foi o principal produto intermediário formado na reação, chegando a representar $\sim 50\%$ dos produtos formados em conversões próximas a

50%, e só não foi o produto majoritário da reação para conversões muito pequenas (menores do que 10%), em que observou-se uma maior concentração do aldeído octadecenal, e para a conversão próxima a 85%, em que predominou a presença do álcool octadecanol.

A tendência de que o teor de ácido esteárico passa por um máximo também foi observada em trabalhos anteriores [8, 93]. Essa observação induz a afirmar que a hidrogenação do ácido oleico a ácido esteárico é uma reação mais rápida do que as reações subsequentes sofridas pelo ácido esteárico, gerando conseqüentemente um acúmulo do ácido graxo.

A formação mais expressiva de octadecenal foi observada para conversões inferiores a 10%, ou seja, quando a conversão foi baixa o octadecenal foi o produto principal, sendo que a sua abundância diminuiu a medida que a conversão aumentou. A formação inicial de octadecenal na presença de $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ indica que a reação ocorreu predominantemente e mais rapidamente pela rota de desidratação-hidrogenação do ácido oleico do que pela hidrogenação da ligação dupla $\text{C}=\text{C}$, assim como observado por ROCHA *et al.* [123] para o mesmo catalisador.

Com o aumento da conversão, observou-se ainda que tanto o octadecanal quanto ambos álcoois tiveram suas quantidades aumentadas. Todavia, o álcool saturado apresentou um aumento mais expressivo para conversões acima de 60%, enquanto que o octadecenal e o octadecanal aumentaram constantemente mas de forma moderada, indicando que suas reações subsequentes tiveram velocidades próximas à suas reações de sua formação.

STELLWAGEN e BITTER [24] também observaram uma grande fração de intermediários oxigenados (aldeídos e álcoois) mesmo ao alcançar a conversão quase total do ácido graxo utilizando o $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ em condições consideradas mais brandas ($T = 300\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 30\text{ bar}$), como as utilizadas neste trabalho. O acúmulo de intermediários oxigenados indica que a desoxigenação parcial dos ácidos graxos foi mais rápida em comparação com a subseqüente conversão desses intermediários de reação a hidrocarbonetos.

Nas condições estudadas, observou-se a formação pouco significativa de hidrocarbonetos, seja com 17 ou 18 carbonos, apresentando valores inferiores a 20% no total, todavia, estes compostos exibiram uma tendência de crescimento com o aumento da conversão e com o decréscimo da quantidade dos intermediários mais abundantes, ácido esteárico, octadecenal e octadecanol, o que induz a afirmar que os hidrocarbonetos são os produtos finais da rota de reação.

Ainda que em quantidades pouco expressivas, a presença de hidrocarbonetos com 18 carbonos foi superior a de hidrocarbonetos com 17 carbonos em toda a extensão da reação, o que permite afirmar que o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece a quebra de ligações $\text{C}-\text{O}$ sobre ligações $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$. Ou seja, na presença desse catalisador a reação de hidrodessoxigenação é favorecida em relação à descarbonilação e descarboxilação. Isto

indica que a hidrogenação-desidratação dos álcoois octadecenol e octadecanol são as principais rotas de reação para formação de hidrocarbonetos na faixa do diesel no processo de desoxigenação do ácido oleico.

Essa observação concorda com o que foi relatado por REN *et al.* [10], que o carbeto de molibdênio é um catalisador ativo e seletivo para a conversão de produtos oxigenados derivados de biomassa em hidrocarbonetos insaturados a partir da quebra seletiva de ligações C–O sem a quebra da ligação C=C, resultando em produtos de hidrodessoxigenação de grande valor para a utilização como combustíveis e reduzindo o consumo geral de H₂.

A hidrodessoxigenação também foi a principal rota na desoxigenação do palmitato de metila empregando o catalisador Mo₂C/OMC, como foi relatado por HAN *et al.* [14], assim como foi observado por KIM *et al.* [15] na desoxigenação do ácido oleico na presença de Mo₂C/RGO, em que as reações de descarboxilação e descarboxilação ocorreram em mínima extensão. HAN *et al.* [13] também observaram maior seletividade para produtos de hidrodessoxigenação (85,8%) na desoxigenação do ácido esteárico na presença de Mo₂C/AC.

Hidrocarbonetos de cadeias menores do que 17 carbonos não foram observados, o que significa que provavelmente não ocorreu nenhuma reação de craqueamento. Esta observação condiz com o esperado, uma vez que o suporte de alumina apresenta acidez moderada e a faixa de temperaturas estudadas (260–340 °C) também foi moderada [76, 99]. Além disso, velocidades espaciais mais elevadas ($\geq 17 \text{ h}^{-1}$), como as utilizadas neste estudo, e seu aumento, suprimem as reações de craqueamento [124].

A medida em que o teor dos álcoois diminuiu, observou-se que a seletividade para o octadeceno, produto insaturado da rota de hidrodessoxigenação, foi um pouco maior do que para o octadecano, o que indica uma rota de reação sequencial em que o alceno é o hidrocarboneto formado como produto inicialmente, e é então hidrogenado a octadecano numa segunda reação mais lenta. Proposição semelhante foi relatada por GOSSELINK *et al.* [7] empregando o W₂C/CNF ao estudarem a hidrodessoxigenação do ácido esteárico. Os autores também ratificaram que os carbetos são mais seletivos para hidrocarbonetos com 18 carbonos.

A representação da distribuição dos produtos em função da conversão permite inferir sobre os produtos primários, secundários e terciários da reação. Conforme o exposto, em baixas conversões observou-se que o octadecenal foi o composto presente em maior proporção (~50%), sendo o ácido esteárico o outro produto presente em maior quantidade (~30%). Esta observação evidencia que estes são os produtos primários da reação, ou seja, as reações de hidrogenação/desidratação do ácido oleico, em que forma-se o octadecenal, e a hidrogenação da ligação dupla C=C, em que forma-se o ácido esteárico,

ocorrem simultaneamente, sendo a primeira mais rápida do que a segunda.

A partir destes produtos primários, a ocorrência de diversas reações químicas seriam possíveis para explicar a observação dos produtos intermediários octadecanal, octadecenol, octadecanol, heptadeceno e octadeceno, até os produtos finais, os hidrocarbonetos heptadecano e octadecano. Um grande número dessas reações possíveis foram consideradas num primeiro momento, o que levou a uma rota que inclui 20 reações químicas, como mostrado na Figura 3.15.

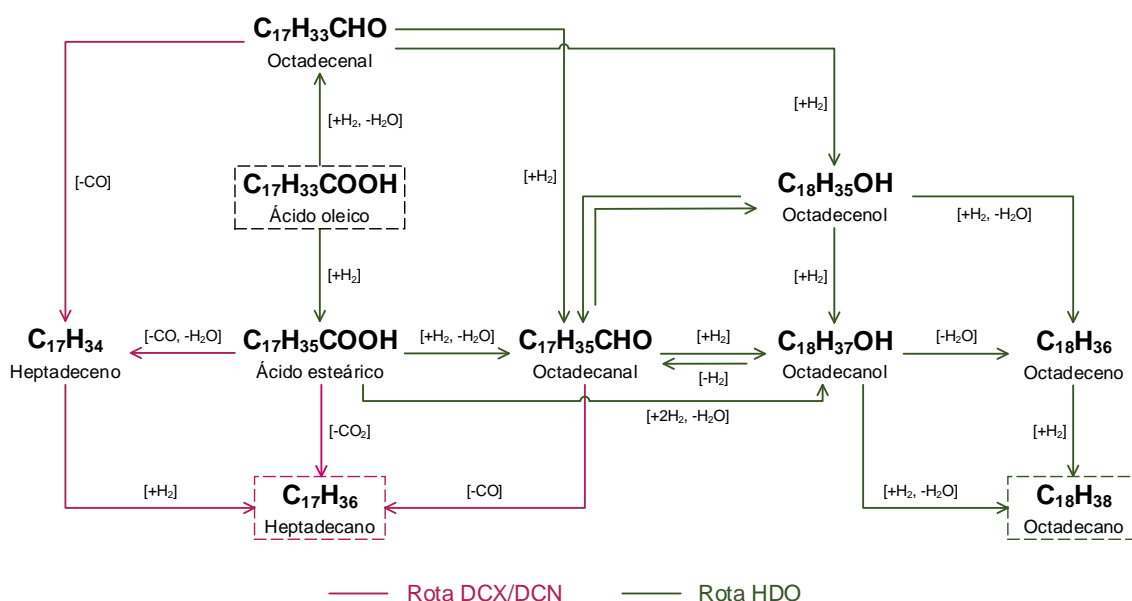


Figura 3.15: Reações possíveis em fase líquida para HDO do ácido oleico empregando $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$ como catalisador.

Todavia, sabe-se que há uma rota de reação de ocorrência mais provável na presença de cada catalisador, na qual a barreira imposta pela energia de ativação seja reduzida, que não necessariamente inclui todas as reações consideradas. Para determinação da rota de reação mais provável ao utilizar $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$ como catalisador, realizou-se um procedimento matemático composto por uma série de etapas que possibilitou concluir quais dessas reações provavelmente ocorreram. O referido procedimento e o respectivo resultado estão descritos no próximo capítulo.

3.2.6 Determinação do erro experimental

Seja o planejamento experimental apresentado na Tabela 3.3, no qual os fatores foram a temperatura e a velocidade espacial mássica e, as variáveis de resposta foram as concentrações das espécies, foram realizadas quatro réplicas no ponto central, para o qual a temperatura foi de 300 °C e a velocidade espacial mássica foi 40 h⁻¹, totalizando cinco experimentos independentes realizados de forma idêntica e nas mesmas condições, com o objetivo de determinar o erro atrelado aos experimentos.

A correta caracterização dos erros experimentais é fundamental para a interpretação do desempenho dos modelos na simulação e nas rotinas de projeto, que usarão os parâmetros estimados a partir desses mesmos dados experimentais em outras situações [110].

Os resultados de conversão do ácido oleico e a concentração molar de cada espécie identificada em fase líquida estão presentes na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Conversão e concentração molar de cada espécie para as réplicas realizadas no ponto central ($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{WHSV} = 40\text{ h}^{-1}$).

	Exp. #1	Exp. #2	Exp. #3	Exp. #4	Exp. #5
<i>Conversão (%)</i>	21,56	15,59	15,73	15,66	16,52
<i>Concentração (mol L⁻¹)</i>					
Ácido oleico	$2,71 \times 10^{-1}$	$2,91 \times 10^{-1}$	$2,91 \times 10^{-1}$	$2,91 \times 10^{-1}$	$2,88 \times 10^{-1}$
Ácido esteárico	$4,07 \times 10^{-2}$	$3,35 \times 10^{-2}$	$3,25 \times 10^{-2}$	$3,29 \times 10^{-2}$	$3,33 \times 10^{-2}$
Octadecenal	$2,46 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-2}$	$1,83 \times 10^{-2}$	$1,51 \times 10^{-2}$	$1,95 \times 10^{-2}$
Octadecanal	$2,44 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-3}$
Octadecenol	$8,22 \times 10^{-3}$	$6,61 \times 10^{-3}$	$6,67 \times 10^{-3}$	$7,75 \times 10^{-3}$	$6,92 \times 10^{-3}$
Octadecanol	$5,70 \times 10^{-3}$	$3,88 \times 10^{-3}$	$3,21 \times 10^{-3}$	$3,96 \times 10^{-3}$	$3,41 \times 10^{-3}$
Octadeceno	$5,22 \times 10^{-4}$	$4,26 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$3,51 \times 10^{-4}$	$3,54 \times 10^{-4}$
Octadecano	$4,29 \times 10^{-4}$	$2,89 \times 10^{-4}$	$2,92 \times 10^{-4}$	$3,37 \times 10^{-4}$	$2,35 \times 10^{-4}$
Heptadeceno	$2,20 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-4}$	$2,01 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-4}$
Heptadecano	$8,83 \times 10^{-5}$	$8,72 \times 10^{-5}$	$5,12 \times 10^{-5}$	$6,9 \times 10^{-5}$	$5,48 \times 10^{-5}$

A conversão do ácido oleico variou numa faixa entre 15,59 e 21,56%, e os valores de concentração de todos os intermediários apresentaram-se na mesma ordem de grandeza para todas as réplicas realizadas, indicando, *a priori*, que há coerência e confiabilidade em relação ao procedimento efetuado e aos equipamentos e instrumentos utilizados.

Na Tabela 3.7 são apresentados os valores da média aritmética, desvio padrão amostral e variância amostral da conversão do ácido oleico e da concentração molar de cada espécie, bem como o erro relativo percentual associado a cada uma destas variáveis.

A conversão média para $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{WHSV} = 40\text{ h}^{-1}$ foi de 17,01% com um desvio padrão de $\pm 2,57\%$. O erro relativo das medidas de concentração variou entre 3,10 e 24,82%, sendo que os erros foram maiores para as espécies octadecanal, octadecanol, octadecano e heptadecano. Um grande erro relativo atrelado às medidas de concentração das espécies intermediárias comparado ao erro da espécie mais abundante (ácido oleico) que foi de 3,10%, se justifica devido a precisão dos instrumentos e equipamentos, que são comumente menos sensíveis para concentrações menores.

Tabela 3.7: Média, desvio padrão e variância da conversão e da concentração molar de cada espécie (T = 300 °C; WHSV = 40 h⁻¹).

	Média	Desvio padrão	Variância	Erro (%)
<i>Conversão (%)</i>	17,01	2,57	6,61	15,12
<i>Concentração (mol L⁻¹)</i>				
Ácido oleico	$2,71 \times 10^{-1}$	$8,88 \times 10^{-3}$	$7,88 \times 10^{-5}$	3,10
Ácido esteárico	$3,46 \times 10^{-2}$	$3,46 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-5}$	10,00
Octadecenal	$1,87 \times 10^{-2}$	$3,76 \times 10^{-3}$	$1,41 \times 10^{-5}$	20,08
Octadecanal	$1,80 \times 10^{-3}$	$4,23 \times 10^{-4}$	$1,79 \times 10^{-7}$	23,52
Octadecenol	$7,24 \times 10^{-3}$	$7,13 \times 10^{-4}$	$5,08 \times 10^{-7}$	9,85
Octadecanol	$4,03 \times 10^{-3}$	$9,86 \times 10^{-4}$	$9,72 \times 10^{-7}$	24,45
Octadeceno	$4,09 \times 10^{-4}$	$7,03 \times 10^{-5}$	$4,94 \times 10^{-9}$	17,20
Octadecano	$3,16 \times 10^{-4}$	$7,26 \times 10^{-5}$	$5,27 \times 10^{-9}$	22,95
Heptadeceno	$1,76 \times 10^{-4}$	$3,61 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-9}$	20,49
Heptadecano	$7,03 \times 10^{-5}$	$1,74 \times 10^{-5}$	$3,04 \times 10^{-10}$	24,82

Considerando as incertezas existentes nas vidrarias, balanças, bombas, controladores, os erros de cromatografia, além do erro humano e arredondamentos de cálculos, e demais possíveis fontes de incerteza, o desvio padrão obtido para a conversão pode ser considerado um valor pequeno, de modo que a hipótese de que os experimentos foram bem executados (Apêndice E) pode ser considerada válida.

Assumindo que todos os equipamentos utilizados para as medidas têm desempenho uniforme na região de experimentação, que o erro de medida é a principal fonte de erros do sistema e que todos os resultados são oriundos da mesma fonte de medidas, que os dados experimentais seguem a distribuição normal, e que há uniformidade e independência das flutuações experimentais, admitiu-se a hipótese da variância homocedástica para os experimentos realizados, o que significa dizer que o erro experimental é constante para todos os ensaios, e o ponto central foi escolhido como representativo para toda a região. Desta forma, as variâncias utilizadas nos cálculos apresentados no capítulo seguinte foram as que constam na Tabela 3.7.

Adicionalmente, sabe-se que a média amostral difere-se da média verdadeira, e que em posse de um número limitado de dados, não é possível dizer qual é o valor verdadeiro da média, mas é possível definir, com um nível de confiança arbitrado, o intervalo onde ela deve ser encontrada.

Para determinação do intervalo de confiança da média verdadeira (μ_y) atribuiu-se um nível de confiança de 95%, o que significa dizer com 95% de certeza que a média da conversão do ácido oleico e das concentrações das espécies presentes estão contidas nos

intervalos determinados. Para um nível de confiança de 95%, e sendo 4 o número de graus de liberdade, os valores de t_{min} e t_{max} são, respectivamente, -2,78 e 2,78, lembrando que a distribuição t de Student é uma distribuição de probabilidade simétrica.

Visto isto, os intervalos de confiança das médias verdadeiras da conversão do ácido oleico e das concentrações de cada espécie estão presentes na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Intervalo de confiança da média verdadeira da conversão e da concentração de cada espécie (T = 300 °C; WHSV = 40 h⁻¹).

	Média	Limite inferior*	Limite superior*
<i>Conversão (%)</i>	17,01	15,23	18,80
<i>Concentração (mol L⁻¹)</i>			
Ácido oleico	$2,86 \times 10^{-1}$	$2,80 \times 10^{-1}$	$2,93 \times 10^{-1}$
Ácido esteárico	$3,46 \times 10^{-2}$	$3,22 \times 10^{-2}$	$3,70 \times 10^{-2}$
Octadecenal	$1,87 \times 10^{-2}$	$1,61 \times 10^{-2}$	$2,13 \times 10^{-2}$
Octadecanal	$1,80 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$2,09 \times 10^{-3}$
Octadecenol	$7,24 \times 10^{-3}$	$6,74 \times 10^{-3}$	$7,73 \times 10^{-3}$
Octadecanol	$4,03 \times 10^{-3}$	$3,35 \times 10^{-3}$	$4,72 \times 10^{-3}$
Octadeceno	$4,09 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-4}$	$4,57 \times 10^{-4}$
Octadecano	$3,16 \times 10^{-4}$	$2,66 \times 10^{-4}$	$3,67 \times 10^{-4}$
Heptadeceno	$1,76 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-4}$	$2,01 \times 10^{-4}$
Heptadecano	$7,03 \times 10^{-5}$	$5,82 \times 10^{-5}$	$8,24 \times 10^{-5}$

* Limite inferior e superior da média verdadeira para um intervalo de 95% de confiança.

Como os intervalos de confiança das médias verdadeiras de todas as variáveis são relativamente estreitos, mantendo-se na mesma ordem de grandeza das médias aritméticas calculadas, de maneira que as regiões onde estão concentrados os resultados mais prováveis não são muito grandes, os valores das médias utilizados nos cálculos podem ser considerados confiáveis.

Capítulo 4

Modelagem cinética

“Essentially, all models are wrong, but some are useful.”

George Box

4.1 Metodologia

4.1.1 Balanço molar

Seja um reator tubular de leito fixo (Figura 4.1), operando em regime estacionário, isotérmico, com queda de pressão negligenciável e, considerando que não há gradiente radial de concentração ou taxa, o balanço molar da espécie i em um segmento diferencial de massa de catalisador (ΔW) é dado pela Equação 4.1.

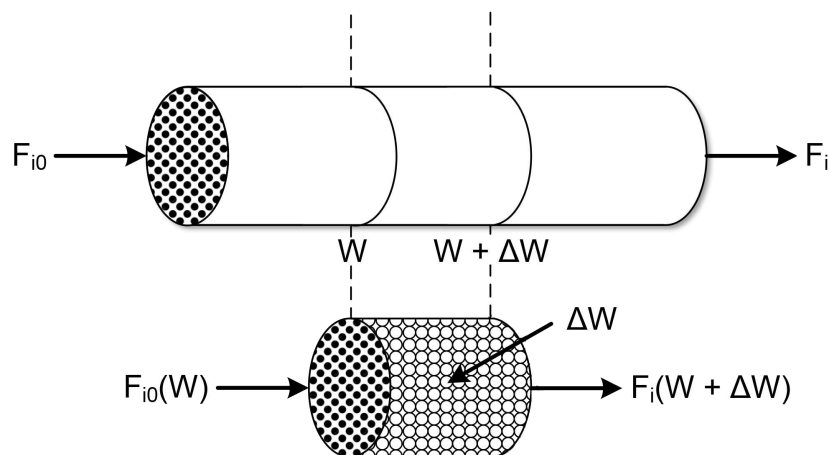


Figura 4.1: Esquema de um reator tubular de leito fixo.

$$\begin{pmatrix} \text{Taxa de} \\ i \text{ que} \\ \text{entra no} \\ \text{sistema} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{Taxa de} \\ i \text{ que} \\ \text{sai do} \\ \text{sistema} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{geração de } i \\ \text{no sistema por} \\ \text{reação química} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo de } i \\ \text{dentro do} \\ \text{sistema} \end{pmatrix} \quad (4.1a)$$

$$\text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Geração} = \text{Acúmulo} \quad (4.1b)$$

$$F_{i|W} - F_{i|(W+\Delta W)} + r_i^* \Delta W = 0 \quad (4.1c)$$

Rearranjando os termos e colocando a taxa de formação de i (r_i^*) em evidência, obtém-se a Equação 4.2:

$$r_i^* = \left[\frac{F_{i|(W+\Delta W)} - F_{i|W}}{\Delta W} \right] \quad (4.2)$$

Introduzindo a definição de derivada (Equação 4.3),

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \right] = \frac{df}{dx} \quad (4.3)$$

e comparando as Equações 4.2 e 4.3, tomando o limite quando ΔW tende a zero, obtém-se a Equação 4.4, que é a equação de projeto de um reator tubular de leito fixo,

$$\frac{dF_i}{dW} = r_i^* \quad (4.4)$$

em que F_i é a vazão molar da espécie i , e r_i^* é a taxa molar de consumo ou formação do componente i em termos de massa de catalisador.

Para uma reação heterogênea, a massa do catalisador é considerada ao invés do volume do reator, pois quanto maior a massa de catalisador, maior será a superfície reativa.

Como 88% da alimentação líquida foram compostos inertes (dodecano e tetradecano), a vazão volumétrica na entrada e na saída do reator foi considerada constante. Assim, para sistemas em fase líquida, a vazão molar da espécie i (F_i) relaciona-se com a concentração de i de acordo com a Equação 4.5, e é possível então reescrever a Equação 4.4 na forma da Equação 4.6,

$$F_i = C_i v_0 \quad (4.5)$$

$$v_0 \frac{dC_i}{dW} = r_i^* \quad (4.6)$$

sendo C_i a concentração molar da espécie i , e v_0 a vazão volumétrica de alimentação.

O tempo de contato (τ) para um reator de leito fixo é uma grandeza que representa o tempo que o fluido leva para percorrer do início ao fim o leito catalítico e, ao considerar a vazão volumétrica constante, pode ser expresso pela Equação 4.7.

$$\tau = \frac{V_{cat}}{v_0} \quad (4.7)$$

O volume do leito catalítico (V_{cat}) relaciona-se com a massa de catalisador a partir da massa específica do leito catalítico (ρ_B), conforme Equação 4.8,

$$V_{cat} = \frac{W}{\rho_B} \quad (4.8)$$

de forma que é possível relacionar o tempo de contato com a massa de catalisador, na forma da Equação 4.9,

$$\tau = \frac{W}{\rho_B v_0} \quad (4.9)$$

e esta relação pode ser substituída na Equação 4.6 e rearranjada para obter a Equação 4.10, que representa o balanço molar por componente do sistema.

$$\frac{1}{\rho_B} \frac{dC_i}{d\tau} = r_i^* \quad (4.10)$$

Escrevendo a taxa de formação ou consumo da espécie i em termos de volume (r_i), a Equação 4.10 pode ser escrita simplesmente na forma da Equação 4.11:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = r_i \quad (4.11)$$

A taxa de formação resultante para a formação ou consumo da espécie i (r_i) é a soma de todas as taxas das reações em que a espécie i aparece, ponderada pelo coeficiente estequiométrico e, para uma quantidade Q de reações ocorrendo no sistema, pode ser obtida utilizando-se a Equação 4.12,

$$r_i = \sum_{j=1}^Q v_{ij} r_j \quad (4.12)$$

na qual v_{ij} o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j e r_j a taxa de

formação ou consumo do componente i na reação j .

Combinando o balanço molar, as equações de taxa e a estequiometria para a espécie A até a espécie i em fase líquida, e considerando que o sistema seja isotérmico e sem queda de pressão, obtém-se um conjunto acoplado de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, como descrito na Equação 4.13

$$\frac{dC_A}{d\tau} = r_A = \sum_{j=1}^m v_{Aj} r_j = f_A \left(C_{T0} \frac{F_A}{F_T}, \dots, C_{T0} \frac{F_i}{F_T} \right) \quad (4.13a)$$

⋮

$$\frac{dC_i}{d\tau} = r_i = \sum_{j=1}^q v_{ij} r_j = f_i \left(C_{T0} \frac{F_A}{F_T}, \dots, C_{T0} \frac{F_i}{F_T} \right) \quad (4.13b)$$

O sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) de primeira ordem foi integrado no MATLAB[®] utilizando a função *ode15s*, que é um integrador de ordem variável, de múltiplos passos, implícito, baseado em fórmulas de retrodiferenciação numérica, indicado para a resolução de sistemas rígidos [125, 126].

As tolerâncias absoluta e relativa estipuladas foram de 1×10^{-6} , e as condições iniciais foram as seguintes:

$$\begin{aligned} \text{Para } \tau = 0, \\ C_A &= 0,3451 \\ C_B &= 0,0086 \\ C_{i^*} &= 0 \end{aligned} \quad (4.14)$$

em que C_A é a concentração inicial do reagente ácido oleico, C_B é a concentração inicial de ácido esteárico, que foi diferente de zero devido à sua presença na forma de impurezas no reagente, e C_{i^*} é a concentração dos demais componentes ($i^* = C, \dots, J$). O número total de espécies envolvidas nas reações, identificadas por cromatografia e apresentadas no capítulo anterior, é igual a 10.

4.1.2 Modelo de lei de potências

O modelo mais simples utilizado para representar a cinética da maioria das reações químicas é o modelo de lei de potências, no qual a taxa da reação é o produto das concentrações das espécies reagentes individuais, cada uma delas elevadas a uma potência [127]. Devido a sua estrutura, esse modelo é capaz de ajustar qualquer reação em uma faixa limitada de condições experimentais.

Considerando que não há variação de volume e sabendo que o hidrogênio está presente em grande excesso no sistema, o modelo de lei de potências pode ser aproximado para uma cinética de pseudo-primeira ordem, e a taxa de cada reação pode ser expressa de maneira genérica pela Equação 4.15, em que k_j é a velocidade específica da reação j .

$$r_j = k_j C_i \quad (4.15)$$

A estrutura de um modelo cinético de lei de potências negligencia os fenômenos ocorridos na superfície do catalisador, não sendo capaz de fornecer informações a respeito do mecanismo da reação. A justificativa para que ainda se proponham modelos de lei de potências para ajuste dos dados experimentais de reações catalisadas é a simplicidade das equações obtidas e a facilidade para avaliar o efeito das variáveis de operação no desempenho do reator.

4.1.3 Discriminação da rota de reação

O procedimento de discriminação matemática da rota de reação referenciado na Seção 3.2.5 foi realizado de acordo com as seguintes etapas [128]:

- Um grande número de reações químicas possíveis foram consideradas (20 reações no total) e um modelo de lei de potências foi derivado para descrever a taxa de cada uma dessas reações.
- As constantes cinéticas de todas as reações foram estimadas para cada temperatura e deveriam ser positivas e estatisticamente diferentes de zero.
- As constantes cinéticas deveriam aumentar com a temperatura.
- O logaritmo natural da constante cinética deveria variar aproximadamente de forma linear com o inverso da temperatura.
- As energias de ativação deveriam ser positivas.

Os detalhes do procedimento estão apresentados no Apêndice F.

É importante ressaltar mais uma vez que, a rota de reação que foi apresentada inclui apenas os produtos observados em fase líquida. Possíveis reações em fase gasosa, como por exemplo a metanação do CO_2 e CO , e a reação de deslocamento gás-água [36], não foram consideradas para a modelagem cinética devido à impossibilidade de realização da análise quantitativa. Assim, a estimação dos parâmetros cinéticos neste trabalho foi baseada apenas na composição dos produtos em fase líquida.

4.1.4 Influência da temperatura

Para a equação de taxa de cada reação há uma constante cinética (k_j) que apresenta dependência da temperatura e, esta dependência é relacionada a partir da equação de Arrhenius (Equação 4.16) [127, 129],

$$k_j = k_{0,j} \exp\left(\frac{-E_{a,j}}{RT}\right) \quad (4.16)$$

na qual $k_{0,j}$ é o fator de frequência da reação j , $E_{a,j}$ é a energia de ativação da reação j , R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura da reação.

Entretanto, a estrutura matemática da equação de Arrhenius introduz uma alta correlação entre as estimativas dos dois parâmetros e torna difícil a estimação acurada de seus valores. Desta forma, a fim de reduzir a alta correlação paramétrica da Equação 4.16, a mesma pode ser reparametrizada na forma da Equação 4.17 [130–132],

$$k_j = \exp\left[A_j + B_j \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right] \quad (4.17)$$

em que T_{ref} é uma temperatura de referência (neste caso foi 573,15 K, a média das temperaturas empregadas), e A_j e B_j são os parâmetros que foram estimados para cada reação.

As relações dos parâmetros A_j e B_j com a energia de ativação ($E_{a,j}$) e com o fator de frequência ($k_{0,j}$) são dadas pelas seguintes equações:

$$k_{0,j} = \exp(A_j + B_j) \quad (4.18a)$$

$$E_{a,j} = B_j RT_{ref} \quad (4.18b)$$

Esta forma de reparametrização, além de reduzir a correlação paramétrica, faz com que a faixa de busca dos parâmetros seja reduzida e que ambas tenham a mesma ordem de grandeza, reduzindo o esforço computacional.

Os intervalos da região de busca definidos para cada parâmetro foi como apresentado na Tabela 4.1, e foram definidos a partir da faixa de valores em que comumente se encontram esses parâmetros na literatura [91, 95, 96, 98].

Tabela 4.1: Região de busca e intervalo do valor de cada parâmetro.

Parâmetro estimado	Região de busca	Parâmetro correspondente	Unidade	Intervalo
A_j	[-25; 20]	$k_{0,j}$	h^{-1}	$[5,6 \times 10^{-9}; 6,2 \times 10^{27}]$
B_j	[6; 84]	$E_{a,j}$	kJ mol^{-1}	[28,6; 400,3]

4.1.5 Estimação dos parâmetros

4.1.5.1 Minimização da função objetivo

Com o objetivo de minimizar a distância entre os dados preditos pelo modelo e os dados observados, utilizou-se como métrica a função objetivo de máxima verossimilhança, como apresentado na Equação 4.19,

$$\min F_{obj} = \sum_{n=1}^{NE} \sum_{i=A}^{NY} \frac{(y_{i,n}^e - y_{i,n}^m)^2}{\sigma_{y_{i,n}}^2} \quad (4.19)$$

sendo que os subscritos i e n indicam a espécie (de A até J) e o número do experimento (de 1 a 25), respectivamente, y^e é a variável dependente medida experimentalmente, y^m é a variável dependente predita pelo modelo, e $\sigma_{y_{i,n}}^2$ é a variância experimental das variáveis dependentes.

O procedimento de estimação dos parâmetros e a origem da função objetivo de máxima verossimilhança estão explicados e fundamentados no Apêndice E.

Ao utilizar a Equação 4.19, atribui-se que, para os pontos experimentais em que o erro é pequeno, a distância entre a predição do modelo e os dados experimentais tendem a ser menores e, os pontos experimentais que estão sujeitos a grandes incertezas não influenciam significativamente no valor da função objetivo. Portanto, a correta caracterização do erro experimental é uma questão fundamental [109].

Como utilizou-se a hipótese da homocedasticidade, *i.e.*, que a variância dos experimentos é constante ao longo da região de experimentação, e é a observada no ponto central, isso corresponde a dizer que ($\sigma_{y_{i,n}}^2 = s_{y_i}^2$), e portanto as variâncias utilizadas no cálculo da função objetivo são as apresentadas na Seção 3.2.6 (página 70).

Para resolução deste problema de otimização, utilizou-se o software MATLAB® R2017a, e um algoritmo de otimização determinístico implementado a partir da função *lsqnonlin*. O algoritmo utilizado foi um método baseado em regiões de confiança (do inglês *trust region method*). O trabalho pioneiro sobre métodos de regiões de confiança foi publicado por POWELL [133].

Os métodos da região de confiança são robustos, de métrica variável e podem ser aplicados a problemas mal condicionados. Esses são baseados em aproximações quadráticas da função não-linear. Em suma, supondo que $f(x)$ seja uma função objetivo a ser minimizada com x como vetor de variáveis de decisão. O valor de x pode ser limitado pelas restrições de limite superior (ub) e inferior (lb), ou seja, $lb \leq x \leq ub$. O conceito do método da região de confiança é aproximar $f(x)$ com uma função quadrática $q(s)$, que reflete o comportamento da função $f(x)$ em uma vizinhança \mathbf{N} , que é chamada de região de confiança, em torno do ponto x atual. O subproblema do método é calcular a solução s a partir do modelo aproximado para minimizar $f(x)$ na região \mathbf{N} . Se $f(x+s) \leq f(x)$, o ponto atual x é atualizado para $x+s$. Essa etapa é considerada bem-sucedida e a região de confiança mantém-se na próxima etapa. Caso contrário, a etapa não foi bem-sucedida e, conseqüentemente, o valor de x permanecerá inalterado, e a região \mathbf{N} será reduzida para a próxima etapa. Portanto, os desafios dos métodos baseados em região de confiança são os de resolver o subproblema, o cálculo da função quadrática $q(s)$ e a definição da região de confiança \mathbf{N} [134–137].

Os valores ótimos dos parâmetros podem ser assegurados pelo estabelecimento de tolerâncias, que incluem a alteração mínima nos valores das variáveis (*i.e.*, os parâmetros do modelo) e as mudanças mínimas no valor da função objetivo $f(x)$, além do número de iterações no processo de otimização. Para este problema foi definido um valor máximo de 5 mil iterações e de 100 mil avaliações da função objetivo, com limites nas mudanças do valor da função objetivo e dos parâmetros igual a 1×10^{-6} .

Uma boa estimativa inicial dos parâmetros foi obtida a partir dos coeficientes angulares e lineares das equações das retas calculados por meio da correlação linear entre o logaritmo natural das constantes cinéticas com o inverso da temperatura.

4.1.5.2 Avaliação da qualidade do modelo

Valor da função objetivo (Distribuição Chi-quadrado (χ^2))

Para um problema cujo o objetivo é minimizar a função dos mínimos quadrados ponderados, uma das formas de avaliar a qualidade do modelo é pela distribuição Chi-quadrado (χ^2) [110].

A variável normalizada χ^2 está distribuída na forma da Equação 4.20,

$$p(\chi^2) = Chi(\chi^2; \nu) = \frac{\chi^{2(\frac{\nu-2}{2})} e^{(-\chi^2/2)}}{2^{(\nu/2)} \Gamma(\frac{\nu}{2})} \quad (4.20)$$

sendo Γ a função gama e ν o número de graus de liberdade, dado pela Equação 4.21,

$$\nu = NE \times NY - NP \quad (4.21)$$

em que NE é o número de experimentos, NY é o número de variáveis dependentes e NP é o número de parâmetros estimados.

Desta forma, conhecido o número de graus de liberdade, e com 95% de confiança, o objetivo é obter os valores de χ^2_{min} e χ^2_{max} tais que:

$$P_{AC}(\chi^2_{min}; \nu) = 0,025 \quad (4.22a)$$

$$P_{AC}(\chi^2_{max}; \nu) = 0,975 \quad (4.22b)$$

Esses valores podem ser obtidos a partir da resolução da Equação 4.23, que é a integração da Equação 4.20, bem como por meio de tabelas, e/ou utilizando o comando *chi2inv* no MATLAB[®], como procedido no presente trabalho.

$$P_{AC}(\chi^2_*) = \int_0^{\chi^2_*} \wp(\chi^2) d\chi^2 = \int_0^{\chi^2_*} \frac{\chi^{2(\frac{\nu-2}{2})} e^{(-\chi^2/2)}}{2^{(\nu/2)} \Gamma(\frac{\nu}{2})} d\chi^2 \quad (4.23)$$

Assim, a qualidade do modelo é averiguada, admitindo que os experimentos seguem uma distribuição normal e que todas as medidas de fato representam o mesmo fenômeno, se o valor da função objetivo no ponto de mínimo obedecer a seguinte relação [110]:

$$\chi^2_{min} < F_{obj} < \chi^2_{max} \quad (4.24)$$

Coefficiente de correlação (R)

O coeficiente de correlação (R) é uma medida de ajuste entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo, que indica o quanto o modelo consegue representar os dados experimentais [110], calculado conforme a Equação 4.25,

$$R = \frac{\sum_i^{NY} \sum_n^{NE} (y_{i,n}^e - \bar{y}^e) (y_{i,n}^m - \bar{y}^m)}{\sqrt{\left[\sum_i^{NY} \sum_n^{NE} (y_{i,n}^e - \bar{y}^e)^2 \right] \left[\sum_i^{NY} \sum_n^{NE} (y_{i,n}^m - \bar{y}^m)^2 \right]}} \quad (4.25)$$

sendo que \bar{y}^e é a média de todos os valores de y medidos experimentalmente e \bar{y}^m é a média de todos os valores de y preditos pelo modelo. Quanto mais próximo de 1 for o valor de R , mais explicativo é o modelo, e melhor ele se ajusta aos dados experimentais.

Comparação das variâncias (Distribuição F de Fisher)

A variância de predição pode ser comparada a variância experimental com o auxílio do teste F. Se as duas variâncias não forem estatisticamente semelhantes, o modelo não deve ser considerado bom, e a hipótese do modelo perfeito deve ser descartada [110].

A variável normalizada F está distribuída conforme a função densidade de probabilidades presente na Equação 4.26 [110].

$$f(F) = f(F; \nu_1, \nu_2) = \frac{\Gamma\left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\nu_1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\nu_2}{2}\right)} \nu_1^{\left(\frac{\nu_1}{2}\right)} \nu_2^{\left(\frac{\nu_2}{2}\right)} \frac{F^{\left(\frac{\nu_1}{2}-1\right)}}{(\nu_1 F + \nu_2)^{\left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{2}\right)}} \quad (4.26)$$

A distribuição F de Fisher depende dos parâmetros ν_1 e ν_2 , que representam o tamanho dos conjuntos amostrais analisados. Quanto maiores esses conjuntos forem, mais as variâncias amostrais tendem a se aproximar das variâncias reais [110].

Desta forma, arbitrado um nível de confiança de 95%, para os respectivos graus de liberdade, deseja-se obter os valores de F_{min} e F_{max} tais que:

$$P_{AC}(F_{min}; \nu_1, \nu_2) = 0,025 \quad (4.27a)$$

$$P_{AC}(F_{max}; \nu_1, \nu_2) = 0,975 \quad (4.27b)$$

Esses valores podem ser obtidos a partir da resolução da Equação 4.28, bem como por meio do comando *finv* no MATLAB[®], como foi realizado no presente trabalho.

$$\begin{aligned} P_{AC}(F^*) &= \int_0^{F^*} f(F) dF \\ &= \int_0^{F^*} \frac{\Gamma\left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\nu_1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\nu_2}{2}\right)} \nu_1^{\left(\frac{\nu_1}{2}\right)} \nu_2^{\left(\frac{\nu_2}{2}\right)} \frac{F^{\left(\frac{\nu_1}{2}-1\right)}}{(\nu_1 F + \nu_2)^{\left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{2}\right)}} dF \end{aligned} \quad (4.28)$$

Definiu-se a variável F_0 como a razão entre a soma do quadrado dos resíduos de predição (σ_ϵ^2) ponderada pelo número de graus de liberdade e a variância média do conjunto de dados experimentais (s_y^2), como mostrado na Equação 4.29 [138].

$$F_0 = \frac{\sigma_\epsilon^2}{s_y^2} = \frac{\frac{1}{\nu} \sum_n^{NE} \sum_i^{NY} \epsilon_{i,n}^2}{\frac{1}{NY} \sum_i^{NY} s_{y_i}^2} \quad (4.29)$$

Os resíduos de predição (ϵ) foram calculados utilizando-se a Equação 4.30.

$$\epsilon_{i,n} = y_{i,n}^e - y_{i,n}^m \quad (4.30)$$

Desta forma, a hipótese do modelo perfeito só pode ser considerada adequada se a razão entre as variâncias do modelo e dos experimentos atender à seguinte relação:

$$F_{min;v_1,v_2} < F_0 < F_{max;v_1,v_2} \quad (4.31)$$

Intervalo de confiança de predição

Para avaliar a qualidade das predições feitas com o modelo proposto, é necessário calcular como os erros paramétricos se propagam através do modelo e se tornam erros de predição [110]. Os erros de predição podem ser calculados a partir da matriz de covariância de predição ($\hat{\mathbf{V}}_y$), que pode ser obtida utilizando-se a Equação 4.32 [110].

$$\hat{\mathbf{V}}_y = \mathbf{B}\mathbf{V}_\alpha\mathbf{B}^T + \mathbf{V}_y \quad (4.32)$$

O cálculo do intervalo de confiança de predição inclui um termo relativo aos erros futuros (na forma da matriz de correlação paramétrica (\mathbf{V}_α) e da matriz de sensibilidade (\mathbf{B})), e um termo relativo aos erros cometidos no passado (na forma da matriz de covariância experimental (\mathbf{V}_y)), mostrando assim que os erros cometidos no passado propagam-se indefinidamente para o futuro [110].

A matriz de sensibilidade do modelo em relação aos parâmetros (\mathbf{B}) nada mais é do que a matriz de derivadas parciais das equações que compõe o modelo (\mathbf{y}^m) em relação ao vetor de parâmetros (α), como mostrado na Equação 4.33 [110], e foi avaliada em cada condição experimental com os valores ótimos dos parâmetros, de modo que sua dimensão seja $(NY \times NE) \times (NP)$.

$$\mathbf{B} = \left[\frac{\partial \mathbf{y}^m}{\partial \alpha} \right] = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_1^m}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial y_1^m}{\partial \alpha_2} & \cdots & \frac{\partial y_1^m}{\partial \alpha_{NP}} \\ \frac{\partial y_2^m}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial y_2^m}{\partial \alpha_2} & \cdots & \frac{\partial y_2^m}{\partial \alpha_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NY}^m}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial y_{NY}^m}{\partial \alpha_2} & \cdots & \frac{\partial y_{NY}^m}{\partial \alpha_{NP}} \end{bmatrix} \quad (4.33)$$

Já a matriz de covariância dos parâmetros (\mathbf{V}_α), pode ser calculada a partir da Equação 4.34, admitindo que a variável independente tem erros desprezíveis e que as medidas experimentais são independentes [110],

$$\mathbf{V}_\alpha = 2\mathbf{H}_\alpha^{-1} \quad (4.34)$$

sendo que \mathbf{H}_α é a matriz hessiana, que pode ser obtida ao calcular as derivadas segundas da

função objetivo em relação aos parâmetros. Neste trabalho a matriz hessiana foi calculada a partir da aproximação apresentada na Equação 4.35,

$$\mathbf{H}_\alpha = \frac{\partial^2 F_{obj}}{\partial \alpha \partial \alpha} \cong 2\mathbf{J}^T \mathbf{J} \quad (4.35)$$

em que \mathbf{J} é a matriz jacobiana, definida como a matriz de derivadas da função objetivo em relação aos parâmetros, que foi obtida diretamente pelo algoritmo.

A matriz de covariância experimental (\mathbf{V}_y) é uma matriz positiva definida, que contém as variâncias calculadas para cada variável em cada experimento, e que, se as variáveis flutuarem de forma independente umas das outras e o sistema for formado por variáveis independentes, tem a forma da Equação 4.36.

$$\mathbf{V}_y = \begin{bmatrix} \sigma_{A,1}^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sigma_{B,1}^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \sigma_{NY,NE}^2 \end{bmatrix} \quad (4.36)$$

A diagonal principal da matriz de covariância de predição contém a variância de predição ($\hat{\sigma}_{y_i}^2$) referente a cada condição experimental. Assim, o desvio padrão de predição ($\hat{\sigma}_{y_i}$) pode ser calculado a partir da variância de predição, conforme Equação 4.37.

$$\hat{\sigma}_{y_i} = \sqrt{\hat{\sigma}_{y_i}^2} \quad (4.37)$$

O intervalo de confiança de predição do modelo pode ser obtido com o auxílio da distribuição de probabilidades normal, parametrizada na forma da Equação 4.38,

$$\text{Normal}(u; 0, 1), u = \left(\frac{x - \mu_x}{\sigma_x} \right) \quad (4.38)$$

em que u representa a variável x normalizada. A variável u , com média nula ($\mu_x = 0$) e desvio padrão unitário ($\sigma_x = 1$) está normalmente distribuída na forma da Equação 4.39 [110].

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(u) = \text{Normal}(u; 0, 1) &= \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{u - \mu_x}{\sigma_x} \right)^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}} \end{aligned} \quad (4.39)$$

Considerando um nível de confiança de 95%, deseja-se obter o limite inferior e

superior de u (respectivamente u_{min} e u_{max}) tais que,

$$P_{AC}(u_{min}; 0, 1) = 0,025 \quad (4.40a)$$

$$P_{AC}(u_{max}; 0, 1) = 0,975 \quad (4.40b)$$

para os quais utilizou-se-se a função *norminv* no MATLAB[®]. Esses valores também podem ser obtidos ao realizar a integração da Equação 4.39, como mostrado na Equação 4.41:

$$P_{AC}(u^*) = \int_{-\infty}^{u^*} \phi(u) du = \int_{-\infty}^{u^*} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{(-\frac{u}{2})^2} du \quad (4.41)$$

Visto isso, o intervalo de confiança de predição do modelo pode ser determinado a partir da seguinte relação [110]:

$$\hat{y}_i^m - u\hat{\sigma}_{y_i} < y_i^m < \hat{y}_i^m + u\hat{\sigma}_{y_i} \quad (4.42)$$

Análise dos resíduos de predição (ε)

Os resíduos de predição foram calculados utilizando a Equação 4.30. Idealmente, esses resíduos devem possuir média zero e variância constante, devem estar normalmente distribuídos e não devem apresentar padrões geométricos característicos [139, 140].

Uma avaliação adicional do desempenho do modelo consiste em verificar se o intervalo para a média verdadeira dos resíduos (μ_ε) contém o valor zero [110]. Para realização de tal avaliação, utilizou-se o teste t de Student, tal qual foi descrito na Seção 3.1.6.

Admitindo-se um nível de confiança de 95%, deseja-se obter os valores de t_{min} e t_{max} tais que,

$$P_{AC}(t_{min}; v) = 0,025 \quad (4.43a)$$

$$P_{AC}(t_{max}; v) = 0,975 \quad (4.43b)$$

cujos valores foram obtidos utilizando-se o comando *tin*v no MATLAB[®].

O intervalo de confiança para a média verdadeira dos resíduos (μ_ε) foi então calculado utilizando a relação a seguir [110],

$$t_{v,min} < \frac{\bar{\varepsilon} - \mu_\varepsilon}{s_\varepsilon/\sqrt{NE}} < t_{v,max} \quad (4.44)$$

na qual \bar{e} é a média dos resíduos e s_e é o desvio padrão amostral dos resíduos.

Para verificação da suposição de que os erros estejam distribuídos de forma aproximadamente normal, deve-se analisar o histograma de frequência dos resíduos e/ou um gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Para construir um gráfico de probabilidade, os valores são ordenados em ordem crescente, e as observações ordenadas são plotadas em função de suas frequências cumulativas observadas. Já o histograma apresenta a frequência com que os dados aparecem em determinado intervalo [139, 141].

4.1.5.3 Avaliação dos parâmetros estimados

Como os dados experimentais possuem incerteza, os parâmetros estimados também são incertos até certo ponto e, a caracterização desta incerteza é fundamental para correta avaliação dos resultados [132].

A diagonal principal da matriz de covariância dos parâmetros (\mathbf{V}_α) contém as variâncias dos parâmetros (σ_α^2) e, conseqüentemente, o desvio padrão dos parâmetros (σ_α) pode ser obtido pela Equação 4.45:

$$\sigma_\alpha = \sqrt{\sigma_\alpha^2} \quad (4.45)$$

Com o auxílio da distribuição t, o desvio padrão do parâmetro pode ser somado ao valor do parâmetro para determinar o intervalo em que estão concentrados os valores mais prováveis, com um nível de 95% de confiança, conforme a seguinte relação [110],

$$\hat{\alpha} - t\sigma_\alpha < \alpha < \hat{\alpha} + t\sigma_\alpha \quad (4.46)$$

em que $\hat{\alpha}$ é o valor estimado do parâmetro m .

Determinou-se ainda a correlação paramétrica (ρ_{mn}) entre cada par de parâmetros por meio da Equação 4.47.

$$\rho_{mn} = \frac{\sigma_{mn}^2}{\sigma_m \sigma_n} \quad (4.47)$$

sendo σ_{mn}^2 a covariância entre os parâmetros m e n , e σ_m e σ_n são os desvios padrão dos parâmetros m e n , respectivamente.

Cada elemento da matriz de correlação mostra a correlação entre dois parâmetros como um valor entre -1 e 1. Idealmente, quanto mais próximo de zero for esta correlação, menor será a influência do valor de um parâmetro na estimação do outro parâmetro [110].

4.2 Resultados e discussão

4.2.1 Determinação da rota de reação

Ao considerar um grande número de reações químicas possíveis na rota de reação a partir da distribuição de produtos, sabe-se que nem todas elas realmente ocorrem na presença de um determinado catalisador ou naquelas condições de reação.

As constantes cinéticas para cada reação considerada na rota proposta (Figura 3.15, Seção 3.2.5) foram estimadas para as temperaturas avaliadas, em que foram obtidos um grande número de parâmetros não significativos, cujos valores eram muito próximos de zero ($<10^{-10}$), os desvios padrão eram maiores do que o valor do parâmetro, ou embora os parâmetros fossem estatisticamente significativos, os mesmos não seguiam a lei de Arrhenius, de modo que as constantes cinéticas não aumentaram com o aumento da temperatura. Todos esses fatores foram considerados indicativos de que essas reações não ocorreram nas condições estudadas e as mesmas foram removidas da rota de reação.

Esse procedimento foi realizado repetidas vezes, reduzindo-se gradativamente o número de reações e de parâmetros, até a obtenção de uma rota reacional explicativa para todos os intermediários observados, e de modo que todas as reações resultassem em constantes cinéticas estatisticamente significativas. O procedimento detalhado está apresentado no Apêndice F.

Feito isto, definiu-se que as reações químicas que compõe a rota de reação mais provável para a reação de HDO do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas condições estudadas foram 10, e são as presentes na Tabela 4.2 e na Figura 4.2.

Tabela 4.2: Reações químicas ocorridas em fase líquida na hidrodesoxigenação do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

#	Reação
R ₁	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$
R ₂	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$
R ₃	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$
R ₄	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} \longrightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{34} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
R ₅	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CHO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH}$
R ₆	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CHO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$
R ₇	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{36} + \text{H}_2\text{O}$
R ₈	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{38} + \text{H}_2\text{O}$
R ₉	$\text{C}_{18}\text{H}_{36} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{38}$
R ₁₀	$\text{C}_{17}\text{H}_{34} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{36}$

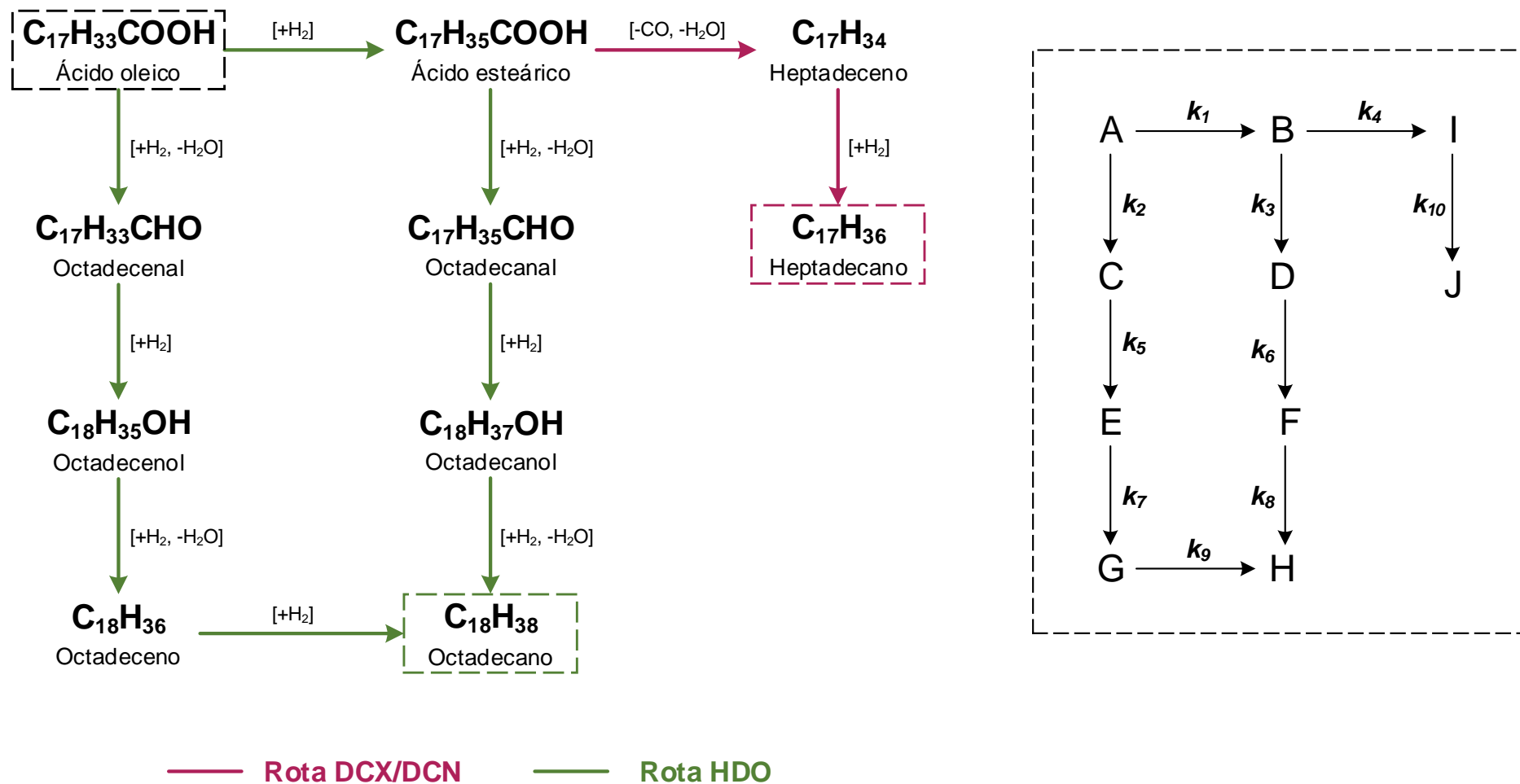


Figura 4.2: Rota de reação em fase líquida para HDO do ácido oleico empregando $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador.

De maneira geral, os resultados indicam, assim como em estudos anteriores sobre a desoxigenação de ácidos graxos catalisada por carbetos de metais de transição em atmosferas ricas em hidrogênio [10, 15, 16], que a rápida hidrodessoxigenação dos ácidos graxos em seus correspondentes aldeídos (octadecenal e octadecanal) ocorreu no estágio inicial da reação, seguida por posterior hidrogenação para os álcoois correspondentes (octadecenol e octadecanol), e a ligação C–O dos álcoois foi então submetida a outra hidrodessoxigenação para formar hidrocarbonetos.

Mais precisamente, a rota de reação prossegue a partir da hidrogenação e hidrodessoxigenação simultânea do ácido oleico para formar ácido esteárico e octadecenal, respectivamente, como intermediários primários. O octadecenal é reduzido a octadecenol, que é posteriormente hidrodessoxigenado a octadeceno, que em seguida é reduzido a octadecano. O ácido esteárico se decompõe por descarboxilação-desidratação para produzir um hidrocarboneto com um átomo de carbono a menos, o heptadeceno, que em seguida é hidrogenado a heptadecano (rota secundária). O ácido esteárico também reage simultaneamente por hidrodessoxigenação para formar o intermediário secundário, octadecanal. Este aldeído se converte em octadecanol por hidrogenação, e subsequentemente, o octadecanol produzido sofre hidrogenação e desidratação simultâneas para obter o produto final, octadecano, sem perda de átomos de carbono (rota principal).

Os resultados experimentais e os cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*) realizados por ROCHA *et al.* [123] na hidrodessoxigenação do ácido acrílico também empregando o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fundamentam a rota obtida neste trabalho. O ácido acrílico foi utilizado como molécula modelo de ácidos graxos por ser o mais simples dos ácidos orgânicos contendo uma ligação dupla. Os autores afirmaram que a desoxigenação do ácido carboxílico é termodinamicamente mais favorável do que a hidrogenação da ligação dupla que ocorre simultaneamente e, aldeídos e álcoois foram identificados como produtos intermediários da reação.

Além disso, os autores mostraram que, na presença do $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o ataque do hidrogênio aos grupos carboxila e hidroxila é favorecido em relação à adição de hidrogênio à ligação dupla C–C. Esta observação corrobora com o fato de a rota proposta acima como a mais provável não incluir a hidrogenação das ligações duplas do octadecenal e do octadecenol, e da redução do octadeceno ao octadecano aparentar não ser uma reação que ocorre rapidamente.

Em suma, os hidrocarbonetos foram produzidos a partir de duas diferentes rotas, nomeadamente descarboxilação-desidratação do ácido graxo e hidrogenação-desidratação de álcoois. A hidrodessoxigenação direta do ácido oleico a hidrocarbonetos C_{18} não foi observada, e sua ocorrência não é comumente viável [93], mas não pode ser completamente descartada. Já foi relatado que a adsorção competitiva do reagente inibe a rota de hidrodessoxigenação direta do ácido graxo para hidrocarbonetos C_{18} mais substancialmente

do que a rota de descarbonilação direta do ácido graxo para os hidrocarbonetos C_{17} [76].

A rota de descarbonilação direta (DCO) do ácido esteárico na presença de carbeto de metais de transição levando à formação do heptadeceno e sua subsequente redução a heptadecano já foi descrita anteriormente [7, 8, 24]. A formação de hidrocarbonetos C_{n-1} por descarbonilação de aldeídos também tem sido comumente relatada em reações de desoxigenação de ácidos graxos ao utilizar outros catalisadores [91, 99, 100], mas não foi observada ao empregar o carbeto de molibdênio.

Diante do exposto, a partir da rota de reação em fase líquida obtida, e considerando a cinética de pseudo-primeira ordem, a taxa de cada reação pode ser expressa pelas Equações 4.48-4.57.

$$r_1 = k_1 C_A \quad (4.48)$$

$$r_2 = k_2 C_A \quad (4.49)$$

$$r_3 = k_3 C_B \quad (4.50)$$

$$r_4 = k_4 C_B \quad (4.51)$$

$$r_5 = k_5 C_C \quad (4.52)$$

$$r_6 = k_6 C_D \quad (4.53)$$

$$r_7 = k_7 C_E \quad (4.54)$$

$$r_8 = k_8 C_F \quad (4.55)$$

$$r_9 = k_9 C_G \quad (4.56)$$

$$r_{10} = k_{10} C_I \quad (4.57)$$

Os balanços molares para as espécies que compõe o sistema podem então ser representados pelas Equações 4.58-4.67.

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -r_1 - r_2 \quad (4.58)$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = r_1 - r_3 - r_4 \quad (4.59)$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = r_2 - r_5 \quad (4.60)$$

$$\frac{dC_D}{d\tau} = r_3 - r_6 \quad (4.61)$$

$$\frac{dC_E}{d\tau} = r_5 - r_7 \quad (4.62)$$

$$\frac{dC_F}{d\tau} = r_6 - r_8 \quad (4.63)$$

$$\frac{dC_G}{d\tau} = r_7 - r_9 \quad (4.64)$$

$$\frac{dC_H}{d\tau} = r_8 + r_9 \quad (4.65)$$

$$\frac{dC_I}{d\tau} = r_4 - r_{10} \quad (4.66)$$

$$\frac{dC_J}{d\tau} = r_{10} \quad (4.67)$$

4.2.2 Avaliação do modelo

O coeficiente de correlação (R) obtido entre as concentrações medidas experimentalmente e as concentrações previstas pelo modelo foi igual a 0,9977. O valor é muito próximo ao valor de correlação máxima, que é 1. Usualmente, $R > 0,9$ indica que o modelo pode ser considerado satisfatório. Entretanto, o coeficiente de correlação não leva em conta as incertezas experimentais, somente indica se existe uma tendência de variação linear entre os dois conjuntos, *i.e.*, se um aumento das concentrações experimentais foi acompanhado por um aumento aproximadamente linear e proporcional nas concentrações previstas e, por este motivo, não é um critério de avaliação suficiente para inferir sobre a qualidade do modelo.

Para 230 graus de liberdade (25 experimentos, 10 variáveis dependentes medidas e 20 parâmetros estimados), com 95% de confiança, o intervalo ideal para o valor da função objetivo segundo a distribuição Chi-quadrado (χ^2) é o seguinte:

$$\chi_{230;2,5\%}^2 = 189,89 < F_{obj} < \chi_{230;97,5\%}^2 = 273,90 \quad (4.68)$$

O valor da função objetivo minimizada encontrado ao final do procedimento de estimação dos parâmetros foi igual a $1,36 \times 10^4$, que está acima do limite máximo do intervalo, sendo uma das seguintes a causa mais provável [110]:

- (i) O modelo não é capaz de explicar os erros experimentais, porque os erros de predição são significativamente maiores, devendo ser feito o aperfeiçoamento do modelo.
- (ii) Os erros experimentais estão subestimados, e a precisão das medidas feitas deve ser reavaliada.

As variâncias experimentais devem ser bem conhecidas para a correta análise do modelo, caso contrário, a função objetivo não pode ser interpretada como uma variável com distribuição chi-quadrado χ^2 [110].

Neste caso, como o erro de experimentação foi medido apenas no ponto central e foi adotada a hipótese da variância homocedástica, a subestimação dos erros experimentais é a causa mais provável da inadequação do valor da função objetivo no intervalo ideal e é presumível que a hipótese da variância homocedástica está equivocada.

Uma das hipóteses fundamentais usadas para a formulação do procedimento de estimação de parâmetros a partir da função de máxima verossimilhança é a hipótese do modelo perfeito (*vide* Apêndice E). A adequação dessa hipótese pode ser averiguada realizando a comparação dos erros de modelagem obtidos com os desvios experimentais medidos. Se esses erros forem comparáveis, a hipótese do modelo perfeito pode ser considerada válida; caso contrário, o modelo deve ser revisto [103, 110].

Para 230 graus de liberdade no numerador e 49 graus de liberdade no denominador, com 95% de confiança, o teste F diz que:

$$F_{2,5\%;230,49} = 0,35 < F_0 < F_{97,5\%;230,49} = 1,60 \quad (4.69)$$

Comparando-se a variância de predição resultante do procedimento de estimação dos parâmetros ($\sigma_e^2 = 4,11 \times 10^{-5}$) com a variância experimental ($s_y^2 = 1,11 \times 10^{-4}$), obteve-se o valor de $F_0 = 0,37$, a partir do qual pode-se afirmar que, como o valor de F_0 está contido no intervalo ideal, os erros de predição do modelo são estatisticamente semelhantes aos erros experimentais e, por esse critério de avaliação, o modelo pode ser considerado satisfatório, com incertezas de predição comparáveis às incertezas experimentais, na precisão experimental disponível.

Na Tabela 4.3 encontra-se um resumo dos critérios utilizados e descritos acima para a avaliação do modelo e os respectivos resultados obtidos.

Tabela 4.3: Resumo dos critérios de avaliação do modelo utilizados.

Função objetivo minimizada (F_{obj})	$1,36 \times 10^4$
Coefficiente de correlação (R)	0,9977
Graus de liberdade da estimação de parâmetros (ν_1)	230
Graus de liberdade dos experimentos (ν_2)	49
Nível de confiança	95%
Razão entre as variâncias (F_0)	0,37
Intervalo da distribuição Chi-quadrado	$189,89 < F_{obj} < 273,90$
Intervalo da distribuição F de Fisher	$0,35 < F_0 < 1,60$

O coeficiente de correlação indicou que o modelo se ajustou bem aos dados experimentais; o intervalo delimitado pela distribuição χ^2 não foi atendido; e a razão das

variâncias indicou que o modelo pode ser considerado satisfatório, com variâncias de predição e experimental estatisticamente semelhantes. No entanto, deve-se observar que a razão das variâncias encontra-se muito próxima do limite inferior calculado pela distribuição F de Fisher, o que também pode ser considerado um indicativo de que os erros experimentais estejam subestimados.

Em busca de compreender o valor elevado obtido para a função objetivo no ponto de mínimo e avaliar se realmente a hipótese da homocedasticidade foi a principal causa do modelo ter sido considerado inadequado de acordo com alguns dos critérios avaliados, o quadrado do resíduo ponderado pela variância (QRPV) foi avaliado em cada ponto experimental de duas formas diferentes. Na primeira, essa grandeza foi avaliada para cada ponto experimental mantendo-se a hipótese da homocedasticidade, *i.e.*, a variância das concentrações foi considerada a mesma para todas as condições estudadas; na segunda, a variância em cada ponto foi calculada a partir do erro relativo obtido para cada espécie no ponto central, o que significa dizer que a variância foi calculada para cada ponto como sendo um percentual das concentrações medidas, e que para as concentrações maiores o erro também foi maior, tornando dessa forma a variância heterocedástica. Todos esses valores calculados estão presentes no Apêndice G.

A partir dessas análises, observou-se que, com a hipótese da homocedasticidade, valores muito elevados para o QRPV concentraram-se principalmente nos experimentos realizados a 340 °C, para os quais obteve-se conversões mais altas, enquanto que, ao utilizar a hipótese da variância heterocedástica, não foram observados valores tão altos para o QRPV, e os valores mais elevados distribuíram-se de forma aproximadamente aleatória pelos diversos experimentos. Essa análise corrobora tanto para considerar que os erros estejam subestimados para essas concentrações mais altas, e para alguns outros pontos, quanto para afirmar que a capacidade de predição do modelo de lei de potências foi limitada para essa condição experimental, o que está de acordo com o esperado, sabendo que a estrutura desse modelo limita-se a ajustar bem a cinética da maioria das reações em uma faixa limitada de condições experimentais.

É importante lembrar que, os cálculos estatísticos dependem da adoção de hipóteses sobre o conjunto de dados e, se essas suposições não forem verdadeiras, as análises baseadas unicamente em cálculos podem ser falhas [140, 142]. Por este motivo, as análises gráficas de comparação entre os dados medidos e preditos, bem como a análise cuidadosa dos resíduos de predição, são essenciais para a percepção das características gerais dos dados e se podem haver equívocos nas hipóteses adotadas.

Na Figura 4.3 apresentam-se os dados medidos experimentalmente com os respectivos desvios padrão, bem como os dados preditos pelo modelo com os respectivos intervalos de confiança de predição, sendo estes dados referentes à influência do tempo de contato na conversão do ácido oleico para as diferentes temperaturas estudadas.

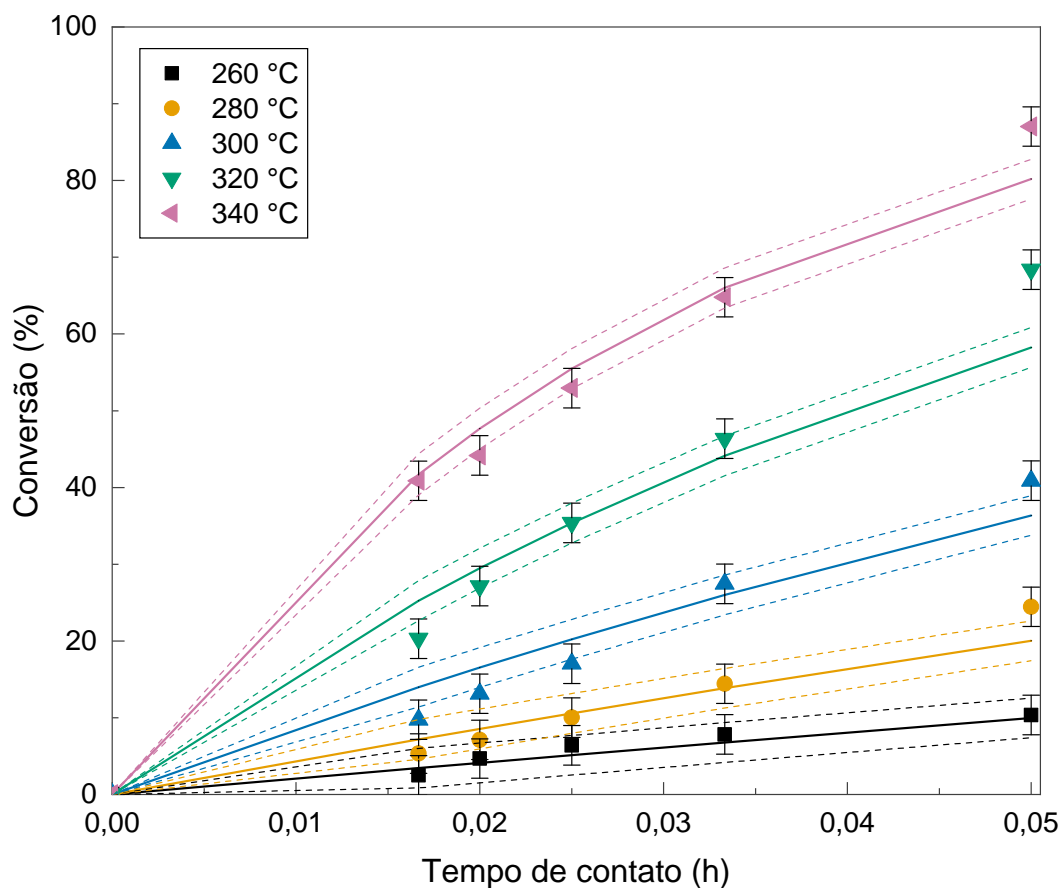


Figura 4.3: Comparação dos resultados experimentais e dos resultados preditos pelo modelo para a conversão do ácido oleico em função do tempo de contato em diferentes temperaturas de reação ($P_{H_2} = 30$ bar; Os símbolos representam os experimentos, a linha contínua representa a previsão do modelo e as linhas tracejadas representam o intervalo de confiança de previsão do modelo).

Para a determinação do intervalo de confiança de previsão, a variável normalizada u , com média nula ($\mu_x = 0$) e desvio padrão unitário ($\sigma_x = 1$) tem o valor de 1,96 para um nível de 95% de confiança, sendo que a distribuição normal é uma distribuição simétrica.

Considerando o erro experimental e o intervalo de confiança de previsão do modelo, visualmente pode-se afirmar que o modelo previu bem a cinética da reação em uma ampla faixa de conversões e em diferentes condições de operação (5 diferentes temperaturas e outros 5 tempos de contato), de modo que o modelo representou adequadamente a influência do tempo de contato na conversão do ácido oleico em diferentes temperaturas, com um coeficiente de correlação igual a 0,9945, sendo que os maiores desvios foram observados para as conversões mais altas, o que também evidencia a proposição de que o modelo foi menos preciso para essas condições de maiores conversões.

Na Figura 4.4 encontram-se ilustrados os valores de conversão medidos experimentalmente *versus* os valores preditos pelo modelo. A comparação visual entre esses valores é bastante conveniente, pois permite a obtenção de informações valiosas a res-

peito da qualidade do modelo e da estimação dos parâmetros realizada. A reta diagonal é a reta de referência ($x = y$), que representa o caso ideal de o modelo representar completamente o fenômeno observado. As barras horizontais caracterizam os erros das medidas experimentais.

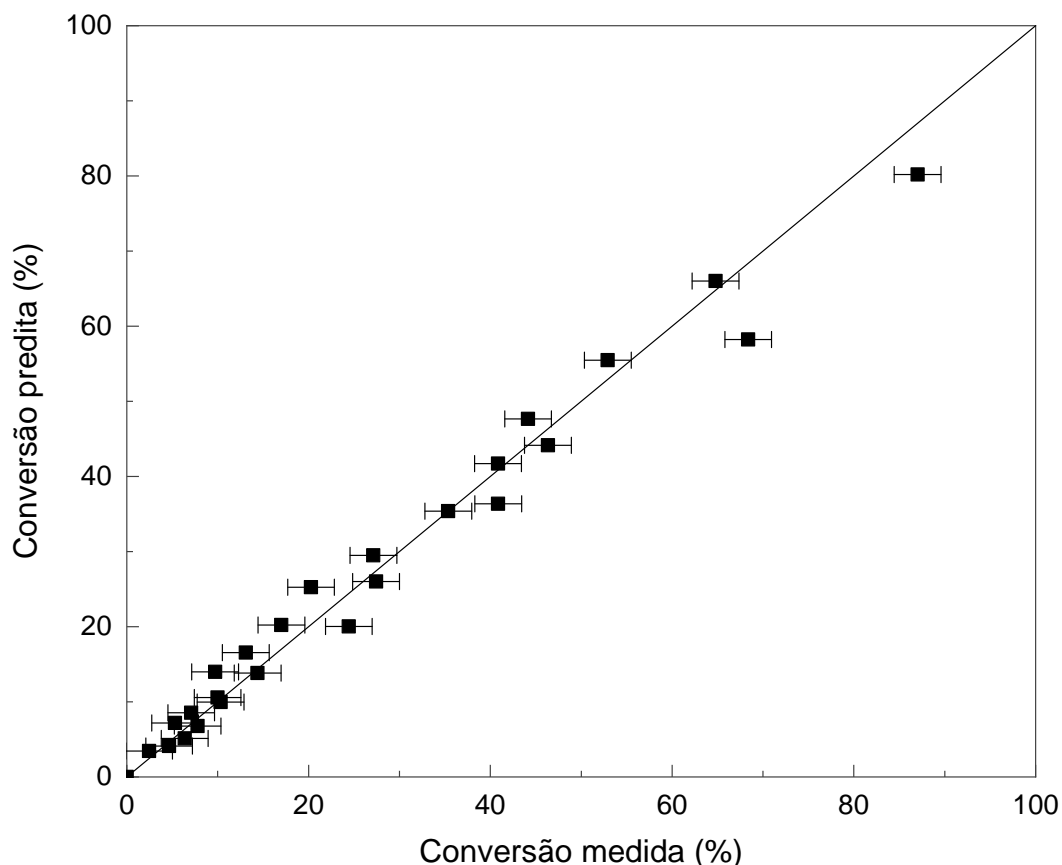


Figura 4.4: Valores medidos *versus* preditos para a conversão do ácido oleico.

Como pode ser observado, os pontos flutuaram aleatoriamente em torno da reta diagonal e, confirma-se que houve uma grande concordância entre os valores de conversão do ácido oleico preditos e os experimentais, principalmente se considerado o erro experimental.

Na Figura 4.5 apresenta-se a variação das concentrações molares medidas e preditas de cada espécie em função da variação do tempo de contato para diferentes temperaturas, e os respectivos desvios padrão experimentais e intervalos de confiança de predição.

Observa-se que, o modelo não só previu bem a influência do tempo de contato na conversão, mas também previu razoavelmente bem como as concentrações de cada componente variam com a variação do tempo de contato nas diferentes temperatura.

Na Figura 4.6 encontram-se ilustrados os valores das concentrações molares de cada espécie medidos experimentalmente *versus* os valores preditos pelo modelo.

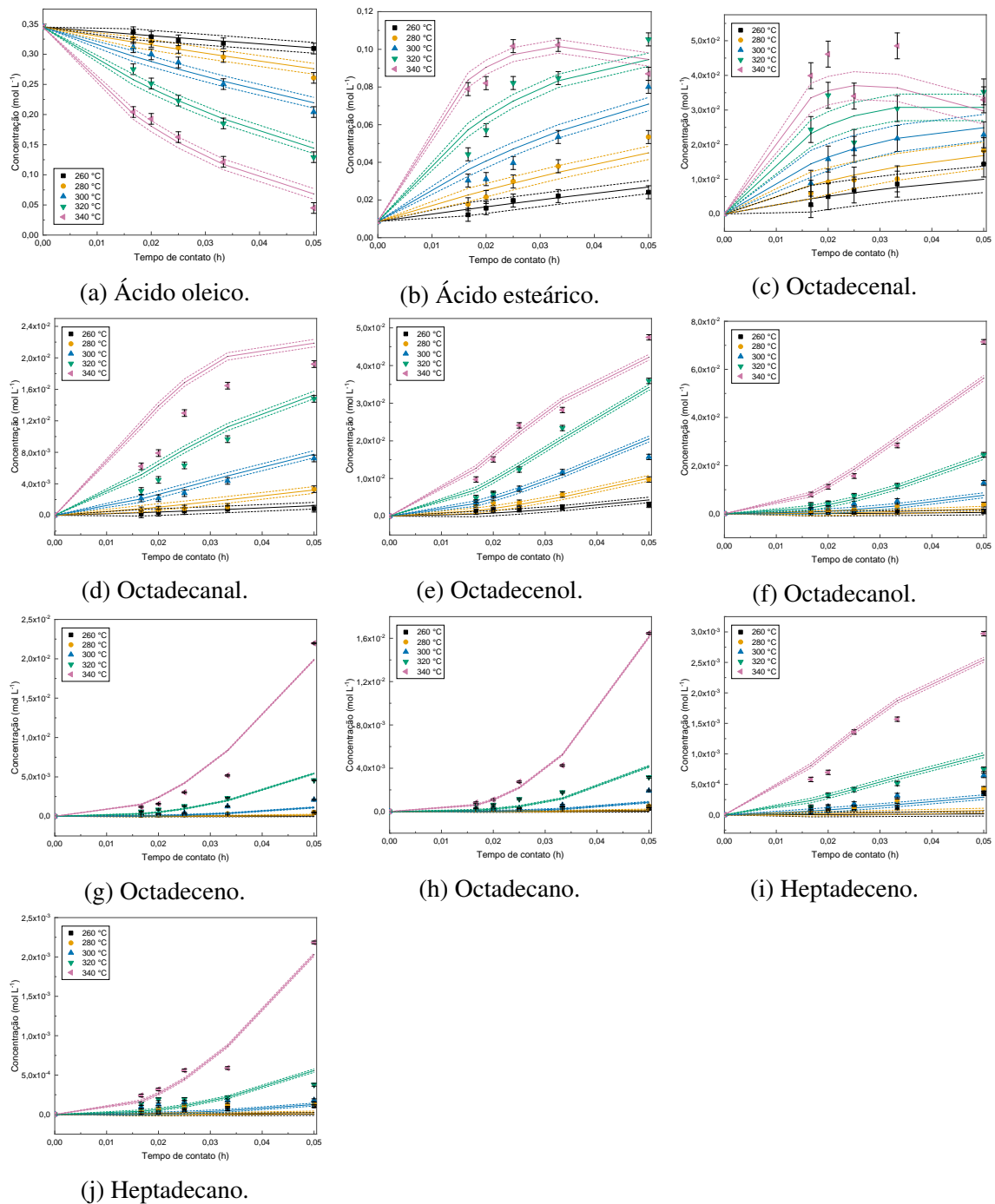


Figura 4.5: Comparação dos resultados experimentais e dos resultados preditos pelo modelo para a concentração molar das espécies em função do tempo de contato em diferentes temperaturas de reação ($P_{H_2} = 30$ bar; Os símbolos representam os experimentos, as linhas contínuas representam o modelo e as linhas tracejadas representam os intervalos de confiança de previsão do modelo).

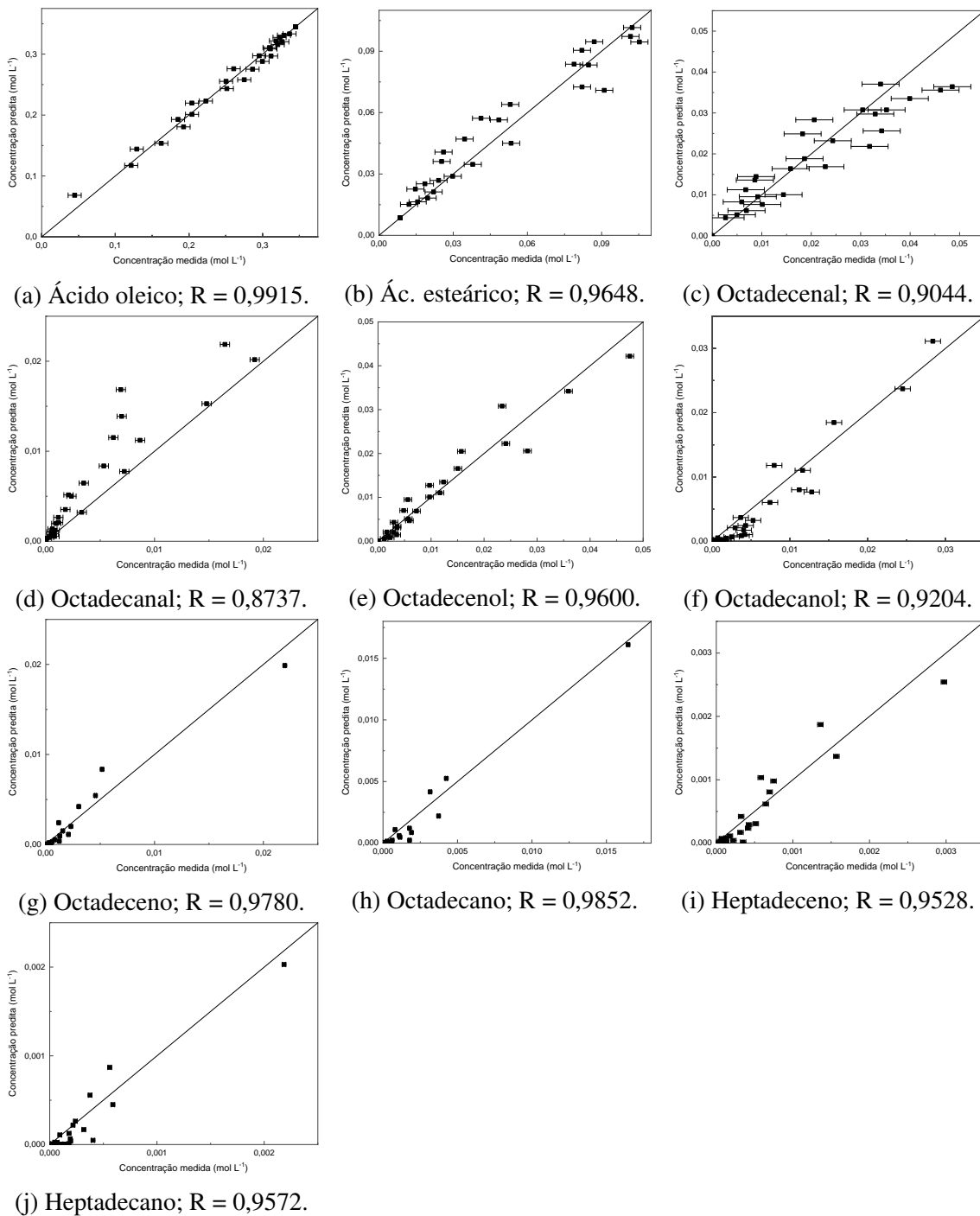


Figura 4.6: Valores medidos *versus* preditos para a concentração molar de cada espécie.

Pode-se notar que para as concentrações das espécies intermediárias a concordância não foi tão boa quanto para a conversão, mas de maneira geral pode ser considerada satisfatória. Os coeficientes de correlação foram calculados para cada espécie individualmente, conforme apresentado nas legendas, e estão na faixa entre 0,87 e 0,99, indicando que há uma forte correlação linear entre o modelo e os dados e, que o modelo foi capaz de prever com razoável acurácia a tendência da cinética da reação de hidroxidação do ácido oleico e as concentrações das espécies intermediárias.

A maior dispersão observada entre os valores medidos e preditos foram para os aldeídos, octadecenal e octadecanal. Para o octadecanal, a maioria dos valores preditos foram, embora próximos, maiores do que os observados, e para o octadecenal, apesar da dispersão, se considerado o erro experimental, os valores preditos e observados são comparáveis quase que em sua totalidade.

No geral, as concentrações flutuaram aleatoriamente em torno da reta diagonal, embora atenção deve ser dada aos resultados referentes aos hidrocarbonetos heptadeceno e heptadecano, que para os valores muito pequenos de concentração medida ($\sim 10^{-6}$) obtiveram-se concentrações preditas ainda menores ($\sim 10^{-8}$). Neste caso, o desvio pode ser atribuído, principalmente, à técnica de quantificação utilizada, de modo que, como a concentração dessas espécies foi muito pequena em toda a faixa experimental avaliada, a sensibilidade do equipamento é reduzida e o erro experimental é maior, embora o erro medido no ponto central, em que as concentrações dessas espécies já foram um pouco maiores, não tenha sido tão grande assim. Em outras palavras, é muito provável que o erro experimental esteja mal caracterizado para as concentrações muito pequenas.

A seguir apresenta-se como os resíduos de predição (valores medidos subtraídos dos valores preditos pelo modelo) variaram com o tempo de contato (Figura 4.7a) e com as concentrações preditas (Figura 4.7b).

Comumente, analisa-se o comportamento dos resíduos em relação à variável independente medida ou predita. Todavia, a análise em relação à variável dependente permite a observação de tendências que muitas vezes não podem ser vistas quando analisam-se apenas os padrões referentes à variável independente. Desta forma, o exame cuidadoso do comportamento dos resíduos permite inferir sobre a adequação do modelo, a existência de padrões e tendências, bem como permite a melhor compreensão dos erros de medição.

Em relação ao comportamento dos resíduos de predição em função da variável dependente, que é o tempo de contato, pode-se notar que para os tempos de contato entre 0,017–0,033 h, a variância dos resíduos foi aproximadamente constante ($\sim 2 \times 10^{-5}$), como deve ser idealmente, mas para o tempo de contato igual a 0,05 h a variância aumentou consideravelmente ($\sim 1 \times 10^{-4}$), indicando que houve uma mudança na variabilidade dos resíduos especificamente para essa condição experimental. Algumas possíveis causas são:

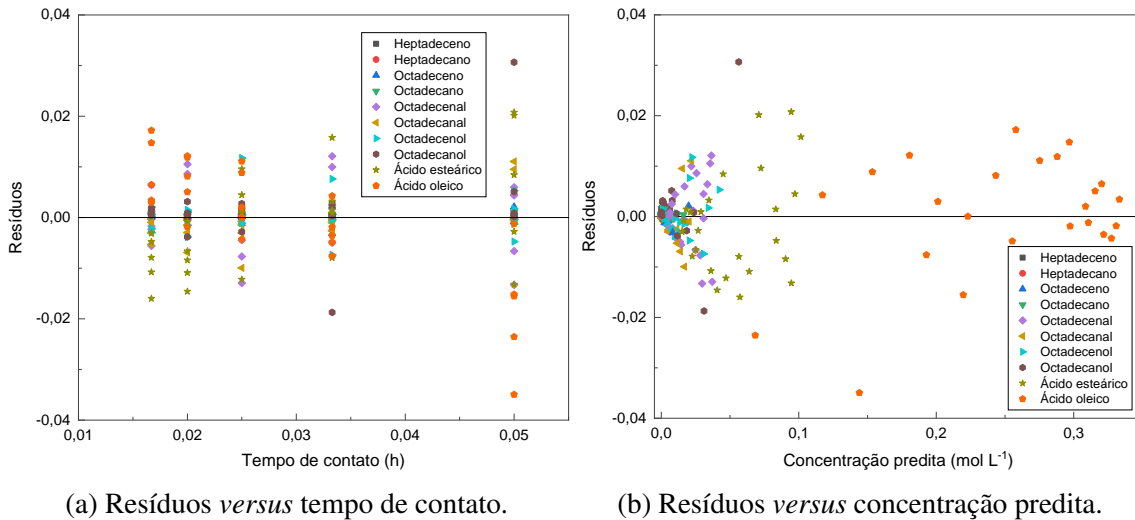


Figura 4.7: Resíduos de predição em função da variável independente e da variável dependente ajustada.

- (i) A existência de *outliers*.
- (ii) Os erros estão subestimados para o maior tempo de contato.
- (iii) O modelo teve sua capacidade de predição reduzida à medida que o tempo de contato aumentou.

Quando o valor absoluto de um resíduo é de 3 a 4 vezes maior do que o desvio padrão do conjunto de dados, é muito provável que este ponto caracterize um *outlier*, ou seja, uma observação que não é típica dos resultados [140, 141]. No entanto, análises mais aprofundadas dos dados experimentais e a realização de novos experimentos seriam necessários para a correta identificação de *outliers* e para maior compreensão da causa do aumento da variância observado.

Os valores referentes ao quadrado do resíduo ponderado apresentados no Apêndice G também permitem avaliar que grande parte dos maiores valores obtidos se referem ao maior tempo de contato, de 0,05 h, e que o mesmo não acontece quando a variância é suposta heterocedástica, de modo que a hipótese dos erros estarem subestimados se reforça.

Na análise dos resíduos em função da variável dependente, idealmente, os resíduos não devem ter uma assinatura característica que persista, ou seja, não devem ter um padrão geométrico, variando de forma aproximadamente aleatória e constante em torno do valor zero [102, 139, 143].

Apesar de a variação não ter sido exatamente constante, os resíduos de fato apareceram flutuar aleatoriamente em torno do valor zero e, não possuem um padrão repetitivo óbvio, não apresentando tendência crescente ou decrescente com o aumento da variável independente, permitindo supor que a acurácia da estimativa dos parâmetros não foi afetada

pela existência de algum erro sistemático no modelo.

Adicionalmente, os resíduos devem ser independentes, e normalmente distribuídos, com média zero [140, 144]. A média amostral do conjunto foi igual a $\sim 2,58 \times 10^{-6}$, mas deve-se analisar se o intervalo de confiança para a média verdadeira dos resíduos inclui o valor zero. Com o auxílio da distribuição t de Student e com 95% de confiança, o intervalo de confiança para a média verdadeira dos resíduos foi o seguinte:

$$-0,0024 < \mu_{\varepsilon} < 0,0024 \quad (4.70)$$

Como o intervalo para a média verdadeira dos resíduos inclui o valor zero, a média pode ser considerada significativamente equivalente a zero.

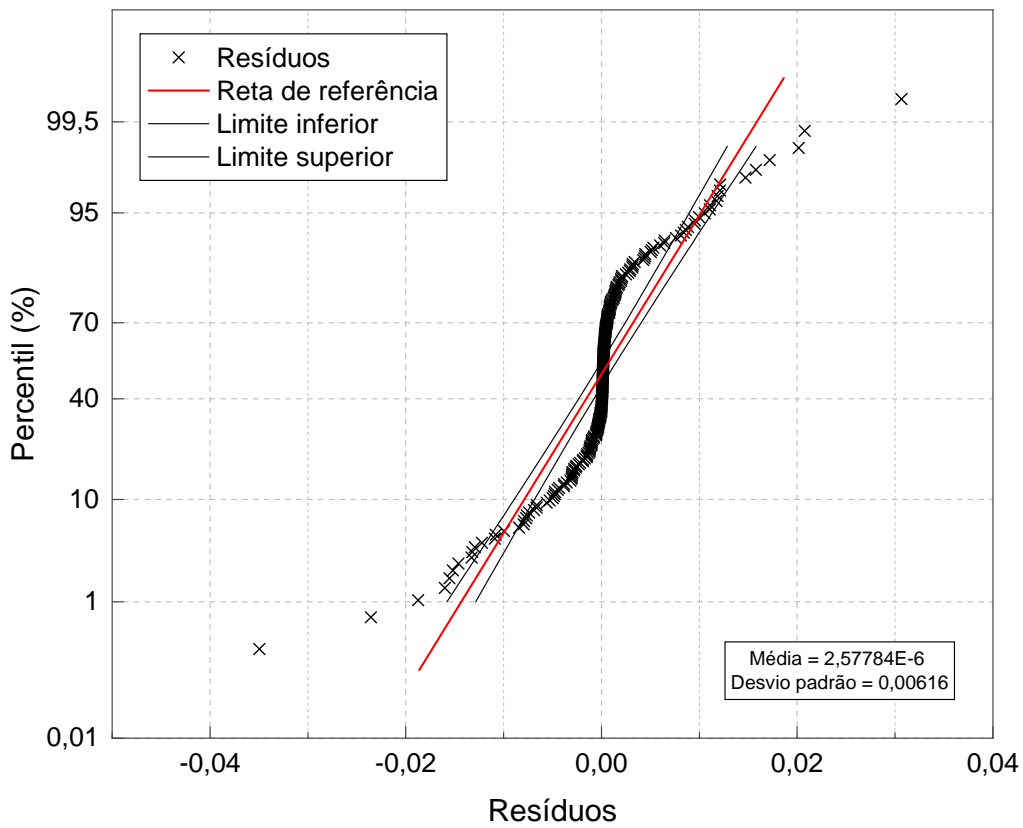
A normalidade dos resíduos pode ser averiguada comparando-se as frequências acumuladas dos resíduos padronizados com as porcentagens esperadas para uma distribuição normal, bem como pelo seu histograma. O gráfico de probabilidade normal dos resíduos é útil na identificação de distribuições que sejam simétricas mas que têm extremidades mais “pesadas” ou “leves” do que a normal [141].

Na Figura 4.8a apresenta-se o gráfico de probabilidade normal dos resíduos e na Figura 4.8b pode-se analisar a sua distribuição de frequências.

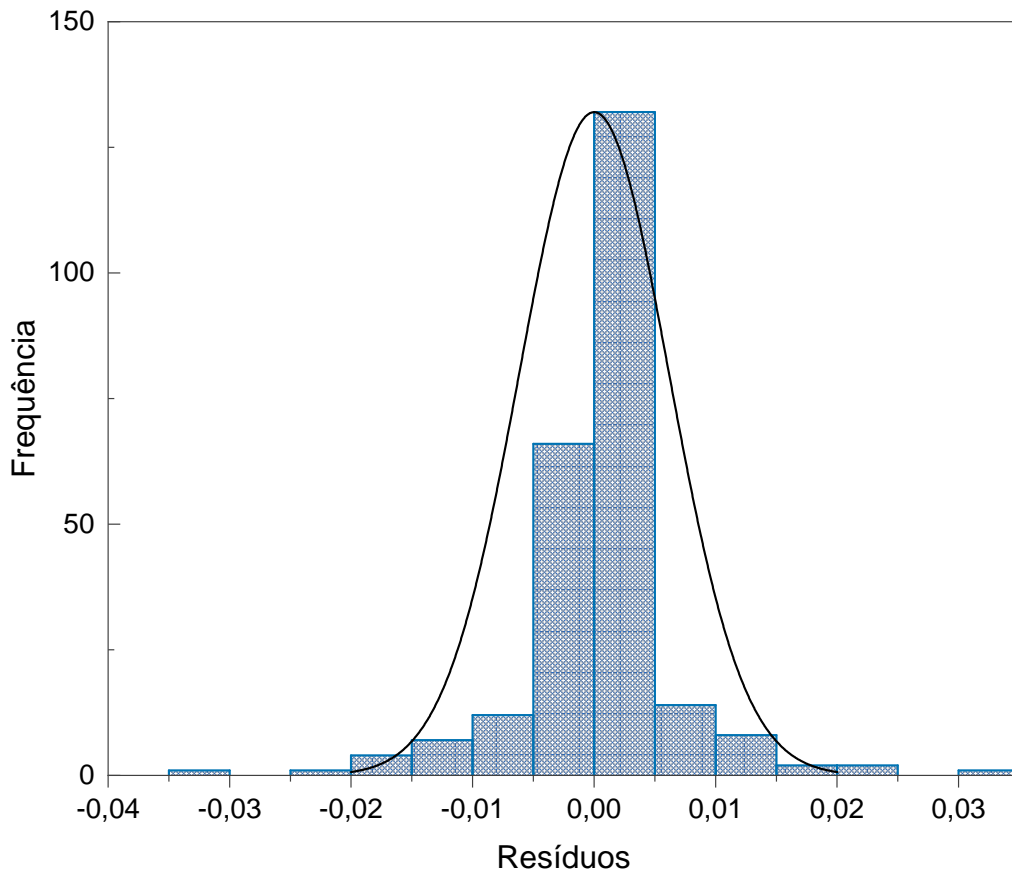
Pelo gráfico de probabilidade normal, pode-se observar que as extremidades da distribuição foram mais “pesadas” do que a normal, *i.e.*, as menores e as maiores observações não são tão extremas como seria esperado em uma amostra normalmente distribuída, de modo que obteve-se um gráfico de probabilidade normal em forma de S, com as observações do lado esquerdo acima da reta e as observações do lado direito abaixo da reta.

Esse comportamento indica que os maiores valores do conjunto são maiores do que os esperados, e os menores valores são menores do que os esperados em uma distribuição normal, o que é um indicativo da não-normalidade dos resíduos, de maneira que os resíduos não podem ser considerados ruído puro (aleatórios).

Ao observar o histograma, nota-se que a distribuição não é tão diferente do esperado para uma distribuição normal, estando a maioria dos valores centralizados nas proximidades de zero (no intervalo entre -0,005 e 0,005), e os valores consideravelmente distantes de zero foram pouco frequentes. Todavia, nota-se que o lado direito (positivo) do histograma contém frequência notavelmente maior, fazendo com que a média do conjunto seja positiva e diferente de zero, e indicando que o modelo previu valores menores do que os medidos com mais frequência do que o oposto.



(a) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.



(b) Distribuição de frequências dos resíduos.

Figura 4.8: Análise da normalidade da distribuição dos resíduos.

Grupos de resíduos de diferentes partes dos dados podem ser usados para indicar diferenças na variabilidade da resposta nessas partes [139]. Embora tenha sido mostrado que a média verdadeira dos resíduos pode ser considerada estatisticamente equivalente a zero, ao analisar as médias dos resíduos de cada espécie separadamente, observou-se que as médias que mais se afastaram de zero foram do ácido esteárico (-0,0011) e do octadecanol (0,0012), o que mostra que essas foram as espécies para as quais o modelo foi menos representativo, ou para as quais as medidas experimentais tiveram menor precisão.

Em suma, se os experimentos foram bem feitos e a distribuição dos resíduos foi diferente do esperado em condições ideais, ou seja, não seguiram uma distribuição normal, uma ou várias causas podem ser atribuídas, mas no geral pode-se considerar que alguma das hipóteses impostas para a derivação do modelo não foi satisfeita [139, 144]. Isto implica na existência de um erro sistemático, de modo que o modelo não explica todas as tendências do conjunto de dados de forma correta e, que a quantidade de erros no modelo não é consistente em toda a gama de dados observados. Dessa forma, o modelo não pode ser considerado perfeito.

A formulação implícita acerca da estimação de parâmetros baseada na máxima verossimilhança tem como algumas das principais hipóteses que os resíduos são normalmente distribuídos e que o modelo é perfeito (*vide* Apêndice E). Contudo, a não-normalidade dos resíduos não compromete o procedimento de estimativa dos parâmetros se o conjunto de dados for suficientemente grande. O teorema do limite central assegura que, independente da forma da distribuição, se tomadas amostras aleatórias grandes o suficiente (geralmente maiores do que 30, mas depende da forma da distribuição) da população, a distribuição das médias amostrais será aproximadamente distribuída normalmente. Esse teorema permite a aplicação de hipóteses válidas para populações normalmente distribuídas a grandes conjuntos que não são normalmente distribuídos, permitindo assim considerar que a estimação dos parâmetros não tenha sido afetada [140, 145, 146].

Resumidamente, as ferramentas estatísticas utilizadas para verificar a adequação e a qualidade do modelo proposto permitem inferir que há um problema na medição dos erros experimentais, que provavelmente estão subestimados em diversas condições, por terem sido considerados constantes em toda a região de experimentação, e a análise dos resíduos indicou que o modelo deve ser aprimorado, o que está dentro do esperado, considerando que um modelo de lei de potências é limitado para descrever a cinética de reações heterogêneas e, essas reações idealmente devem ser descritas por modelos cinéticos baseados em mecanismos. Mas no geral, o modelo foi capaz de representar bem os dados experimentais.

Por conseguinte, fica claro que a correta caracterização dos erros experimentais é fundamental para a estimativa adequada dos parâmetros e para a interpretação dos resultados obtidos com a utilização do modelo, já que esse modelo e esses parâmetros,

fundamentados nos dados experimentais, podem vir a serem utilizados para estudos do processo a partir de simulação e para extrapolação para outras condições operacionais.

4.2.3 Parâmetros estimados

Na Tabela 4.4 estão presentes os parâmetros estimados para o modelo proposto, bem como os respectivos desvios padrão e intervalos de confiança de cada parâmetro.

Tabela 4.4: Parâmetros estimados para o modelo cinético proposto, com os respectivos desvios padrão e intervalos de confiança.

Parâmetro	Unidade	Valor estimado	LI*	LS*
$k_{0,1}$	h^{-1}	$(4,43 \pm 0,05) \times 10^9$	$4,32 \times 10^9$	$4,54 \times 10^9$
$k_{0,2}$	h^{-1}	$(1,92 \pm 0,04) \times 10^8$	$1,84 \times 10^8$	$2,01 \times 10^8$
$k_{0,3}$	h^{-1}	$(2,88 \pm 0,03) \times 10^8$	$2,82 \times 10^8$	$2,95 \times 10^8$
$k_{0,4}$	h^{-1}	$(1,34 \pm 0,02) \times 10^{11}$	$1,30 \times 10^{11}$	$1,38 \times 10^{11}$
$k_{0,5}$	h^{-1}	$(3,28 \pm 0,03) \times 10^4$	$3,23 \times 10^4$	$3,33 \times 10^4$
$k_{0,6}$	h^{-1}	$(5,45 \pm 0,09) \times 10^6$	$5,28 \times 10^6$	$5,62 \times 10^6$
$k_{0,7}$	h^{-1}	$(1,06 \pm 0,01) \times 10^{13}$	$1,05 \times 10^{13}$	$1,08 \times 10^{13}$
$k_{0,8}$	h^{-1}	$(6,19 \pm 0,06) \times 10^5$	$6,09 \times 10^5$	$6,29 \times 10^5$
$k_{0,9}$	h^{-1}	$(1,59 \pm 0,00) \times 10^{-5}$	$1,59 \times 10^{-5}$	$1,59 \times 10^{-5}$
$k_{0,10}$	h^{-1}	$(1,27 \pm 0,02) \times 10^4$	$1,23 \times 10^4$	$1,31 \times 10^4$
$E_{a,1}$	kJ mol^{-1}	$97,56 \pm 0,06$	97,45	97,66
$E_{a,2}$	kJ mol^{-1}	$85,13 \pm 0,10$	84,94	85,33
$E_{a,3}$	kJ mol^{-1}	$83,36 \pm 0,05$	83,25	83,46
$E_{a,4}$	kJ mol^{-1}	$130,09 \pm 0,07$	129,96	130,23
$E_{a,5}$	kJ mol^{-1}	$34,06 \pm 0,03$	33,99	34,12
$E_{a,6}$	kJ mol^{-1}	$55,55 \pm 0,07$	55,41	55,69
$E_{a,7}$	kJ mol^{-1}	$138,01 \pm 0,03$	137,95	138,07
$E_{a,8}$	kJ mol^{-1}	$54,24 \pm 0,04$	54,17	54,32
$E_{a,9}$	kJ mol^{-1}	$39,44 \pm 0,00$	39,44	39,44
$E_{a,10}$	kJ mol^{-1}	$30,67 \pm 0,07$	30,52	30,81

* Limite inferior e superior do parâmetro para um nível de 95% de confiança.

Embora tenha-se utilizado um modelo simplificado, onde todas as reações foram consideradas de primeira ordem e irreversíveis, e os fenômenos relativos à catálise heterogênea não tenham sido considerados, pode-se observar que todos os parâmetros apresentaram intervalos de confiança relativamente pequenos, que não contêm o valor zero, e que os desvios padrão dos parâmetros foram menores do que o valor do parâmetro. Quando o intervalo de confiança de um parâmetro inclui o zero, diz-se que o parâmetro não

é significativo [110], o que é uma evidência de que ele poderia ser removido do modelo, ou no caso da estrutura de um modelo cinético, pode ser um prenúncio de que a reação considerada não ocorreu nas condições estudadas.

A priori, todos os parâmetros estimados foram estatisticamente significativos dentro do intervalo de confiança de 95% com base no teste t, o que evidencia que a rota de reação proposta como sendo a mais provável que ocorra empregando o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é de fato representativa para o processo e que os parâmetros podem ser considerados bem estimados.

Sabendo que as moléculas necessitam de energia para quebrarem suas ligações e em seguida formarem novas ligações, em termos simples, a energia de ativação pode ser interpretada como uma barreira à transferência de energia entre as moléculas reagentes que deve ser superada para que a reação ocorra. À medida que a temperatura aumenta, mais moléculas contêm energia suficiente para reagir, e a velocidade da reação aumenta. Desta forma, reações com valores altos de energia de ativação são muito dependentes da temperatura. Já o fator de frequência ou fator pré-exponencial, representa o número total de colisões por unidade de tempo que levam a uma reação, ou ainda a probabilidade das moléculas colidirem em um espaço, e é fracamente dependente da temperatura [93, 129, 147, 148].

A partir dos parâmetros estimados, pode ser observado que a hidrogenação da ligação dupla do ácido oleico para formar ácido esteárico (reação 1) requer uma energia de ativação maior ($97,56 \text{ kJ mol}^{-1}$) do que da etapa de hidroxidação do ácido oleico para formar o octadecenal ($85,13 \text{ kJ mol}^{-1}$) (reação 2), de modo que este resultado confirma e concorda com as proposições feitas na discussão dos resultados experimentais (Seção 3.2), de que o octadecenal é o primeiro produto formado na rota de reação (a menores conversões e menores temperaturas) e que a hidrogenação da ligação dupla do ácido oleico é uma reação mais lenta.

As maiores energias de ativação ($138,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $130,09 \text{ kJ mol}^{-1}$) foram observadas para as reações 7 e 4, que correspondem às reações de formação do octadeceno e do heptadeceno, respectivamente. Como já foi citado, quanto maior a energia de ativação, mais fortemente a reação é dependente da temperatura. Portanto, esta observação indica que para a obtenção de hidrocarbonetos como produtos principais, são necessárias temperaturas de reação mais altas, assim como também foi observado por KUMAR *et al.* [91]. Porém, o aumento da temperatura deve ser feito com cautela e estudo prévio para evitar a ocorrência de reações de craqueamento e polimerização paralelamente, e a consequente formação de produtos indesejados, diminuindo assim o rendimento dos produtos de interesse [6].

Comparativamente, JENIŠTOVÁ *et al.* [97] obtiveram uma energia de ativação de $190,90 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a formação de octadeceno via hidrogenação-desidratação de octadecanol utilizando catalisador de níquel suportado em alumina, contra $138,01 \text{ kJ mol}^{-1}$

calculado neste trabalho para o carbeto de molibdênio, o que indica que, embora a energia de ativação para esta reação seja a maior observada na rota de reação, o catalisador de carbeto de molibdênio é mais ativo do que o catalisador metálico para esta reação.

Ainda baseado nos valores obtidos para as energias de ativação, a quebra da ligação C–O do ácido esteárico para formação do octadecanal (reação 3) ocorre mais facilmente em menores temperaturas ($83,36 \text{ kJ mol}^{-1}$) do que a quebra da ligação C–C do ácido graxo para formar heptadeceno ($130,09 \text{ kJ mol}^{-1}$) (reação 4), fundamentando a afirmação de que o $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é mais seletivo para produtos de hidrodesoxigenação do que de descarbonilação. A observação da clivagem seletiva da ligação C–O em relação à quebra de ligações C–C quando utiliza-se Mo_2C como catalisador foi consistente com estudos anteriores [10, 15].

Na Tabela 4.5 estão presentes as constantes cinéticas calculadas utilizando-se os parâmetros de energia de ativação e fator pré-exponencial estimados, considerando a temperatura de reação igual à temperatura de referência e ao ponto central do planejamento experimental ($T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tabela 4.5: Constantes cinéticas calculadas a partir dos parâmetros estimados ($T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$).

Parâmetro	Valor calculado (h^{-1})	Parâmetro	Valor calculado (h^{-1})
k_1	5,69	k_6	47,13
k_2	3,35	k_7	2,81
k_3	7,29	k_8	7,04
k_4	0,19	k_9	$4,04 \times 10^{-9}$
k_5	25,80	k_{10}	20,35

Estudos anteriores [7, 10] relataram que, ao empregar o carbeto de molibdênio como catalisador, é frequentemente observada uma grande quantidade de hidrocarbonetos insaturados como produtos finais, sendo a reação de hidrogenação do octadeceno a octadecano (R9), na presença deste catalisador, uma etapa mais lenta da rota de reação.

Os resultados obtidos corroboram com esses relatos, sendo que, embora a energia de ativação calculada não tenha sido alta para essa reação ($39,44 \text{ kJ mol}^{-1}$), para o fator pré-exponencial obteve-se um valor muito pequeno ($1,59 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$) se comparado às demais reações, resultando em uma constante de velocidade igual a $4,04 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ na temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, valor de 8 a 9 ordens de grandeza menor do que das demais reações.

Isso implica que a hidrogenação do octadeceno a octadecano seja a etapa limitante da taxa na reação de hidrodesoxigenação do ácido oleico, e que essa é uma reação fortemente dependente da temperatura, sendo realmente esperado um acúmulo do hidrocarboneto insaturado nos produtos à temperaturas mais baixas. Além disso, fica evidenciado que o teor de octadecano observado nos produtos nas condições estudadas provavelmente

foi formado quase que em sua totalidade a partir da reação 8 (hidrogenação-desidratação do octadecanol), que apresentou uma taxa 9 ordens de grandeza superior do que a reação 9.

A reação 6, que corresponde à redução do octadecanal a octadecanol, foi a reação com a maior constante de velocidade a 300 °C, de 47,13 h⁻¹, sendo esse valor quase o dobro da velocidade da segunda reação mais rápida (R5), que foi de 25,80 h⁻¹ para a redução do octadecenal a octadecenol. Isso mostra que, embora a energia de ativação para as reações de hidredesoxigenação dos ácidos graxos a aldeídos seja um valor moderado (85,13 e 83,36 kJ mol⁻¹ para o insaturado e o saturado, respectivamente), as reações subsequentes de redução dos aldeídos a álcoois são no mínimo 6 vezes mais rápidas, de modo que os aldeídos são consumidos mais rapidamente do que são formados.

Como as velocidades das reações seguintes (R7 e R8) são muito menores, esse resultado justifica o fato de que o consequente aumento da conversão com o aumento da temperatura gerou um acúmulo de álcoois, como mostrado na Seção 3.2.3 que se refere a distribuição de produtos e, para que ocorresse maior conversão desses álcoois a hidrocarbonetos são necessárias temperaturas mais elevadas, assim como também foi observado por KIM *et al.* [15] com o catalisador Mo₂C/RGO.

YENUMALA *et al.* [98], entretanto, obtiveram tendência distinta ao utilizarem o catalisador Ni/Al₂O₃ na hidredesoxigenação do ácido esteárico. Os autores observaram que maior energia de ativação é necessária para a redução do octadecanal a octadecanol do que para a hidredesoxigenação do ácido esteárico para formar octadecanal, e a 300 °C observaram que a redução do aldeído é mais rápida do que a hidredesoxigenação do ácido graxo, resultados contrários ao observados neste estudo ao utilizar o carbeto de molibdênio, o que reforça a importância da escolha do catalisador e do conhecimento da influência do mesmo no processo.

A velocidade da reação 4, que refere-se à descarbonilação-desidratação do ácido esteárico, foi a segunda menor observada, sendo maior apenas do que a da redução do octadeceno a octadecano (reação 9). Já a redução do heptadeceno em heptadecano (reação 10) foi a terceira reação mais rápida a 300 °C, com uma constante igual a 20,35 h⁻¹. Apesar de a reação 4 ser lenta justificar o fato de os hidrocarbonetos C₁₇ estarem presentes em menor quantidade do que os hidrocarbonetos C₁₈, quimicamente não parece justificável o fato de a velocidade da hidrogenação do heptadeceno ser 10 ordens de grandeza maior do que a hidrogenação do octadeceno.

Uma suposição a cerca dessa observação provém do fato de as 4 espécies envolvidas nessas duas reações serem as espécies observadas em menor concentração em toda a faixa de experimentação, de modo que suas concentrações podem não ter sido medidas com a devida acurácia (principalmente o heptadeceno e o heptadecano), devido à limitação de sensibilidade do equipamento analisador, de modo que o erro experimental esteja

subestimado, como já foi suposto, causando maiores desvios do que o inicialmente esperado na estimação do conjunto de parâmetros que se referem às reações 9 e 10.

O inverso da soma das constantes k_1 , k_3 , k_6 e k_8 , que inclui a reação de hidrogenação do ácido oleico, seguida pelas reações de desoxigenação do ácido esteárico, redução do octadecanal e hidrogenação-desidratação do octadecanol para formar octadecano foi o menor valor encontrado (0,48 h) em comparação com as outras combinações de reações possíveis na rota para a formação de hidrocarbonetos saturados, de modo que pode-se afirmar que o caminho envolvendo essas 5 reações, embora seja o que envolve um maior número de reações em toda a rota, é o mais rápido e foi o principal para a formação dos produtos de interesse nas condições avaliadas.

4.2.3.1 Correlação paramétrica

A covariância representa a expectativa de variação conjunta entre dois parâmetros, contudo, como a covariância tem a dimensão do quadrado dos dois parâmetros em como a magnitude desses valores pode ser muito distinta, é conveniente definir uma forma normalizada para o grau de dependência funcional linear entre os parâmetros. Para tal, define-se o fator de correlação paramétrica [110].

A matriz de correlação paramétrica deve ser analisada para certificar-se de que os parâmetros não sejam altamente correlacionados, o que resulta em alguns problemas de identificabilidade com o modelo. Quanto mais próximos de zero estiverem os coeficientes de correlação paramétrica, diz-se que foi mais eficiente o procedimento de estimação dos parâmetros, e mais precisa é a identificação dos diferentes efeitos no modelo. Ao contrário disso, quando a correlação é muito próxima de 1 ou -1, evidencia que há problemas na distinção entre os dois parâmetros e o ajuste pode ser muito restrito [110].

A matriz de correlação paramétrica é uma matriz simétrica com diagonal principal igual a um, pois na diagonal está presente a correlação do parâmetro com ele mesmo. A correlação existente entre cada par dos 20 parâmetros estimados está presente na Tabela 4.6.

Pode-se observar que a correlação paramétrica entre todos os pares A_j e B_j foi maior do que 0,9, o que significa que existe uma alta correlação entre os pares mesmo após realizada a reparametrização do modelo. Além disso, alta correlação paramétrica também foi observada entre os parâmetros que se referem às reações 3 e 6, que são reações sequenciais, o que possivelmente foi ocasionado pela elevada velocidade da reação 6 em comparação com a reação 3.

Tabela 4.6: Matriz de correlação paramétrica.

	$k_{0,1}$	$k_{0,2}$	$k_{0,3}$	$k_{0,4}$	$k_{0,5}$	$k_{0,6}$	$k_{0,7}$	$k_{0,8}$	$k_{0,9}$	$k_{0,10}$	$E_{a,1}$	$E_{a,2}$	$E_{a,3}$	$E_{a,4}$	$E_{a,5}$	$E_{a,6}$	$E_{a,7}$	$E_{a,8}$	$E_{a,9}$	$E_{a,10}$	
$k_{0,1}$	1,00																				
$k_{0,2}$	-0,15	1,00																			
$k_{0,3}$	0,21	-0,03	1,00																		
$k_{0,4}$	0,01	0,00	0,00	1,00																	
$k_{0,5}$	-0,02	0,16	-0,01	0,00	1,00																
$k_{0,6}$	0,19	-0,03	0,89	0,00	0,00	1,00															
$k_{0,7}$	0,00	0,01	0,00	0,00	0,07	0,00	1,00														
$k_{0,8}$	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,06	0,00	1,00													
$k_{0,9}$	-0,26	0,41	-0,51	0,00	0,28	-0,52	0,38	-0,51	1,00												
$k_{0,10}$	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00											
$E_{a,1}$	-0,83	0,12	-0,17	-0,01	0,02	-0,15	0,00	-0,01	0,29	0,00	1,00										
$E_{a,2}$	0,11	-0,77	0,02	0,00	-0,13	0,02	-0,01	0,00	-0,52	0,00	-0,15	1,00									
$E_{a,3}$	-0,20	0,03	-0,96	0,00	0,00	-0,85	0,00	-0,05	0,53	0,00	0,20	-0,03	1,00								
$E_{a,4}$	-0,01	0,00	0,00	-0,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,40	0,01	0,00	0,00	1,00							
$E_{a,5}$	0,02	-0,14	0,00	0,00	-0,89	0,00	-0,06	0,00	-0,31	0,00	-0,02	0,16	0,00	0,00	1,00						
$E_{a,6}$	-0,18	0,03	-0,87	0,00	0,00	-0,97	0,00	-0,06	0,54	0,00	0,17	-0,02	0,89	0,00	0,00	1,00					
$E_{a,7}$	0,00	-0,01	0,00	0,00	-0,07	0,00	-0,99	0,00	-0,38	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,06	0,00	1,00				
$E_{a,8}$	-0,01	0,00	-0,05	0,00	0,00	-0,06	0,00	-0,99	0,52	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,06	0,00	1,00			
$E_{a,9}$	-0,18	0,26	-0,42	0,00	0,20	-0,43	0,48	-0,68	0,95	0,00	0,20	-0,33	0,43	0,00	-0,22	0,45	-0,48	0,68	1,00		
$E_{a,10}$	0,00	0,00	0,00	-0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,99	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00

É importante ressaltar que correlações paramétricas elevadas às vezes não têm como ser evitadas, por resultarem da estrutura intrínseca do modelo matemático, o que é comum em modelos não-lineares e que possuem funções exponenciais, como é o caso do modelo de Arrhenius [110]. Além disso, mesmo se tratando de um modelo cinético simplificado, onde as taxas das reações foram consideradas irreversíveis e de primeira ordem em relação a cada reagente, o número de parâmetros estimados foi igual a 20. Um número elevado de parâmetros também dificulta a estimação de todos eles com baixa correlação.

Em termos práticos, a alta correlação observada entre alguns dos parâmetros significa dizer que o valor de um parâmetro provavelmente influenciou o outro em algum nível; ou seja, se um dos parâmetros mudar um pouco, o outro também muda. Isso em geral é ruim, pois mistura a importância dos diferentes efeitos considerados por cada um dos parâmetros do modelo. Correlações elevadas sempre indicam problemas de estimação e, o ideal seria obter parâmetros completamente independentes, embora isso raramente seja possível [110].

Entretanto, a baixa correlação média entre todos os pares de parâmetros, aliada aos pequenos intervalos de confiança dos mesmos, indica que o procedimento de estimação de parâmetros foi bem realizado, e que os resultados dos parâmetros obtidos podem ser considerados confiáveis.

Capítulo 5

Conclusões

“It doesn’t make any difference how beautiful your guess is, it doesn’t matter how smart you are who made the guess, or what his name is... If it disagrees with experiment, it’s wrong.”

Richard Feynman

A cinética da reação de hidredesoxigenação do ácido oleico, como molécula modelo de matérias-primas triglicéridicas, empregando o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dodecano como solvente, a fim de produzir hidrocarbonetos na faixa do diesel, foi investigada em um reator de leito fixo a uma pressão de hidrogênio igual a 30 bar e na ausência de resistências às transferências de massa interna e externa.

O catalisador mostrou-se parcialmente estável para um período de 30 h de reação, em que apresentou uma desativação parcial nas primeiras horas e atingiu o estado estacionário num tempo próximo a 5–6 horas de operação contínua, a partir do qual a atividade e a seletividade mantiveram-se constantes. A desativação parcial foi provavelmente motivada pela forte adsorção dos intermediários oxigenados nos sítios ativos do catalisador.

Ao variar a temperatura na faixa entre 260–340 °C e a velocidade espacial mássica entre 20–60 h^{-1} , alcançaram-se conversões entre 2–88%. Concluiu-se que ambos os fatores afetam significativamente a conversão do ácido oleico e a distribuição dos produtos, sendo que a conversão e o teor de hidrocarbonetos aumentaram com o aumento da temperatura e com a diminuição da velocidade espacial mássica (aumento do tempo de contato).

Mesmo quando a conversão foi alta (88%), os produtos majoritários foram os intermediários oxigenados, de modo que para que os hidrocarbonetos sejam os principais produtos na hidredesoxigenação do ácido oleico, velocidades espaciais mássicas menores e temperaturas um pouco mais elevadas fazem-se necessárias.

Baseado na análise da distribuição dos produtos e na discriminação matemática da rota de reação, a rota considerada como a mais provável incluiu na rota principal a hidrogenação da ligação dupla do ácido oleico a ácido esteárico, a hidrodessoxigenação parcial dos ácidos graxos em seus correspondentes aldeídos (octadecenal e octadecanal), seguida pela hidrogenação para os álcoois correspondentes (octadecenol e octadecanol), a hidrogenação-desidratação dos álcoois para formar hidrocarbonetos C_{18} , além da reação de hidrogenação do octadeceno a octadecano. Já a rota de descarbonilação (rota secundária) incluiu a descarbonilação-desidratação do ácido esteárico e a subsequente hidrogenação do heptadeceno a heptadecano. As reações de descarboxilação, craqueamento, polimerização e ciclização não ocorreram nas condições estudadas.

O catalisador $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$ mostrou-se mais seletivo para a quebra de ligações C–O do que para ligações C–C, sendo que em toda a extensão da reação predominaram os hidrocarbonetos com o mesmo número de carbonos que o ácido graxo inicial (C_{18}), produzidos a partir da rota de hidrodessoxigenação, em relação aos hidrocarbonetos C_{17} produzidos pela descarbonilação, reação esta que ocorreu em pequena extensão. Além disso, a razão entre a seletividade C_{18}/C_{17} foi aumentada à medida em que aumentou-se a temperatura de reação e o tempo de contato.

Um modelo cinético de lei de potências baseado na rota de reação foi utilizado para ajustar os dados experimentais, assumindo que as reações são de pseudo-primeira ordem em relação às espécies presentes em fase líquida, devido ao grande excesso de hidrogênio no sistema. O modelo representou bem as principais tendências da cinética da reação de HDO nas diversas condições estudadas, obtendo-se uma boa concordância entre a previsão do modelo e os dados experimentais.

Todavia, as ferramentas estatísticas utilizadas para a avaliação da qualidade do modelo indicaram que o modelo precisa ser aperfeiçoado e que a hipótese da variância homocedástica deve ser evitada, pois há indícios de que os erros experimentais foram subestimados. Apesar disso, a correlação entre os experimentos e o modelo para as concentrações das espécies intermediárias foi na faixa de 87–99%, o que indica uma boa correlação. O cálculo das constantes cinéticas indicou que a redução do octadeceno a octadecano é uma reação mais lenta.

Este estudo cinético, que inclui os intermediários de reação observados e as equações de taxa com parâmetros cinéticos especificados, preenche uma importante lacuna no estudo da produção de diesel renovável a partir de triglicerídeos, permitindo a redução do número de experimentos necessários para melhor conhecimento do processo, reiterando que o catalisador $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$ é promissor para essa reação, e apresentando um modelo que pode ser usado para simulação, projeto de reatores e a determinação das condições ótimas de operação.

Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar a influência da pressão de H₂ na conversão e na distribuição de produtos.
- Realizar réplicas para todas as condições experimentais, de modo a caracterizar mais precisamente o erro experimental em toda a região de experimentação.
- Avaliar e quantificar os produtos gasosos da reação.
- Estudar o mecanismo da reação baseado nas premissas da catálise heterogênea e das etapas que ocorrem na superfície do catalisador, de modo a propor um modelo cinético baseado nesse estudo.
- Estudar, a partir de simulação e otimização, as condições ótimas de operação (temperatura, pressão de hidrogênio e velocidade espacial) para obtenção dos produtos de interesse.
- Validar o modelo com resultados experimentais obtidos com o emprego de matérias-primas reais, como por exemplo, óleos vegetais residuais de frituras.

Referências Bibliográficas

- [1] ANP. *Óleo Diesel*. Webpage, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>.
- [2] MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. “Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, n. 3, pp. 248–268, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>>.
- [3] TEIXEIRA DA SILVA, V., SOUSA, L. A. “Catalytic Upgrading of Fats and Vegetable Oils for the Production of Fuels”. In: Triantafyllidis, K. S., Lappas, A. A., Stöcker, M. (Eds.), *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, cap. 3, pp. 67–92, Amsterdam, Elsevier, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56330-9.00003-6>>.
- [4] SOTELO-BOYÁS, R., TREJO-ZÁRRAGA, F., HERNÁNDEZ-LOYO, F. J. “Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels”. In: Karamé, I. (Ed.), *Hydrogenation*, cap. 8, pp. 187–216, Rijeka, InTech, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/48710>>.
- [5] KNOTHE, G. “History of Vegetable Oil-Based Diesel Fuels”. In: Knothe, G., Krahl, J., Van Gerpen, J. (Eds.), *The biodiesel handbook*, 2 ed., cap. 2, pp. 5–20, Urbana, AOCS Publishing, 2010.
- [6] GOSSELINK, R. W., HOLLAK, S. A. W., CHANG, S. W., et al. “Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds”, *ChemSusChem*, v. 6, n. 9, pp. 1576–1594, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201300370>>.
- [7] GOSSELINK, R. W., STELLWAGEN, D. R., BITTER, J. H. “Tungsten-Based Catalysts for Selective Deoxygenation”, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, n. 19, pp. 5089–5092, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.201209809>>.

- [8] HOLLAK, S. A. W., GOSSELINK, R. W., VAN ES, D. S., et al. “Comparison of Tungsten and Molybdenum Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Oleic Acid”, *ACS Catalysis*, v. 3, n. 12, pp. 2837–2844, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cs400744y>>.
- [9] LIN, Z., CHEN, R., QU, Z., et al. “Hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates over metal carbides: from model surfaces to powder catalysts”, *Green Chemistry*, v. 20, n. 12, pp. 2679–2696, 2018. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8GC00239H>>.
- [10] REN, H., YU, W., SALCICCIOLI, M., et al. “Selective Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Oxygenates to Unsaturated Hydrocarbons using Molybdenum Carbide Catalysts”, *ChemSusChem*, v. 6, n. 5, pp. 798–801, 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cssc.201200991>>.
- [11] CARRIÓN, C. D. L. *Desoxigenação catalítica de ácido oleico empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química, 2015.
- [12] HAN, J., DUAN, J., CHEN, P., et al. “Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils”, *Green Chemistry*, v. 13, n. 9, pp. 2561–2568, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1GC15421D>>.
- [13] HAN, J., DUAN, J., CHEN, P., et al. “Molybdenum carbide-catalyzed conversion of renewable oils into diesel-like hydrocarbons”, *Advanced Synthesis and Catalysis*, v. 353, n. 14–15, pp. 2577–2583, 2011.
- [14] HAN, J., DUAN, J., CHEN, P., et al. “Carbon-Supported Molybdenum Carbide Catalysts for the Conversion of Vegetable Oils”, *ChemSusChem*, v. 5, n. 4, pp. 727–733, apr. 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cssc.201100476>>.
- [15] KIM, S. K., YOON, D., LEE, S.-C., et al. “Mo₂C/Graphene Nanocomposite As a Hydrodeoxygenation Catalyst for the Production of Diesel Range Hydrocarbons”, *ACS Catalysis*, v. 5, n. 6, pp. 3292–3303, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.5b00335>>.
- [16] LIANG, J., DING, R., WU, Y., et al. “Effective conversion of heteroatomic model compounds in microalgae-based bio-oils to hydrocarbons over β -Mo₂C/CNTs catalyst”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 411, pp. 95–102, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.018>>.

- [17] LU, M., LU, F., ZHU, J., et al. “Hydrodeoxygenation of methyl stearate as a model compound over Mo₂C supported on mesoporous carbon”, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 115, n. 1, pp. 251–262, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11144-015-0839-y>>.
- [18] PHIMSEN, S., KIATKITTIPONG, W., YAMADA, H., et al. “Nickel sulfide, nickel phosphide and nickel carbide catalysts for bio-hydrotreated fuel production”, *Energy Conversion and Management*, v. 151, pp. 324–333, nov 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.089>>.
- [19] QIN, Y., CHEN, P., DUAN, J., et al. “Carbon nanofibers supported molybdenum carbide catalysts for hydrodeoxygenation of vegetable oils”, *RSC Advances*, v. 3, n. 38, pp. 17485–17491, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3RA42434K>>.
- [20] RIBEIRO, T. M. C. *Hidrodessoxigenação de ácido oleico empregando carbetos de metais de transição suportados em alumina*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química, 2017.
- [21] SMIRNOV, A., GENG, Z., KHROMOVA, S., et al. “Nickel molybdenum carbides: Synthesis, characterization, and catalytic activity in hydrodeoxygenation of anisole and ethyl caprate”, *Journal of Catalysis*, v. 354, pp. 61–77, oct 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.07.009>>.
- [22] SOUSA, L. A., ZOTIN, J. L., TEIXEIRA DA SILVA, V. “Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide”, *Applied Catalysis A: General*, v. 449, pp. 105–111, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.030>>.
- [23] SOUSA, L. A. D. *Hidrotratamento de óleo de girassol e ácidos graxos empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química, 2013.
- [24] STELLWAGEN, D. R., BITTER, J. H. “Structure–performance relations of molybdenum- and tungsten carbide catalysts for deoxygenation”, *Green Chemistry*, v. 17, n. 1, pp. 582–593, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4GC01831A>>.
- [25] WANG, H., YAN, S., SALLEY, S. O., et al. “Support effects on hydrotreating of soybean oil over NiMo carbide catalyst”, *Fuel*, v. 111, pp. 81–87, sep 2013. doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.066. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.066>>.

- [26] WANG, F., XU, J., JIANG, J., et al. “Hydrotreatment of vegetable oil for green diesel over activated carbon supported molybdenum carbide catalyst”, *Fuel*, v. 216, pp. 738–746, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.059>>.
- [27] WANG, F., JIANG, J., WANG, K., et al. “Activated carbon supported molybdenum and tungsten carbides for hydrotreatment of fatty acids into green diesel”, *Fuel*, v. 228, n. December 2017, pp. 103–111, sep 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.150>>.
- [28] COSTA, R. C., PRATES, C. P. T. “O papel das fontes renováveis de energia no desenvolvimento do setor energético e barreiras à sua penetração no mercado”, *BNDES Setorial*, , n. 21, pp. 5–30, 2005. Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1301>>.
- [29] LUCCHESI, C. F. “Petróleo”, *Estudos Avançados*, v. 12, n. 33, pp. 17–40, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-40141998000200003>>.
- [30] MILANI, E. J., BRANDÃO, J. A. S. L., ZALAN, P. V., et al. “Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas”, *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 18, n. 3, pp. 352–396, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0102-261X2000000300012>>.
- [31] PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. 1 ed. Fortaleza, Tecbio, 2003.
- [32] PEREIRA, E. M. “O ouro negro: Petróleo e suas crises políticas, econômicas, sociais e ambientais na 2ª metade do século XX”, *Revista Outros Tempos*, v. 5, n. 6, pp. 54–72, 2008. Disponível em: <<http://www.outrostempos.uema.br/vol5.6/art.4.pdf>>.
- [33] EIA. *International Energy Outlook*. Report, Energy Information Administration, September 2017. Disponível em: <<https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>>.
- [34] OPEC. *World Oil Outlook*. Report, The Organization of the Petroleum Exporting Countries, October 2017. Disponível em: <http://www.opec.org/opec_web/en/publications/340.htm>.
- [35] ARUN, N., SHARMA, R. V., DALAI, A. K. “Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: strategies for catalyst design and development”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 48, pp. 240–255, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.074>>.

- [36] HERMIDA, L., ABDULLAH, A. Z., MOHAMED, A. R. “Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, pp. 1223–1233, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.099>>.
- [37] AMEEN, M., AZIZAN, M. T., YUSUP, S., et al. “Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, pp. 1072–1088, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.268>>.
- [38] LESTARI, S., MÄKI-ARVELA, P., BELTRAMINI, J., et al. “Transforming Triglycerides and Fatty Acids into Biofuels”, *ChemSusChem*, v. 2, n. 12, pp. 1109–1119, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cssc.200900107>>.
- [39] KALNES, T. N., KOERS, K. P., MARKER, T., et al. “A technoeconomic and environmental life cycle comparison of green diesel to biodiesel and syndiesel”, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 28, n. 1, pp. 111–120, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ep.10319>>.
- [40] BEZERGIANNI, S., DIMITRIADIS, A. “Comparison between different types of renewable diesel”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 21, pp. 110–116, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.042>>.
- [41] CHOUDHARY, T. V., PHILLIPS, C. B. “Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation”, *Applied Catalysis A: General*, v. 397, n. 1-2, pp. 1–12, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.025>>.
- [42] PATTANAIK, B. P., MISRA, R. D. “Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 73, pp. 545–557, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.018>>.
- [43] BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v. 2. 4 ed. São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2006.
- [44] MCMURRY, J. E. *Organic Chemistry*. 9 ed. Boston, Cengage Learning, 2015.
- [45] NELSON, D. L., COX, M. M. *Princípios de bioquímica de Lehninger*. 6 ed. Porto Alegre, Artmed, 2014.

- [46] SCRIMGEOUR, C., HARWOOD, J. “Fatty Acid and Lipid Structure”. In: Gunstone, F. D., Harwood, J. L., Dijkstra, A. J. (Eds.), *The Lipid Handbook with CD-ROM*, 3 ed., cap. 1, pp. 1–36, Boca Raton, CRC Press, 2007.
- [47] CAREY, F. A. *Química Orgânica*, v. 2. 7 ed. Porto Alegre, AMGH, 2011.
- [48] SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*, v. 2. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002.
- [49] SNÅRE, M., MÄKI-ARVELA, P., SIMAKOVA, I. L., et al. “Overview of catalytic methods for production of next generation biodiesel from natural oils and fats”, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, v. 3, n. 7, pp. 1035–1043, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1134/S1990793109070021>>.
- [50] BARBOSA, L. C. A. *Introdução a Química Orgânica*. 2 ed. São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2011.
- [51] SRINIVASAN, S. “The food v. fuel debate: A nuanced view of incentive structures”, *Renewable Energy*, v. 34, n. 4, pp. 950–954, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.08.015>>.
- [52] CASSMAN, K. G., LISKA, A. J. “Food and fuel for all: realistic or foolish?” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 1, n. 1, pp. 18–23, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/bbb.3>>.
- [53] KANDEL, K., ANDEREGG, J. W., NELSON, N. C., et al. “Supported iron nanoparticles for the hydrodeoxygenation of microalgal oil to green diesel”, *Journal of Catalysis*, v. 314, pp. 142–148, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.04.009>>.
- [54] SONG, W., ZHAO, C., LERCHER, J. A. “Importance of size and distribution of Ni nanoparticles for the hydrodeoxygenation of microalgae oil”, *Chemistry - A European Journal*, v. 19, n. 30, pp. 9833–9842, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201301005>>.
- [55] VIÊGAS, C. V., HACHEMI, I., FREITAS, S. P., et al. “A route to produce renewable diesel from algae: Synthesis and characterization of biodiesel via in situ transesterification of Chlorella alga and its catalytic deoxygenation to renewable diesel”, *Fuel*, v. 155, pp. 144–154, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.064>>.
- [56] GARCÍA-DÁVILA, J., OCARANZA-SÁNCHEZ, E., ROJAS-LÓPEZ, M., et al. “Jatropha curcas L. oil hydroconversion over hydrodesulfurization catalysts

for biofuel production”, *Fuel*, v. 135, pp. 380–386, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.006>>.

- [57] GUO, J.-H., XU, G.-Y., SHEN, F., et al. “Catalytic conversion of Jatropha oil to alkanes under mild conditions with a Ru/La(OH)₃ catalyst”, *Green Chemistry*, v. 17, n. 5, pp. 2888–2895, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4GC02406K>>.
- [58] SHARMA, R. K., ANAND, M., RANA, B. S., et al. “Jatropha-oil conversion to liquid hydrocarbon fuels using mesoporous titanosilicate supported sulfide catalysts”, *Catalysis Today*, v. 198, n. 1, pp. 314–320, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.036>>.
- [59] KAEWMEESRI, R., SRIFA, A., ITTHIBENCHAPONG, V., et al. “Deoxygenation of Waste Chicken Fats to Green Diesel over Ni/Al₂O₃: Effect of Water and Free Fatty Acid Content”, *Energy & Fuels*, v. 29, n. 2, pp. 833–840, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef5023362>>.
- [60] LI, T., CHENG, J., HUANG, R., et al. “Conversion of waste cooking oil to jet biofuel with nickel-based mesoporous zeolite Y catalyst”, *Bioresource Technology*, v. 197, pp. 289–294, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.115>>.
- [61] MADSEN, A. T., AHMED, E. H., CHRISTENSEN, C. H., et al. “Hydrodeoxygenation of waste fat for diesel production: Study on model feed with Pt/alumina catalyst”, *Fuel*, v. 90, n. 11, pp. 3433–3438, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.005>>.
- [62] TOBA, M., ABE, Y., KURAMOCHI, H., et al. “Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts”, *Catalysis Today*, v. 164, n. 1, pp. 533–537, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.049>>.
- [63] ZHANG, H., LIN, H., WANG, W., et al. “Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst: Kinetics study and temperature effect”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150-151, pp. 238–348, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.006>>.
- [64] BARMAN, N., SATPATI, G. G., SENROY, S., et al. “Mapping Algae of Sundarban Origin as Lipid Feedstock for Potential Biodiesel Application”, *Journal of Algal Biomass Utilization*, v. 3, n. 2, pp. 42–49, 2012. Disponível em: <<http://jalgalbiomass.com/paper5vol3no2.pdf>>.

- [65] FIRESTONE, D. *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes*. 3 ed. Urbana, AOCS Press, 2013.
- [66] VOLLHARDT, K. P. C., SCHORE, N. E. *Química Orgânica: Estrutura e função*. 6 ed. Porto Alegre, Bookman, 2013.
- [67] REA. *World production of oils & fats*. Webpage, R.E.A Holdings, 2017. Disponível em: <<http://www.rea.co.uk/markets/oils-fats/world-production-oils-fats>>.
- [68] VÁSQUEZ, M. C., SILVA, E. E., CASTILLO, E. F. “Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production”, *Biomass and Bioenergy*, v. 105, pp. 197–206, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.07.008>>.
- [69] ROSS, J. R. H. *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*. 1 ed. Amsterdam, Elsevier, 2012.
- [70] BIE, Y., GUTIERREZ, A., VILJAVA, T. R., et al. “Hydrodeoxygenation of Methyl Heptanoate over Noble Metal Catalysts: Catalyst Screening and Reaction Network”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 33, pp. 11544–11551, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie4012485>>.
- [71] KON, K., ONODERA, W., TAKAKUSAGI, S., et al. “Hydrodeoxygenation of fatty acids and triglycerides by Pt-loaded Nb₂O₅ catalysts”, *Catal. Sci. Technol.*, v. 4, n. 10, pp. 3705–3712, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CY00757C>>.
- [72] SRIFA, A., FAUNGNAWAKIJ, K., ITTHIBENCHAPONG, V., et al. “Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel”, *Chemical Engineering Journal*, v. 278, pp. 249–258, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.106>>.
- [73] ZHOU, L., LAWAL, A. “Kinetic study of hydrodeoxygenation of palmitic acid as a model compound for microalgae oil over Pt/ γ -Al₂O₃”, *Applied Catalysis A: General*, v. 532, pp. 40–49, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.12.014>>.
- [74] DELIY, I. V., VLASOVA, E. N., NUZHIDIN, A. L., et al. “Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over sulfided Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts”, *RSC Adv.*, v. 4, n. 5, pp. 2242–2250, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3RA46164E>>.

- [75] SÁNCHEZ-CÁRDENAS, M., MEDINA-VALTIERRA, J., KAMARAJ, S.-K., et al. “Effect of Size and Distribution of Ni Nanoparticles on γ -Al₂O₃ in Oleic Acid Hydrodeoxygenation to Produce n-Alkanes”, *Catalysts*, v. 6, n. 10, pp. 156, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/catal6100156>>.
- [76] COUMANS, A. E., HENSEN, E. J. M. “A model compound (methyl oleate, oleic acid, triolein) study of triglycerides hydrodeoxygenation over alumina-supported NiMo sulfide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 201, pp. 290–301, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.036>>.
- [77] ŞENOL, O., VILJAVA, T.-R., KRAUSE, A. O. I. “Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: The effect of water”, *Catalysis Today*, v. 106, n. 1-4, pp. 186–189, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.129>>.
- [78] SRIFA, A., FAUNGNAWAKIJ, K., ITTHIBENCHAPONG, V., et al. “Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS₂/ γ -Al₂O₃ catalyst”, *Bioresource Technology*, v. 158, pp. 81–90, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.100>>.
- [79] CHAN-THAW, C., VILLA, A. “Metal Carbides for Biomass Valorization”, *Applied Sciences*, v. 8, n. 2, pp. 259, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/app8020259>>.
- [80] SULLIVAN, M. M., CHEN, C.-J., BHAN, A. “Catalytic deoxygenation on transition metal carbide catalysts”, *Catalysis Science & Technology*, v. 6, n. 3, pp. 602–616, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.07.025>>.
- [81] MONNIER, J., SULIMMA, H., DALAI, A., et al. “Hydrodeoxygenation of oleic acid and canola oil over alumina-supported metal nitrides”, *Applied Catalysis A: General*, v. 382, n. 2, pp. 176–180, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.035>>.
- [82] HWU, H. H., CHEN, J. G. “Surface Chemistry of Transition Metal Carbides”, *Chemical Reviews*, v. 105, n. 1, pp. 185–212, jan 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr0204606>>.
- [83] SHI, Y., YANG, Y., LI, Y.-W., et al. “Theoretical study about Mo₂C(101)-catalyzed hydrodeoxygenation of butyric acid to butane for biomass conversion”, *Catalysis Science & Technology*, v. 6, n. 13, pp. 4923–4936, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CY02008E>>.

- [84] BODA, L., ONYESTYÁK, G., SOLT, H., et al. “Catalytic hydroconversion of tricaprylin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides”, *Applied Catalysis A: General*, v. 374, n. 1-2, pp. 158–169, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.005>>.
- [85] YANG, Y., OCHOA-HERNÁNDEZ, C., DE LA PEÑA O’SHEA, V. A., et al. “Ni₂P/SBA-15 as a hydrodeoxygenation catalyst with enhanced selectivity for the conversion of methyl oleate into n-octadecane”, *ACS Catalysis*, v. 2, n. 4, pp. 592–598, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cs200659r>>.
- [86] AYODELE, O. B., TOGUNWA, O. S., ABBAS, H. F., et al. “Preparation and characterization of alumina supported nickel-oxalate catalyst for the hydrodeoxygenation of oleic acid into normal and iso-octadecane biofuel”, *Energy Conversion and Management*, v. 88, pp. 1104–1110, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.099>>.
- [87] DING, R., WU, Y., CHEN, Y., et al. “Effective hydrodeoxygenation of palmitic acid to diesel-like hydrocarbons over MoO₂/CNTs catalyst”, *Chemical Engineering Science*, v. 135, pp. 517–525, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.10.024>>.
- [88] YANG, Y., OCHOA-HERNÁNDEZ, C., PIZARRO, P., et al. “Influence of the Ni/P ratio and metal loading on the performance of Ni_xP_y/SBA-15 catalysts for the hydrodeoxygenation of methyl oleate”, *Fuel*, v. 144, pp. 60–70, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.008>>.
- [89] PERONI, M., MANCINO, G., BARÁTH, E., et al. “Bulk and γ -Al₂O₃-supported Ni₂P and MoP for hydrodeoxygenation of palmitic acid”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, pp. 301–311, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.042>>.
- [90] SEBOS, I., MATSOUKAS, A., APOSTOLOPOULOS, V., et al. “Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel”, *Fuel*, v. 88, n. 1, pp. 145–149, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.032>>.
- [91] KUMAR, P., YENUMALA, S. R., MAITY, S. K., et al. “Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports”, *Applied Catalysis A: General*, v. 471, pp. 28–38, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.021>>.

- [92] SELISHCHEVA, S. A., LEBEDEV, M. Y., RESHETNIKOV, S. I., et al. “Kinetics of the hydrotreatment of rapeseed oil fatty acid triglycerides under mild conditions”, *Catalysis in Industry*, v. 6, n. 1, pp. 60–66, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1134/S2070050414010097>>.
- [93] AYODELE, O. B., FAROUK, H. U., MOHAMMED, J., et al. “Hydrodeoxygenation of oleic acid into n- and iso-paraffin biofuel using zeolite supported fluoro-oxalate modified molybdenum catalyst: Kinetics study”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 50, pp. 142–152, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.12.014>>.
- [94] HAN, F., GUAN, Q., LI, W. “Deoxygenation of methyl palmitate over SiO₂-supported nickel phosphide catalysts: effects of pressure and kinetic investigation”, *RSC Advances*, v. 5, n. 130, pp. 107533–107539, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA22973A>>.
- [95] BIE, Y., KANERVO, J. M., LEHTONEN, J. “Hydrodeoxygenation of Methyl Heptanoate over Rh/ZrO₂ Catalyst as a Model Reaction for Biofuel Production: Kinetic Modeling Based On Reaction Mechanism”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 48, pp. 11986–11996, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03232>>.
- [96] BIE, Y., LEHTONEN, J., KANERVO, J. “Hydrodeoxygenation (HDO) of methyl palmitate over bifunctional Rh/ZrO₂ catalyst: Insights into reaction mechanism via kinetic modeling”, *Applied Catalysis A: General*, v. 526, pp. 183–190, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.030>>.
- [97] JENIŠTOVÁ, K., HACHEMI, I., MÄKI-ARVELA, P., et al. “Hydrodeoxygenation of stearic acid and tall oil fatty acids over Ni-alumina catalysts: Influence of reaction parameters and kinetic modelling”, *Chemical Engineering Journal*, v. 316, pp. 401–409, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.117>>.
- [98] YENUMALA, S. R., MAITY, S. K., SHEE, D. “Reaction mechanism and kinetic modeling for the hydrodeoxygenation of triglycerides over alumina supported nickel catalyst”, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 120, n. 1, pp. 109–128, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11144-016-1098-2>>.
- [99] HACHEMI, I., MURZIN, D. Y. “Kinetic modeling of fatty acid methyl esters and triglycerides hydrodeoxygenation over nickel and palladium catalysts”,

Chemical Engineering Journal, v. 334, pp. 2201–2207, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.153>>.

- [100] ARORA, P., LIND GRENNFELT, E., OLSSON, L., et al. “Kinetic study of hydrodeoxygenation of stearic acid as model compound for renewable oils”, *Chemical Engineering Journal*, jan 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.134>>.
- [101] LEE, J., OYAMA, S., BOUDART, M. “Molybdenum carbide catalysts I. Synthesis of unsupported powders”, *Journal of Catalysis*, v. 106, n. 1, pp. 125–133, jul 1987. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90218-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90218-1)>.
- [102] BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. Bookman Editora, 2010.
- [103] SCHWAAB, M., PINTO, J. C. *Análise de Dados Experimentais: Planejamento de Experimentos*, v. 2. 1 ed. Rio de Janeiro, E-Papers, 2011.
- [104] HARRIS, D. C. *Explorando a Química Analítica*. 4 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2011.
- [105] SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., et al. *Fundamentos de Química Analítica*. 8 ed. São Paulo, Thomson, 2006.
- [106] BUTTE, W. “Rapid method for the determination of fatty acid profiles from fats and oils using trimethylsulphonium hydroxide for transesterification”, *Journal of Chromatography A*, v. 261, pp. 142–145, 1983. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)87931-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)87931-0)>.
- [107] DRON, J., LINKE, R., ROSENBERG, E., et al. “Trimethylsulfonium hydroxide as derivatization reagent for the chemical investigation of drying oils in works of art by gas chromatography”, *Journal of Chromatography A*, v. 1047, n. 1, pp. 111–116, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.06.013>>.
- [108] ORATA, F. “Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis”. In: Mohd, M. A. (Ed.), *Advanced Gas Chromatography*, cap. 5, Rijeka, IntechOpen, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/33098>>.
- [109] ALBERTON, A. L., SCHWAAB, M., SCHMAL, M., et al. “Experimental errors in kinetic tests and its influence on the precision of estimated parameters. Part I — Analysis of first-order reactions”, *Chemical Engineering Journal*, v. 155,

n. 3, pp. 816–823, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.012>>.

- [110] SCHWAAB, M., PINTO, J. C. *Análise de Dados Experimentais: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, v. 1. 1 ed. Rio de Janeiro, E-Papers, 2007.
- [111] FORZATTI, P., LIETTI, L. “Catalyst deactivation”, *Catalysis Today*, v. 52, n. 2-3, pp. 165–181, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00074-7)>.
- [112] ZHANG, W., ZHANG, Y., ZHAO, L., et al. “Catalytic activities of NiMo carbide supported on SiO₂ for the hydrodeoxygenation of ethyl benzoate, acetone, and acetaldehyde”, *Energy and Fuels*, v. 24, n. 3, pp. 2052–2059, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef901222z>>.
- [113] LEE, W.-S., WANG, Z., WU, R. J., et al. “Selective vapor-phase hydrodeoxygenation of anisole to benzene on molybdenum carbide catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 319, pp. 44–53, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.07.025>>.
- [114] DUFRESNE, P. “Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling”, *Applied Catalysis A: General*, v. 322, pp. 67–75, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.013>>.
- [115] MOULIJN, J. A., VAN DIEPEN, A., KAPTEIJN, F. “Catalyst deactivation: is it predictable?” *Applied Catalysis A: General*, v. 212, n. 1-2, pp. 3–16, apr. 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00842-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00842-5)>.
- [116] HOLLAK, S. A. W., DE JONG, K. P., VAN ES, D. S. “Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids: Elucidation of the Inhibition Process”, *ChemCatChem*, v. 6, n. 9, pp. 2648–2655, sep. 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cctc.201402290>>.
- [117] OYAMA, S. T. “Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides”, *Catalysis Today*, v. 15, n. 2, pp. 179–200, 1992. doi: 10.1016/0920-5861(92)80175-M. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(92\)80175-M](https://doi.org/10.1016/0920-5861(92)80175-M)>.
- [118] MÄKI-ARVELA, P., ROZMYŚŁOWICZ, B., LESTARI, S., et al. “Catalytic Deoxygenation of Tall Oil Fatty Acid over Palladium Supported on Mesoporous Carbon”, *Energy & Fuels*, v. 25, n. 7, pp. 2815–2825, jul 2011. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef200380w>>.

- [119] AFSHAR TAROMI, A., KALIAGUINE, S. “Green diesel production via continuous hydrotreatment of triglycerides over mesostructured γ -alumina supported NiMo/CoMo catalysts”, *Fuel Processing Technology*, v. 171, pp. 20–30, mar. 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.024>>.
- [120] BEZERGIANNI, S., DIMITRIADIS, A., SFETSAS, T., et al. “Bioresource Technology Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II : Effect of temperature on hydrocarbon composition”, *Bioresource Technology*, v. 101, n. 19, pp. 7658–7660, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.043>>.
- [121] ŠIMÁČEK, P., KUBIČKA, D., ŠEBOR, G., et al. “Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel”, *Fuel*, v. 88, n. 3, pp. 456–460, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.022>>.
- [122] NIKULSHIN, P. A., SALNIKOV, V. A., VARAKIN, A. N., et al. “The use of Co-MoS catalysts supported on carbon-coated alumina for hydrodeoxygenation of guaiacol and oleic acid”, *Catalysis Today*, v. 271, pp. 45–55, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.032>>.
- [123] ROCHA, A. S., SOUZA, L. A., OLIVEIRA, R. R., et al. “Hydrodeoxygenation of acrylic acid using $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, *Applied Catalysis A: General*, v. 531, pp. 69–78, 2017.
- [124] YANG, Y., WANG, Q., ZHANG, X., et al. “Hydrotreating of C_{18} fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/ SiO_2 - Al_2O_3 ”, *Fuel Processing Technology*, v. 116, pp. 165–174, dec 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.05.008><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382013002038>>.
- [125] CHAPRA, S. C. *Applied Numerical Methods with MATLAB for Engineers and Scientists*. 4 ed. New York, McGraw-Hill Education, 2018.
- [126] GILAT, A., SUBRAMANIAM, V. *Métodos numéricos para engenheiros e cientistas: uma introdução com aplicações usando o MATLAB*. 1 ed. Porto Alegre, Bookman, 2008.
- [127] FOGLER, H. S. *Essentials of Chemical Reaction Engineering*. 4 ed. Boston, Pearson Educacion, 2011.
- [128] HELFFERICH, F. *Kinetics of Multistep Reactions*. Comprehensive Chemical Kinetics. Elsevier Science, 2004.

- [129] FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B., WILDE, J. D. *Chemical reactor analysis and design*. 3 ed. Danvers, John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [130] KITTRELL, J. “Mathematical Modeling of Chemical Reactions”. v. 8, *Advances in Chemical Engineering*, pp. 97–183, Academic Press, 1970. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(08\)60184-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(08)60184-2)>.
- [131] SCHWAAB, M., PINTO, J. C. “Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 10, pp. 2750–2764, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.020>>.
- [132] SCHWAAB, M., BISCAIA, E. C., MONTEIRO, J. L., et al. “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 6, pp. 1542–1552, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.11.024>>.
- [133] POWELL, M. J. D. “A New Algorithm for Unconstrained Optimization”. In: Rosen, J., Mangasarian, O., Ritter, K. (Eds.), *Nonlinear Programming - Proceedings of a Symposium Conducted by the Mathematics Research Center, the University of Wisconsin–Madison*, pp. 31–65, New York, may 1970. Academic Press. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-597050-1.50006-3>>.
- [134] BYRD, R. H., SCHNABEL, R. B., SHULTZ, G. A. “Approximate solution of the trust region problem by minimization over two-dimensional subspaces”, *Mathematical Programming*, v. 40, n. 1-3, pp. 247–263, 1988.
- [135] COLEMAN, T. F., LI, Y. “An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds”, *SIAM Journal on Optimization*, v. 6, n. 2, pp. 418–445, 1996. Disponível em: <<http://epubs.siam.org/doi/10.1137/0806023>>.
- [136] LE, T. M., FATAHI, B., KHABBAZ, H., et al. “Numerical optimization applying trust-region reflective least squares algorithm with constraints to optimize the non-linear creep parameters of soft soil”, *Applied Mathematical Modelling*, v. 41, pp. 236–256, jan. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apm.2016.08.034>>.
- [137] YUAN, Y.-X. “A Review of Trust Region Algorithms for Optimization”. In: *Proceedings of the Fourth International Congress on Industrial and Applied Mathematics [ICM99]*, pp. 271–282, 1999. Disponível em: <<ftp://ftp.cc.ac.cn/pub/yyx/papers/p995.pdf>>.

- [138] FACCIN, D. J. L., CORRÊA, M. P., RECH, R., et al. “Modeling P(3HB) production by *Bacillus megaterium*”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 87, n. 3, pp. 325–333, mar. 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.2713>>.
- [139] ANSCOMBE, F. J., TUKEY, J. W. “The Examination and Analysis of Residuals”, *Technometrics*, v. 5, n. 2, pp. 141, may 1963. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1548-1409.2011.01096.x>>.
- [140] ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N. *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*. Marcel Dekker, 2000.
- [141] MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. Wiley, 2013.
- [142] ANSCOMBE, F. J. “Graphs in Statistical Analysis”, *The American Statistician*, v. 27, n. 1, pp. 17–21, feb 1973. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00031305.1973.10478966>>.
- [143] BECK, J. V. “Sequential Methods In Parameter Estimation”. In: Woodbury, K. A. (Ed.), *Inverse Engineering Handbook*, 1 ed., cap. 1, pp. 1–40, Boca Raton, CRC Press, 2003.
- [144] RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. *Experimental Design and Process Optimization*. 1 ed. Boca Raton, CRC Press, 2014.
- [145] FELLER, W. “The fundamental limit theorems in probability”, *Bulletin of the American Mathematical Society*, v. 51, n. 11, pp. 800–833, nov 1945. Disponível em: <<https://doi.org/10.1090/S0002-9904-1945-08448-1>>.
- [146] TROTTER, H. F. “An elementary proof of the central limit theorem”, *Archiv der Mathematik*, v. 10, n. 1, pp. 226–234, dec 1959. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01240790>>.
- [147] FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall PTR, 2006.
- [148] LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. 3 ed. São Paulo, Blucher, 2000.
- [149] KLAEWKLA, R., AREND, M., HOELDERICH, W. F. “A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems”. In: Nakajima, H. (Ed.), *Mass Transfer*, cap. 29, Rijeka, IntechOpen, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/22962>>.

- [150] MEARS, D. E. “Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 10, n. 4, pp. 541–547, 1971. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/i260040a020>>.
- [151] WEISZ, P. B., PRATER, C. D. “Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis”. In: Frankenburg, W. G., Komarewsky, V. I., Rideal, E. K. (Eds.), *Advances in Catalysis*, v. 6, pp. 143–196, Academic Press, 1954. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60390-9](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60390-9)>.
- [152] SIDDIQI, M. A., LUCAS, K. “Correlations for prediction of diffusion in liquids”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 64, n. 5, pp. 839–843, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cjce.5450640519>>.
- [153] THOENES, D., KRAMERS, H. “Mass transfer from spheres in various regular packings to a flowing fluid”, *Chemical Engineering Science*, v. 8, n. 3, pp. 271–283, 1958. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(58\)85034-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(58)85034-4)>.
- [154] GREEN, D. W., PERRY, R. H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw Hill professional. McGraw-Hill Education, 2007.
- [155] VALERI, D., MEIRELLES, A. J. A. “Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 74, n. 10, pp. 1221–1226, 1977. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/s11746-997-0048-6>>.
- [156] HOTTEL, H. C., NOBLE, J. J., SAROFIM, A. F., et al. “Heat and Mass Transfer”. In: Green, D. W., Perry, R. H. (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8 ed., cap. 5, p. 82, McGraw-Hill Education, 2007.
- [157] LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2005.
- [158] DETTMER-WILDE, K., ENGEWALD, W. “Quantitative Analysis”. In: Dettmer-Wilde, K., Engewald, W. (Eds.), *Practical Gas Chromatography*, cap. 8, pp. 271–302, Berlin, Springer, 2014.
- [159] STERNBERG, J. C., GALLAWAY, W. S., JONES, D. T. L. “The mechanism of response of flame ionization detectors”. In: Brenner, N., Callen, J. E., Weiss, M. D. (Eds.), *Gas chromatography: third international symposium*, v. 3, pp. 231–267. Academic Press, 1962.
- [160] FAIOLA, C. L., ERICKSON, M. H., FRICAUD, V. L., et al. “Quantification of biogenic volatile organic compounds with a flame ionization detector using

the effective carbon number concept”, *Atmospheric Measurement Techniques*, v. 5, n. 8, pp. 1911–1923, aug 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.5194/amt-5-1911-2012>>.

- [161] JORGENSEN, A. D., PICEL, K. C., STAMOUDIS, V. C. “Prediction of gas chromatography flame ionization detector response factors from molecular structures”, *Analytical Chemistry*, v. 62, n. 7, pp. 683–689, 1990. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00206a007>>.
- [162] KIM, Y.-H., KIM, K.-H., SZULEJKO, J. E., et al. “Experimental validation of an effective carbon number-based approach for the gas chromatography–mass spectrometry quantification of ‘compounds lacking authentic standards or surrogates’”, *Analytica Chimica Acta*, v. 830, pp. 32–41, jun. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.04.052>>.
- [163] SCANLON, J. T., WILLIS, D. E. “Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept”, *Journal of Chromatographic Science*, v. 23, pp. 333–340, 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/chromsci/23.8.333>>.
- [164] SZULEJKO, J. E., KIM, K.-H. “Re-evaluation of effective carbon number (ECN) approach to predict response factors of ‘compounds lacking authentic standards or surrogates’ (CLASS) by thermal desorption analysis with GC–MS”, *Analytica Chimica Acta*, v. 851, pp. 14–22, dec. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.08.033>>.
- [165] EDGAR, T. F., HIMMELBLAU, D. M., LASDON, L. S. *Optimization of chemical processes*. McGraw-Hill, 2001.
- [166] ALBERTON, K. P. F. *Identificabilidade de parâmetros: aspectos conceituais e desenvolvimento de novos procedimentos*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química, 2013.
- [167] PINTO, J. C., LOBAO, M. W., ALBERTON, A. L., et al. “Critical Analysis of Kinetic Modeling Procedures”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 9, n. 1, pp. 1–15, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.2202/1542-6580.2796>>.
- [168] BARD, Y. *Nonlinear Parameter Estimation*. 1 ed. San Diego, Academic Press Inc., 1974.

Apêndice A

Cálculo da energia de ativação aparente

As energias de ativação aparentes para a reação de hidredesoxigenação do ácido oleico nas diferentes velocidades espaciais mássicas estudadas podem ser determinadas assumindo-se que a reação é de pseudo-primeira ordem, aproximação válida devido à presença de grande excesso de hidrogênio no sistema.

Desta forma, sendo a equação de projeto de um reator tubular de leito fixo dada pela Equação A.1:

$$r_{HDO} = -\frac{dF_A}{dW} \quad (\text{A.1a})$$

$$F_A = F_{A_0}(1 - X_A)$$

$$r_{HDO} = F_{A_0} \frac{dX_A}{dW} \quad (\text{A.1b})$$

E seja a equação da taxa para uma reação de pseudo-primeira ordem dada pela Equação A.2,

$$r_{HDO} = k_{HDO}C_A \quad (\text{A.2a})$$

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$$

$$r_{HDO} = k_{HDO}C_{A_0}(1 - X_A) \quad (\text{A.2b})$$

igualando as Equações A.1 e A.2, rearranjando e integrando, a constante cinética (k_{HDO}) pode ser definida pela relação presente na Equação A.3:

$$F_{A_0} \frac{dX_A}{dW} = k_{HDO}C_{A_0}(1 - X_A)$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{(1-X_A)} dX_A = \frac{k_{HDO}C_{A_0}}{F_{A_0}} \int_0^W dW$$

$$k_{HDO} = -\ln(1-X_A) \frac{F_{A_0}}{WC_{A_0}} \quad (A.3)$$

A constante cinética (k_{HDO}) é dependente da temperatura e esta dependência está relacionada a partir da equação de Arrhenius, conforme Equação A.4.

$$k_{HDO} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (A.4)$$

Igualando as Equações A.3 e A.4, definindo uma nova constante (k^*) que agrupa as demais constantes e rearranjando os termos, e aplicando o logaritmo natural em ambos lados da equação obtém-se a Equação A.5:

$$-\ln(1-X_A) \frac{F_{A_0}}{WC_{A_0}} = k_0 \exp\left(\frac{-E_{aap}}{RT}\right)$$

$$-\ln(1-X_A) = \frac{WC_{A_0}k_0}{F_{A_0}} \exp\left(\frac{-E_{aap}}{RT}\right)$$

$$-\ln(1-X_A) = k^* \exp\left(\frac{-E_{aap}}{RT}\right)$$

$$\ln[-\ln(1-X_A)] = \ln(k^*) - \frac{E_{aap}}{R} \frac{1}{T} \quad (A.5)$$

A Equação A.5 representa a correlação linear existente entre o termo $\ln[-\ln(1-X_A)]$ e o inverso da temperatura ($1/T$), e a partir do coeficiente angular da reta é possível determinar as energias de ativação aparentes (E_{aap}).

Apêndice B

Avaliação da existência de limitações difusionais

Limitações de transferência de massa desempenham um papel importante na taxa de reação. Em reações gás-líquido catalisadas por sólidos porosos, a transferência de massa entre as múltiplas fases é um dos fenômenos mais importantes, e influencia a atividade e seletividade do catalisador. Para que a reação ocorra, os reagentes que estão tipicamente nas fases gasosa e líquida devem difundir-se através da camada limite formada ao redor da partícula de catalisador (difusão externa), depois devem difundir-se através dos poros do catalisador (difusão interna). Após a adsorção, a reação ocorre nos sítios ativos e os produtos formados desorvem-se e difundem-se do interior dos poros até o seio gás-líquido (fase *bulk*) [149].

Muitas reações são limitadas pelas etapas de difusão externa ou interna. Se as etapas de transferência de massa são muito rápidas, não há gradiente de concentração e as etapas de transferência de massa não afetam a taxa de reação. Mas se a difusão for lenta, a resistência de transferência de massa externa é alta e se torna um fator importante em relação à taxa total de reação [147, 149].

A existência de limitações difusionais pode ser verificada de forma simples e aproximada calculando-se o critério de MEARS [150] para difusão externa (B.1) e o de WEISZ e PRATER [151] para difusão interna (B.2), segundo os quais, não há limitações de difusão se as seguintes condições forem satisfeitas [147]:

$$C_{Mears} = \frac{-r'_{obsA} \rho_l R_p n}{k_c C_{AO,b}} < 0,15 \quad (B.1)$$

$$C_{WP} = \frac{-r'_{obs} \rho_c R_p^2}{D_e C_{AO,s}} \ll 1,00 \quad (B.2)$$

Sendo:

r'_{obs} = Taxa de reação observada.

ρ_l = Massa específica aparente do leito catalítico.

ρ_c = Massa específica real do catalisador.

R_p = Raio da partícula.

n = Ordem da reação.

k_c = Coeficiente de transferência de massa.

D_e = Difusividade efetiva.

$C_{AO,b}$ = Concentração de ácido oleico no *bulk*.

$C_{AO,s}$ = Concentração de ácido oleico na superfície do catalisador.

A taxa de reação observada (r'_{obs}) pode ser calculada a partir da Equação B.3,

$$-r'_{obs} = \frac{-\ln(1 - X_{AO})}{W/F_{AO}} \quad (B.3)$$

na qual X_{AO} é a conversão do ácido oleico, W é a massa de catalisador e F_{AO} é a vazão molar de ácido oleico. Foram utilizados os dados experimentais da condição que resultou na maior conversão do ácido oleico ($T = 340$ °C, $WHSV = 20$ h⁻¹), assumindo que os efeitos difusivos tendem a aumentar com o aumento da conversão, de forma que esses resultados sejam extensíveis ao restante do planejamento experimental.

A difusividade efetiva (D_e) pode ser calculada por meio da Equação B.4 [149],

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_{b,e}} + \frac{1}{D_{k,e}} \quad (B.4)$$

em que $D_{b,e}$ e $D_{k,e}$ são as difusividades efetivas para a difusão no *bulk* e para a difusão de Knudsen, respectivamente.

$D_{b,e}$ e $D_{k,e}$ podem ser calculadas utilizando as Equações B.5 e B.6 [149],

$$D_{b,e} = \frac{D_{AB}\phi}{\theta} \quad (B.5)$$

$$D_{k,e} = 1,94 \times 10^4 \frac{\phi^2}{\theta S_g \rho_c} \sqrt{\frac{T}{MM}} \quad (B.6)$$

sendo D_{AB} a difusividade no *bulk*, ϕ a fração de vazios (porosidade) da partícula sólida, θ o fator de tortuosidade dos poros, S_g a área específica do catalisador, ρ_c a massa específica real do catalisador, T a temperatura de reação, e MM a massa molar da espécie em difusão.

Para misturas líquidas orgânicas de espécies polares e apolares, a difusividade no *bulk* (D_{AB}) pode ser obtida pela correlação de SIDDIQI e LUCAS [152], mostrada na Equação B.7,

$$D_{AB} = 9,89 \times 10^{-8} \frac{V_B^{0,265} T}{V_A^{0,45} \mu_B^{0,907}} \quad (\text{B.7})$$

na qual V_A e V_B são os volumes molares do soluto e do solvente respectivamente, μ_B é a viscosidade do solvente no ponto de ebulição e T é a temperatura.

O coeficiente de transferência de massa (k_c) pode ser obtido a partir da correlação de THOENES e KRAMERS [153], mostrada na Equação B.8,

$$k_c = \frac{1 - \phi}{\phi} \left(\frac{D_{AB}}{d_p} \right) Sh' \quad (\text{B.8})$$

em que ϕ é a porosidade do catalisador, D_{AB} é a difusividade no *bulk*, d_p é o diâmetro da partícula e Sh' é o número de Sherwood.

O número de Sherwood (Sh') pode ser calculado utilizando-se a Equação B.9 [153],

$$Sh' = \left(Re' \right)^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{B.9})$$

em que Re' é o número de Reynolds e Sc é o número de Schmidt, calculados a partir das correlações presentes nas Equações B.10 e B.11 [147, 153],

$$Re' = \frac{U d_p}{(1 - \phi) \nu} \quad (\text{B.10})$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (\text{B.11})$$

nas quais U é a velocidade superficial, d_p é o diâmetro da partícula, ϕ é a porosidade do catalisador, ν é a viscosidade cinemática e D_{AB} é a difusividade no *bulk*.

Adicionalmente, as seguintes correlações (Equações B.12 e B.13) fazem-se necessárias [147],

$$U = \frac{v_0}{A_c} \quad (\text{B.12})$$

$$A_c = \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{B.13})$$

sendo que v_0 é a vazão volumétrica, A_c é a área da seção transversal do reator e d é o diâmetro interno do reator.

Nas Tabelas B.1 e B.2 estão presentes os valores de todas as variáveis utilizadas nos cálculos efetuados a partir das equações apresentadas.

Tabela B.1: Variáveis empregadas nos cálculos das Equações B.3-B.13.

Variável	Descrição	Unidade	Valor	Fonte
X_{AO}	Conversão do ácido oleico	—	0,9064	Eq. 3.3
W	Massa de catalisador	g	0,0792	Medido
F_{AO}	Vazão molar de ácido oleico	mol s ⁻¹	$1,3768 \times 10^{-6}$	Medido
ϕ	Porosidade do catalisador	—	0,6133	[20]
θ	Fator de tortuosidade dos poros	—	3,00	[147]
S_g	Área específica do catalisador	cm ² g ⁻¹	$1,29 \times 10^6$	[20]
ρ_c	Massa específica real do catalisador	g cm ⁻³	$2,046 \times 10^{-3}$	[20]
T	Temperatura de reação	K	613,15	Medido
MM	Massa molar do ácido oleico	g mol ⁻¹	282,47	[154]
V_A	Volume molar do ácido oleico	cm ³ mol ⁻¹	315,60	[154]
V_B	Volume molar do dodecano	cm ³ mol ⁻¹	286,51	[154]
μ_B	Viscosidade dinâmica do dodecano ^a	mPa s	0,1954	[154]
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador	cm	$7,4 \times 10^{-3}$	[20]
ν	Viscosidade cinemática do ácido oleico ^b	cm ² s ⁻¹	$3,8077 \times 10^{-2}$	[155]
v_0	Vazão volumétrica de ácido oleico	cm ³ s ⁻¹	$4,3452 \times 10^{-4}$	Medido
d	Diâmetro interno do reator	cm	0,40	Medido

^a Na temperatura de ebulição.

^b Na temperatura da reação.

Partindo do pressuposto de que não há limitação difusional externa, e por conseguinte não há gradiente de concentração, admitiu-se que a concentração de ácido oleico na superfície do catalisador ($C_{AO,s}$) é igual à concentração de ácido oleico no *bulk* ($C_{AO,b}$).

Na Tabela B.3 encontram-se os valores estimados para os critérios de Mears e de Weisz-Prater, que atenderam às condições impostas para que os efeitos de difusão externa e interna não sejam significativos.

Logo, conclui-se que nas condições avaliadas neste trabalho não houve limitação difusional externa ou interna, o que torna válida a premissa de que a concentração de ácido oleico seja igual na superfície do catalisador e no *bulk*, adotada para o cálculo do critério de Weisz-Prater.

De acordo com HOTTEL *et al.* [156] e com valores tabelados na obra de LIDE [157], a magnitude da difusividade de gases é maior do que a de líquidos em 4 ordens de

Tabela B.2: Variáveis empregadas nos cálculos dos critérios de Mears e de Weisz-Prater.

Variável	Descrição	Unidade	Valor	Fonte
r'_{obs}	Taxa de reação observada	$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	$4,1177 \times 10^{-5}$	Eq. B.3
ρ_l	Massa específica aparente do leito catalítico	g cm^{-3}	$7,91 \times 10^{-4}$	[20]
ρ_c	Massa específica real do catalisador	g cm^{-3}	$2,046 \times 10^{-3}$	[20]
R_p	Raio da partícula de catalisador	cm	$3,7 \times 10^{-3}$	[20]
n	Ordem de reação	–	1	Premissa
k_c	Coefficiente de transferência de massa	cm s^{-1}	$8,3078 \times 10^{-4}$	Eq. B.8
D_e	Difusividade efetiva	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$1,8331 \times 10^{-5}$	Eq. B.4
$C_{AO,b}$	Concentração de ácido oleico no <i>bulk</i>	mol cm^{-3}	$3,451 \times 10^{-4}$	Medido
$C_{AO,s}$	Concentração de ácido oleico na superfície do catalisador	mol cm^{-3}	$3,451 \times 10^{-4}$	Medido

Tabela B.3: Valores estimados para os critérios de Mears e de Weisz-Prater.

Critério	Difusão	Condição	Valor estimado
Mears [150]	Externa	$< 0,15$	$1,4587 \times 10^{-4}$
Weisz-Prater [151]	Interna	$\ll 1,00$	$1,8232 \times 10^{-4}$

grandeza. Diante disso e, sabendo que o coeficiente de transferência de massa (k_c) e a difusividade efetiva (D_e) são diretamente proporcionais à difusividade, pode-se afirmar que os critérios de Weisz-Prater e de Mears serão sempre de magnitude inferior para gases em relação a líquidos, de modo que, como os critérios indicaram que não houve limitações difusionais internas ou externas para o ácido oleico, o mesmo é verdadeiro para o hidrogênio (reagente gasoso).

Apêndice C

Cromatogramas típicos e fatores de resposta

Na Figura C.1 apresenta-se um cromatograma típico da carga reacional contendo 12,5% (m/m) de ácido oleico no solvente dodecano e 2,5% de tetradecano como padrão interno, e na Figura C.2 apresenta-se um cromatograma do efluente reacional empregando-se $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para uma reação realizada à $T = 320\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 20\text{ h}^{-1}$ e $P = 30\text{ bar}$ como exemplo. Ambos foram obtidos a partir da metodologia para identificação e quantificação de produtos líquidos, descrita na Seção 3.1.5.

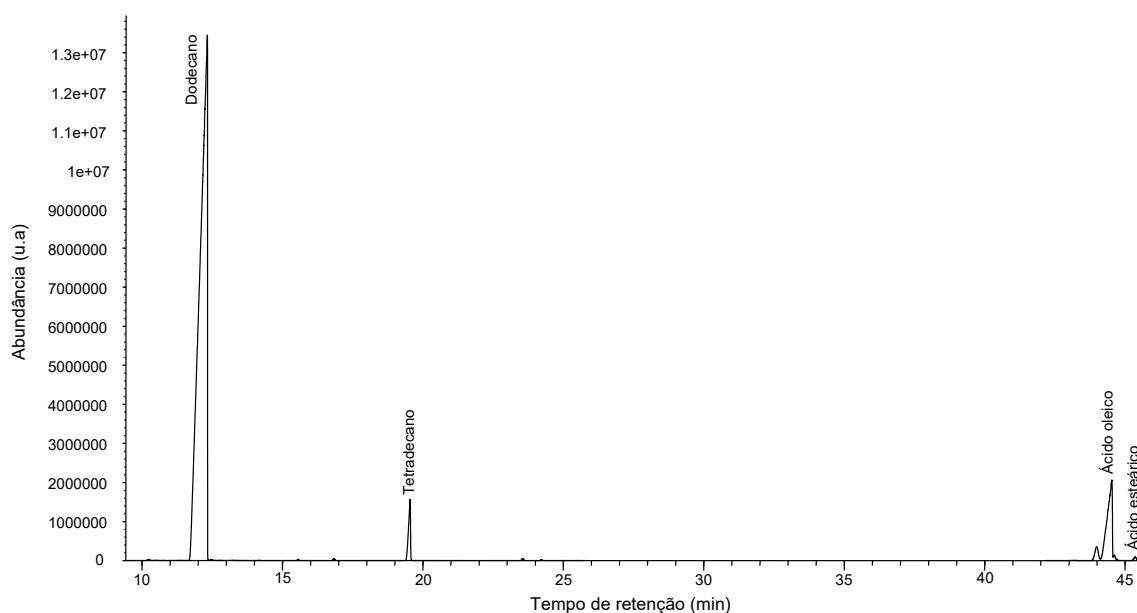


Figura C.1: Cromatograma da carga reacional (12,5% (m/m) AO/n-C₁₂, 2,5% n-C₁₄ como padrão interno).

A resposta do detector (FID) depende da natureza do analito. Sabendo que quantidades iguais de analitos diferentes geralmente resultam em áreas de pico diferentes, daí advém a definição do fator de resposta (FR). O fator de resposta do analito i é definido

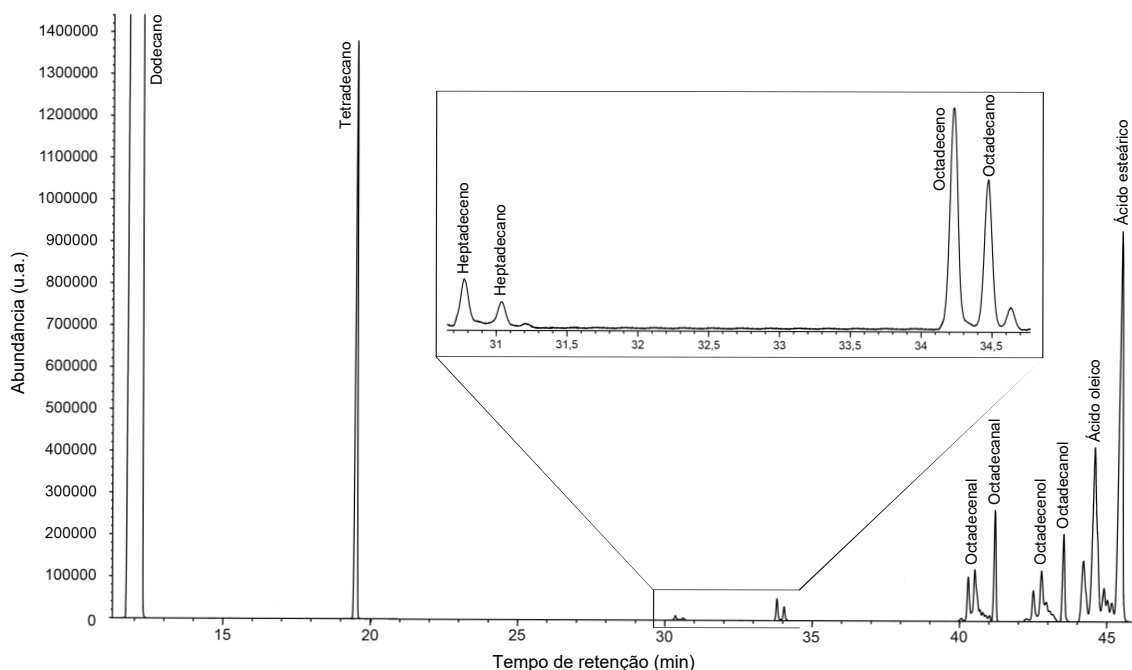


Figura C.2: Cromatograma do efluente reacional empregando-se $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T = 320\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 20\text{ h}^{-1}$ e $P = 30\text{ bar}$).

como a relação entre a quantidade de i (massa ou concentração) e a área de seu pico. Já a variância analítica é ponderada pelo fator de resposta relativo (FRR). O fator de resposta relativo é a razão entre o valor do FR do analito i e o valor do FR do composto de referência [158].

Para casos em que padrões de referência não estejam disponíveis, os fatores de resposta relativos podem ser estimados baseado na estrutura molecular do analito, utilizando o conceito de número de carbono efetivo (ECN), introduzido em 1962 por STERNBERG *et al.* [159], e que leva em consideração o número de átomos de carbono do analito e a contribuição dos diferentes grupos funcionais.

O número de carbono efetivo pode ser estimado pelo somatório das contribuições dos átomos de carbono e dos heteroátomos, conforme Tabela C.1, que por sua vez pode ser usado para prever fatores de resposta relativos com precisão razoável [160–164].

Estimado o ECN, o fator de resposta relativo em peso ($FRR_{i(w)}$) de um analito pode ser calculado utilizando a Equação C.1, em que MM é a massa molar e os subscritos i e R representam o analito e o composto de referência, respectivamente [158].

$$FRR_{i(w)} = \frac{MM_i ECN_R}{MM_R ECN_i} \quad (\text{C.1})$$

Os fatores de resposta relativos e os tempos de retenção das espécies identificadas nas amostras dos efluentes reacionais estão presentes na Tabela C.2. Tetradecano ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$) foi utilizado como composto de referência.

Tabela C.1: Contribuições da estrutura para a resposta do FID [159].

Átomo	Tipo	Contribuição ao ECN
C	Alifático	1,00
	Aromático	1,00
	Oleofínico	0,95
	Acetilênico	1,30
	Carbonila	0,00
	Nitrila	0,30
O	Éter	-1,00
	Álcool primário	-0,60
	Álcool secundário	-0,75
	Álcool terciário ou éster	-0,25
Cl	Dois ou mais átomos em um mesmo carbono alifático	-0,12 por Cl
	Em C oleofínico	0,05
N	Em aminas	Similar ao O em álcoois

Tabela C.2: Fator de resposta relativo e tempo de retenção das espécies em estudo.

Espécie	Fator de resposta relativo	Tempo de retenção (min)
Dodecano	0,9302	12,3
Tetradecano	1,0000	19,6
Heptadeceno	0,9269	30,4
Heptadecano	0,9219	30,6
Octadeceno	0,9265	33,8
Octadecano	0,9217	34,0
Octadecenal	1,0302	40,5
Octadecanal	1,0349	41,2
Octadecenol	1,0140	42,8
Octadecanol	1,0187	43,5
Ácido oleico*	1,0390	44,6
Ácido esteárico*	1,0432	45,5

* Espécies derivatizadas.

Apêndice D

Conversão de ácido oleico em função do tempo de reação

Na Figura D.1 apresenta-se as conversões do ácido oleico observadas em função do tempo de reação para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e para o SiC e a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperatura de $340\text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial mássica de 20 h^{-1} e pressão de 30 bar.

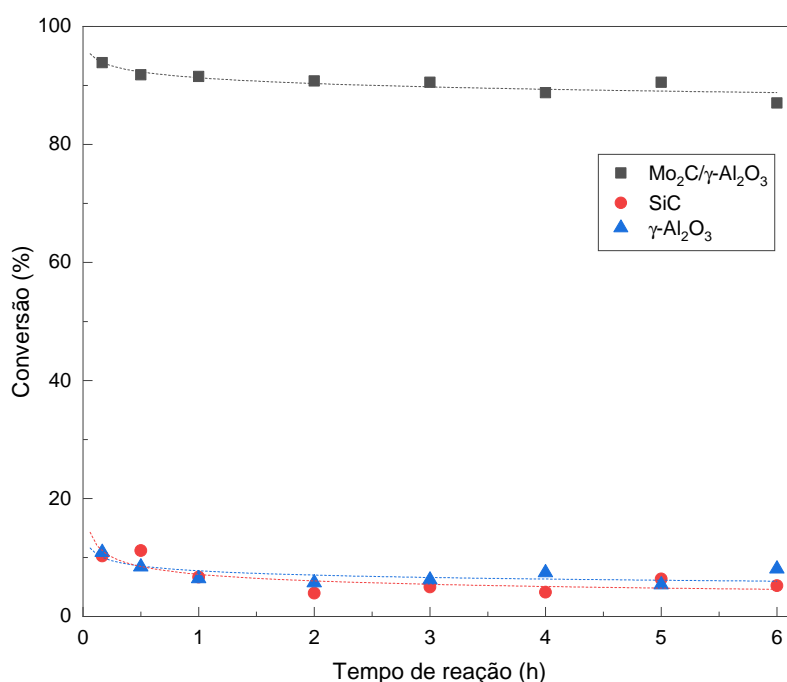


Figura D.1: Conversão do ácido oleico em função do tempo de reação empregando-se $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e os testes em branco com SiC e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{WHSV} = 20\text{ h}^{-1}$, $T = 340\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 30\text{ bar}$; as linhas de tendência foram adicionadas apenas para facilitar a visualização).

Na Figura D.2 estão presentes as conversões do ácido oleico observadas em função do tempo de reação para as velocidades espaciais mássicas de 20, 30, 40, 50 e 60 h^{-1} , respectivamente, a pressão de 30 bar, nas diferentes temperaturas avaliadas.

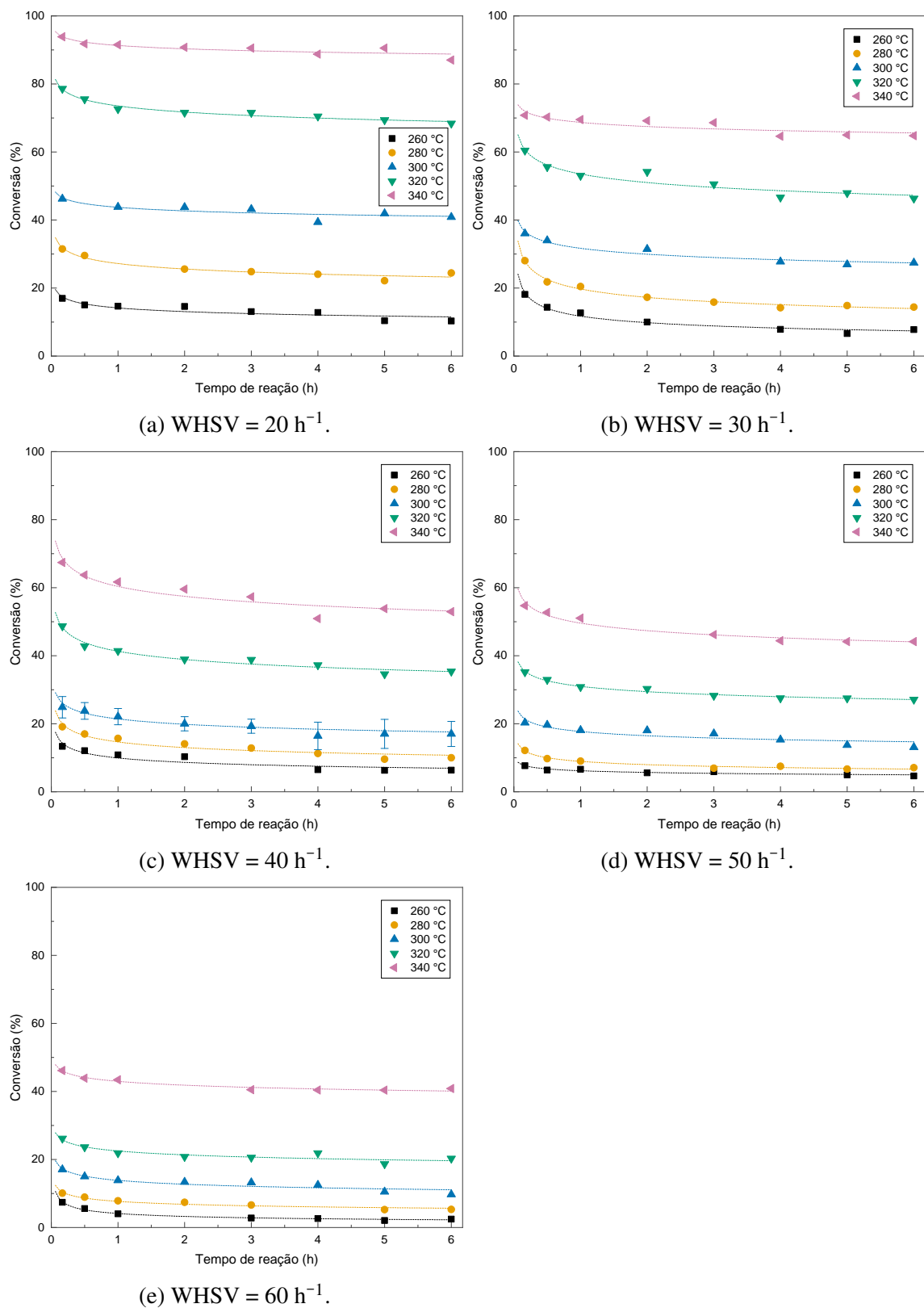


Figura D.2: Conversão do ácido oleico em função do tempo de reação empregando-se $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas e velocidades espaciais mássicas ($P_{H_2} = 30 \text{ bar}$; as linhas de tendência foram adicionadas apenas para facilitar a visualização).

Apêndice E

Método da máxima verossimilhança

Um problema comum em observações experimentais é compreender os vínculos existentes entre as variáveis que compõe um problema e, se de fato esse vínculo existe. Nesse contexto, o planejamento de experimentos e a estimação de parâmetros representam ferramentas que permitem estabelecer e interpretar esses vínculos [102, 110].

Um modelo matemático é uma representação aproximada dos aspectos essenciais de um sistema, uma tentativa de explicar e imitar a realidade, e não é capaz de incorporar todas as características do processo real que está sendo modelado. Um modelo é desenvolvido baseado em observações e em um conjunto de hipóteses admitidas pelo pesquisador, que define quais fatores são relevantes e quão complexo o modelo deve ser [110, 165].

Na Figura E.1 apresenta-se de forma geral as etapas que compõe a metodologia para tratar um problema científico.

Os modelos em geral são compostos basicamente por três elementos:

- As variáveis independentes,
- As variáveis dependentes,
- Os parâmetros.

Os parâmetros são certos valores ou constantes presentes nessas relações funcionais, que não podem ser medidos, e estimá-los consiste em obter dados experimentais e compará-los com um modelo disponível para o processo, inferindo seu valor de tal forma que as predições do modelo sejam as mais próximas possíveis dos valores medidos experimentalmente [110, 166].

A estimação de parâmetros permite conectar as observações experimentais à natureza teórica e quantitativa do problema, de modo a compreender os dados obtidos, discriminar variáveis relevantes, propor modelos, simular processos, e outros [110].

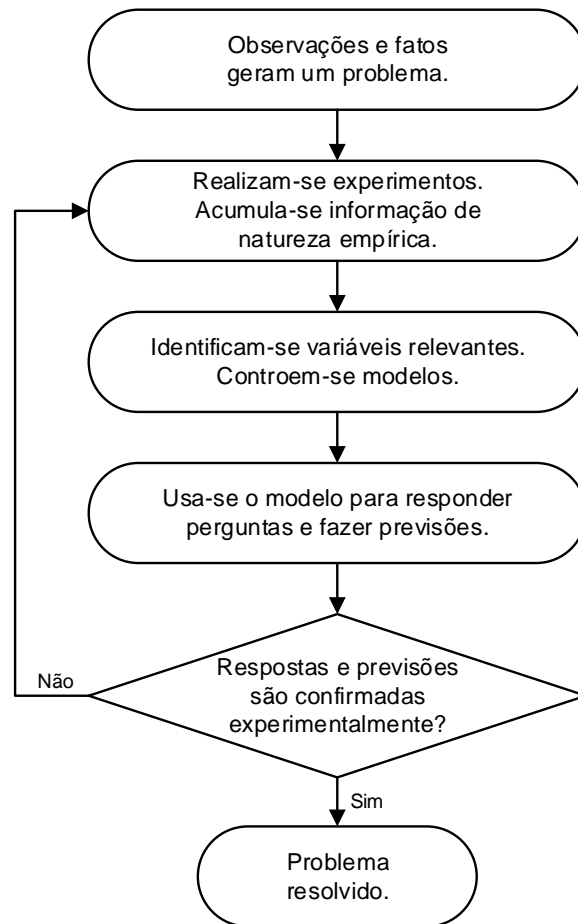


Figura E.1: Etapas do método científico (Adaptado de SCHWAAB e PINTO [110]).

Pode-se citar alguns elementos fundamentais que caracterizam o procedimento de estimação de parâmetros [110, 143, 166]:

- Há um modelo de referência, sobre o qual os parâmetros são variados até que as predições do modelo se aproximem ao máximo dos dados experimentais. Dessa forma, os parâmetros do modelo são as verdadeiras variáveis consideradas.
- Deve existir uma métrica (função objetivo) que permita determinar o quanto os dados preditos pelo modelo se distanciam dos dados experimentais.
- Deve-se implementar uma rotina de otimização para obtenção do mínimo da função objetivo, e que conseqüentemente permita que a similaridade entre os experimentos e as predições seja máxima.
- Assume-se que existem incertezas características da medição, e estima-se uma região de confiança onde é possível encontrar os valores verdadeiros.

Uma maneira bastante comum de efetuar a estimação de parâmetros é fazer uso do método da máxima verossimilhança, um método relativamente simples que pode ser

aplicado a qualquer distribuição de probabilidade, desde que se conheça a forma como se comportam os erros de medição na região experimental [110, 166, 167]. Esse método parte dos seguintes pressupostos e hipóteses simplificadoras:

HIPÓTESE 1. ADMITE-SE QUE AS DISTRIBUIÇÕES DOS ERROS EXPERIMENTAIS NA REGIÃO DE EXPERIMENTAÇÃO SÃO CONHECIDAS.

Geralmente, assume-se implicitamente que os erros experimentais seguem a distribuição de probabilidade normal [109], e desta forma, a densidade de probabilidades das variáveis medidas (\wp), que é uma função que descreve a probabilidade relativa de uma variável aleatória tomar um valor em dado intervalo, tem a forma da Equação E.1,

$$\wp(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}, \mathbf{V}_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\mathbf{V}_z)}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathbf{z}^e - \mathbf{z})^T \mathbf{V}_z^{-1} (\mathbf{z}^e - \mathbf{z}) \right] \quad (\text{E.1})$$

sendo que \mathbf{z} é o vetor que contém as variáveis dependentes e independentes e \mathbf{V}_z refere-se à matriz de covariância dos desvios de \mathbf{z} [110, 167].

HIPÓTESE 2. ADMITE-SE QUE OS EXPERIMENTOS SÃO INDEPENDENTES.

Neste caso, a curva de densidade de probabilidades que descreve o conjunto de dados experimentais é resultado da composição das diferentes probabilidades de cada um dos resultados obtidos, e a relação de igualdade presente na Equação E.2 é verdadeira [110].

$$\wp(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}, \mathbf{V}_z) = \prod_{i=1}^{NE} \wp_i(\mathbf{z}_i^e, \mathbf{z}_i, \mathbf{V}_{z_i}) \quad (\text{E.2})$$

Sendo assim, a Equação E.1 pode ser reescrita na forma da Equação E.3,

$$\wp(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}, \mathbf{V}_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\mathbf{V}_{z_i})}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathbf{z}_i^e - \mathbf{z}_i)^T \mathbf{V}_{z_i}^{-1} (\mathbf{z}_i^e - \mathbf{z}_i) \right] \right\} \quad (\text{E.3})$$

na qual o subscrito i representa cada ponto das observações experimentais.

HIPÓTESE 3. ADMITE-SE QUE AS MEDIÇÕES DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES NÃO ESTÃO CORRELACIONADAS COM AS MEDIÇÕES DAS VARIÁVEIS DEPENDENTES.

É razoável considerar que é possível controlar com precisão as medidas das variáveis independentes (\mathbf{x}^e) e minimizar sobre elas o efeito do erro experimental das variáveis dependentes (\mathbf{y}^e). Logo, é válida a Equação E.4 [110].

$$\wp(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}, \mathbf{V}_z) = \prod_{i=1}^{NE} [\wp_{x_i}(\mathbf{x}_i^e, \mathbf{x}_i, \mathbf{V}_{x_i}) \wp_{y_i}(\mathbf{y}_i^e, \mathbf{y}_i, \mathbf{V}_{y_i})] \quad (\text{E.4})$$

Assim, a Equação E.3 assume a forma da Equação E.5:

$$\wp(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}, \mathbf{V}_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\mathbf{V}_{x_i})}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathbf{x}_i^e - \mathbf{x}_i)^T \mathbf{V}_{x_i}^{-1} (\mathbf{x}_i^e - \mathbf{x}_i) \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\mathbf{V}_{y_i})}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathbf{y}_i^e - \mathbf{y}_i)^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} (\mathbf{y}_i^e - \mathbf{y}_i) \right] \right\} \quad (\text{E.5})$$

Adicionalmente, considerando que os experimentos sejam realizados sob condições controladas, é válido supor que $(\mathbf{x}_i^e - \mathbf{x}_i) \approx 0$, *i.e.*, que o valor medido das variáveis independentes é o valor real, e a Equação E.5 pode ser reescrita conforme a Equação E.6:

$$\wp(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}, \mathbf{V}_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\mathbf{V}_{y_i})}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathbf{y}_i^e - \mathbf{y}_i)^T \mathbf{V}_{y_i}^{-1} (\mathbf{y}_i^e - \mathbf{y}_i) \right] \right\} \quad (\text{E.6})$$

Admitindo-se ainda que as medições podem ser realizadas de forma independente, a curva de densidade de probabilidade pode ser representada pela Equação E.7 [110],

$$\wp(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}, \mathbf{V}_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left[\prod_{j=1}^{NY} \wp_{y_{ij}}(y_{ij}^e, y_{ij}, \sigma_{y_{ij}}^2) \right] \quad (\text{E.7})$$

em que NE representa o número total de experimentos, NY representa o número de variáveis dependentes, e $\sigma_{y_{ij}}^2$ é a variância populacional da variável dependente y_j no experimento i .

Assim, a Equação E.6 toma a forma da Equação E.8,

$$\wp(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}, \mathbf{V}_z) = \prod_{i=1}^{NE} \prod_{j=1}^{NY} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \sigma_{y_{ij}}^2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij})^2}{\sigma_{y_{ij}}^2} \right] \right\} \quad (\text{E.8})$$

na qual considera-se individualmente a medição de cada variável dependente em cada experimento realizado.

HIPÓTESE 4. ADMITE-SE QUE O MODELO É PERFEITO.

Isto significa assumir que os desvios do modelo são devidos unicamente as incertezas experimentais, de forma que o modelo descreve perfeitamente o fenômeno. Através

desta hipótese pode-se considerar que o valor predito pelo modelo é igual ao valor real da variável ($\mathbf{z} = \mathbf{z}^m$), em que \mathbf{z}^m é o valor da variável calculado a partir de um modelo. Logo, a distribuição dos erros experimentais pode ser reescrita como $\wp(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}^m, \mathbf{V}_z)$ [110].

Além disso, a hipótese do modelo perfeito permite introduzir os parâmetros desconhecidos (α) do modelo na curva de densidade de probabilidades (Equação E.9),

$$\wp(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}^m, \mathbf{V}_z) = \prod_{i=1}^{NE} \prod_{j=1}^{NY} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{y_{ij}}^2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(\mathbf{x}_i, \alpha))^2}{\sigma_{y_{ij}}^2} \right] \right\} \quad (\text{E.9})$$

assumindo que o modelo descreve perfeitamente como as variáveis dependentes se comportam mediante a mudanças nas condições experimentais e nos parâmetros [110].

HIPÓTESE 5. ADMITE-SE QUE OS EXPERIMENTOS FORAM BEM EXECUTADOS.

Isto inclui admitir que a probabilidade de ocorrência dos dados experimentais obtidos é máxima, e que estes representam adequadamente a realidade experimental estudada. Por conseguinte, os pontos experimentais obtidos devem estar situados na região de máxima probabilidade de $\wp(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}^m, \mathbf{V}_z)$, o que torna o problema de estimação de parâmetros um problema de maximização da função probabilidade [110, 168].

Sabendo que o ponto de máximo de \wp coincide com o ponto de máximo de $\ln(\wp)$, e efetuando simplificações, obtém-se que o ponto de máximo da Equação E.9 equivale ao ponto de mínimo da Equação E.10, que é a função de máxima verossimilhança, onde cada diferença existente entre o dado experimental e o dado predito pelo modelo é ponderada pelo respectivo erro experimental [109, 110].

$$F_{obj}(\alpha) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(\mathbf{x}_i, \alpha))^2}{\sigma_{y_{ij}}^2} \quad (\text{E.10})$$

Assumindo-se ainda a hipótese de que a variância é constante por toda a faixa da variável resposta, obtém-se a função dos mínimos quadrados. Contudo, a função dos mínimos quadrados é bastante limitada, porque admite implicitamente que todas as variáveis analisadas são medidas de uma mesma variável, obtidas com a mesma precisão em qualquer condição experimental, o que geralmente não é verdadeiro [110, 167]

Apêndice F

Determinação da rota de reação

As 20 reações químicas presentes na Figura F.1 foram consideradas para a rota reacional. A partir de um modelo cinético de lei de potências, as constantes de taxa de todas as reações foram estimadas para cada temperatura, e são as presentes na Tabela F.1.

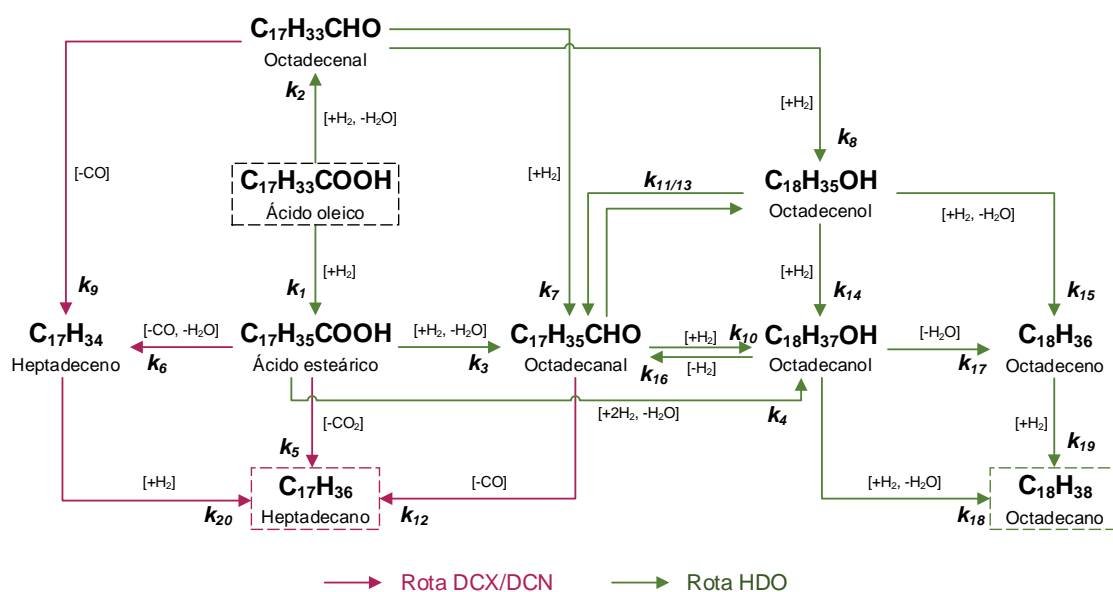


Figura F.1: Rota reacional contendo 20 possíveis reações químicas em fase líquida para HDO do ácido oleico empregando $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$ como catalisador.

De acordo com a equação de Arrhenius, o valor da constante cinética aumenta com a temperatura, o que também significa dizer que um aumento da temperatura gera aumento da velocidade da reação, o que usualmente, é observado. Além disso, o logaritmo natural das constantes cinéticas deve variar aproximadamente de forma linear com o inverso da temperatura se a reação seguir a equação de Arrhenius.

A partir desses critérios, cujo resultado da regressão linear pode ser visto nas Figuras F.2 e F.3, considerou-se que as reações 4, 5, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 16 e 17 não

Tabela F.1: Constantes cinéticas estimadas para as diferentes temperaturas.

T	260	280	300	320	340	1/T	0,00188	0,00181	0,00174	0,00169	0,00163
k1	1,12E+00	3,38E+00	6,60E+00	1,34E+01	1,50E+01	ln k1	0,12	1,22	1,89	2,59	2,71
k2	8,91E-01	1,24E+00	2,14E+00	5,03E+00	1,99E+01	ln k2	-0,12	0,21	0,76	1,62	2,99
k3	5,41E-05	2,04E-02	7,29E-02	7,48E-01	1,30E+01	ln k3	-9,82	-3,89	-2,62	-0,29	2,56
k4	1,73E+01	1,85E+01	3,75E-06	7,40E+00	1,18E+01	ln k4	2,85	2,92	-12,50	2,00	2,47
k5	2,45E-01	1,02E-01	1,36E-01	1,08E-01	6,33E-06	ln k5	-1,41	-2,29	-2,00	-2,23	-11,97
k6	3,61E-01	1,20E-01	2,18E-01	2,73E-01	1,14E+00	ln k6	-1,02	-2,12	-1,52	-1,30	0,13
k7	2,71E-05	2,62E-09	1,60E-03	4,32E+00	6,46E-07	ln k7	-10,51	-19,76	-6,44	1,46	-14,25
k8	1,31E+01	1,58E+01	2,81E+01	3,98E+01	4,11E+01	ln k8	2,57	2,76	3,34	3,68	3,72
k9	1,28E-01	7,28E-06	2,54E-04	2,38E-02	4,00E-10	ln k9	-2,06	-11,83	-8,28	-3,74	-21,64
k10	1,24E-09	3,19E-05	1,33E-01	8,98E-03	1,71E+02	ln k10	-20,50	-10,35	-2,02	-4,71	5,14
k11	2,21E+04	6,01E+04	1,69E+04	5,92E+03	4,51E-09	ln k11	10,01	11,00	9,74	8,69	-19,22
k12	4,12E-05	1,01E-06	2,51E-08	6,62E-11	1,90E+00	ln k12	-10,10	-13,80	-17,50	-23,44	0,64
k13	6,20E+03	1,70E+04	6,16E+03	3,34E+03	6,91E+01	ln k13	8,73	9,74	8,73	8,11	4,24
k14	1,70E-10	1,03E-04	4,41E+01	1,03E+01	1,59E-06	ln k14	-22,50	-9,18	3,79	2,34	-13,35
k15	3,20E-01	1,99E+00	3,81E+00	8,46E+00	1,96E+01	ln k15	-1,14	0,69	1,34	2,14	2,98
k16	5,35E+02	2,01E+02	1,54E+02	9,49E+01	6,13E-11	ln k16	6,28	5,31	5,03	4,55	-23,52
k17	9,86E+00	6,94E+00	8,89E+00	4,69E+01	2,23E+01	ln k17	2,29	1,94	2,19	3,85	3,11
k18	3,00E+00	3,67E+00	1,00E+01	1,13E+01	1,38E+01	ln k18	1,10	1,30	2,31	2,43	2,62
k19	2,17E-09	3,99E-09	4,82E-09	5,28E-09	6,93E-09	ln k19	-19,95	-19,34	-19,15	-19,06	-18,79
k20	1,06E+01	1,71E+01	2,34E+01	2,63E+01	3,20E+01	ln k20	2,36	2,84	3,15	3,27	3,46

ocorreram nas condições avaliadas e com o catalisador empregado, de maneira que essas foram eliminadas da rota de reação, levando à obtenção da rota apresentada na Seção 4.2.1 contendo dez reações químicas para explicar a formação dos produtos observados.

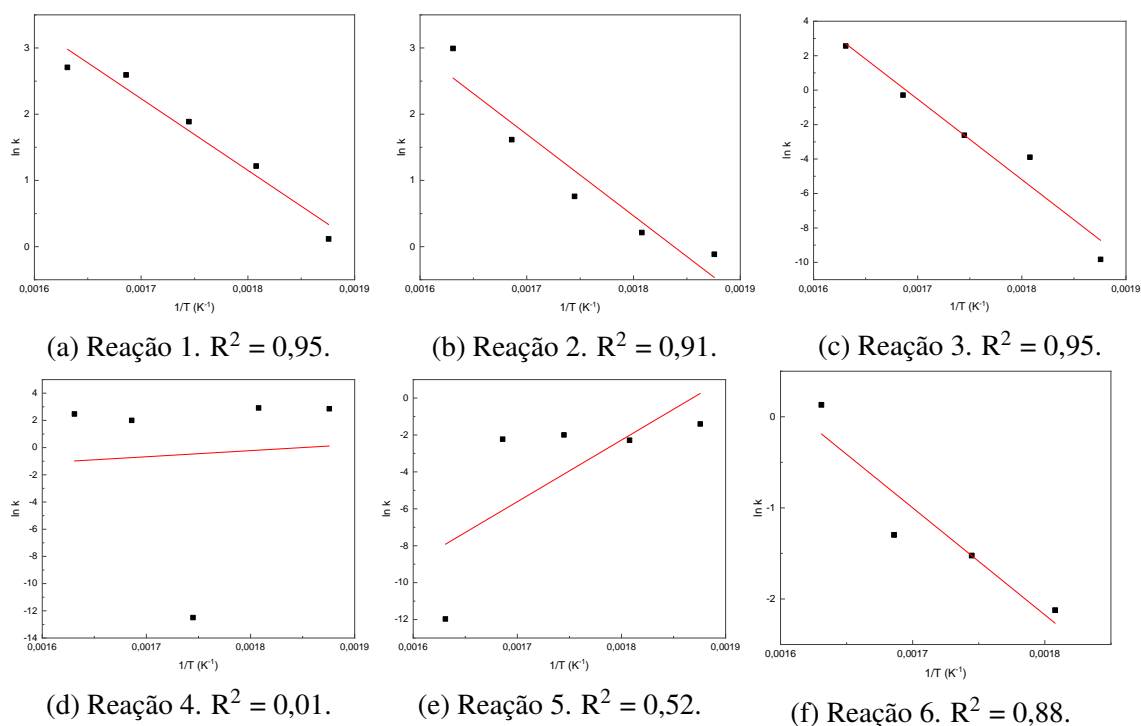


Figura F.2: Regressão linear do logaritmo natural da constante cinética *versus* o inverso da temperatura para as reações 1–6.

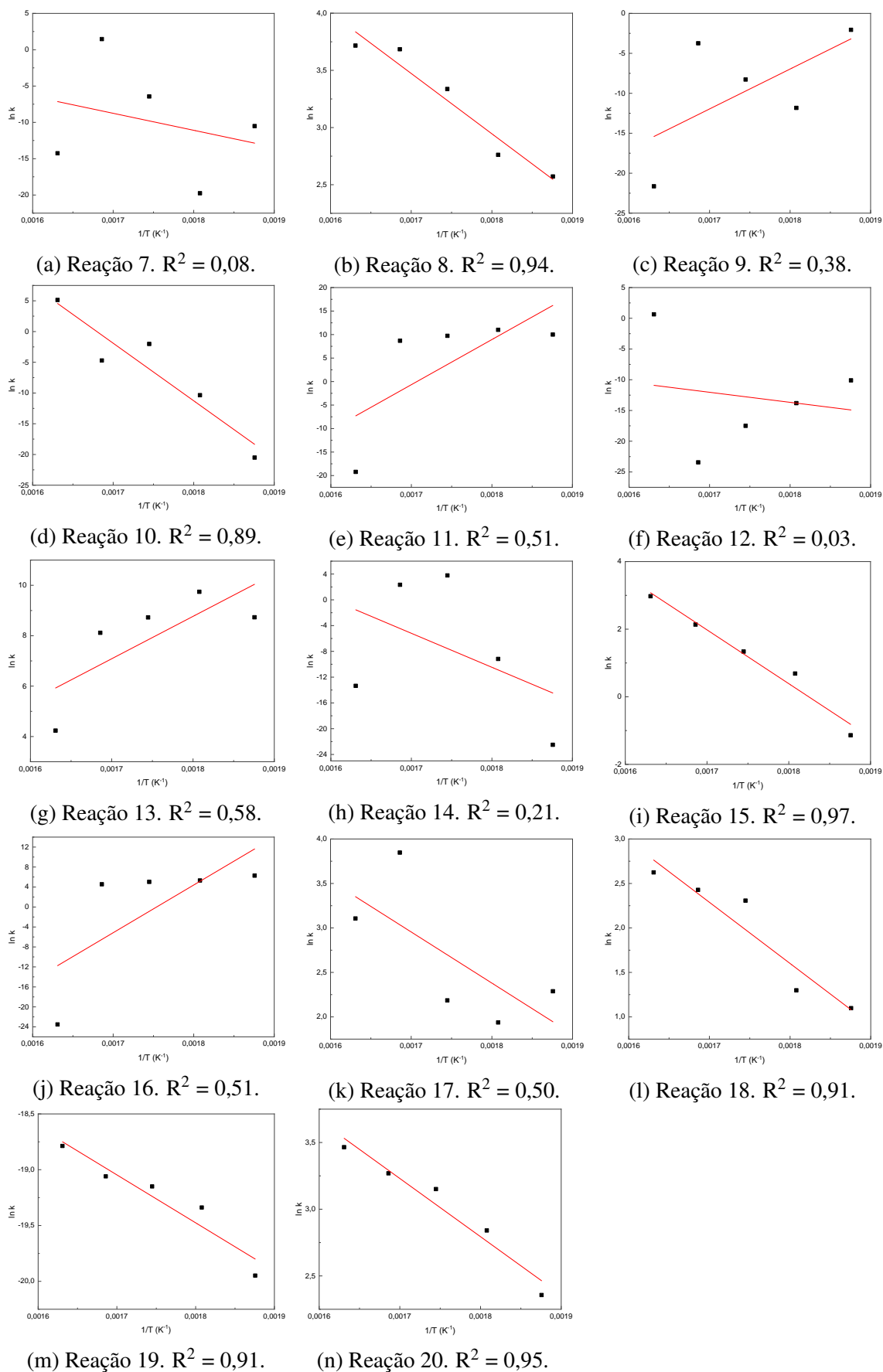


Figura F.3: Regressão linear do logaritmo natural da constante cinética *versus* o inverso da temperatura para as reações 7–20.

Apêndice G

Quadrado dos resíduos ponderados

Neste apêndice apresentam-se os valores do quadrado do resíduo ponderado pela variância em cada ponto experimental, sendo que a variância foi considerada de duas formas diferentes. Na primeira, apresentada na Tabela G.1, essa grandeza foi avaliada para cada ponto experimental mantendo-se a hipótese da homocedasticidade, *i.e.*, a variância das concentrações foi considerada a mesma para todas as condições estudadas;

Tabela G.1: Quadrado dos resíduos ponderados pela variância homocedástica.

Tempo de contato (h)	Componentes									
	Ácido oleico	Ácido estéarico	Octadecenal	Octadecanal	Octadecenol	Octadecanol	Octadeceno	Octadecano	Heptadeceno	Heptadecano
T = 260 °C										
0,017	0,15	0,75	0,20	0,29	0,67	0,16	4,09	5,85	11,52	53,37
0,020	0,04	0,05	0,00	0,06	4,37	0,75	2,79	6,51	10,74	80,25
0,025	0,24	0,17	0,04	0,40	0,63	0,39	8,42	11,07	9,07	58,85
0,033	0,16	0,06	0,44	0,30	0,35	0,13	5,21	6,53	6,07	45,59
0,050	0,02	0,64	1,36	0,84	3,43	0,03	35,88	21,30	85,48	34,78
T = 280 °C										
0,017	0,53	5,21	0,38	0,04	8,43	1,59	5,43	7,86	4,84	32,95
0,020	0,32	3,66	0,01	1,55	1,84	0,66	7,73	14,10	6,97	58,80
0,025	0,05	0,07	1,41	3,25	0,47	1,87	4,90	12,50	0,29	12,84
0,033	0,05	0,86	1,77	5,73	0,73	8,63	35,14	40,38	25,23	94,94
0,050	2,92	5,89	2,53	0,05	0,26	0,73	2,72	2,71	0,00	1,55
T = 300 °C										
0,017	2,75	9,73	2,22	5,08	0,12	3,32	13,45	19,52	0,10	0,73
0,020	1,79	17,85	0,02	12,43	3,15	10,21	6,99	3,50	1,87	4,38
0,025	1,56	12,47	0,10	11,96	0,59	7,71	8,09	6,93	3,01	7,02
0,033	0,30	5,30	7,02	39,02	0,82	4,12	151,03	454,63	16,48	418,09
0,050	3,06	33,94	3,12	1,60	44,55	27,03	190,30	209,55	14,49	9,90
T = 320 °C										
0,017	3,75	21,40	0,09	52,50	9,32	3,53	16,46	40,42	24,88	79,43
0,020	0,84	9,93	5,25	49,23	28,99	0,00	20,61	28,57	33,31	55,36
0,025	0,00	7,65	4,19	51,36	2,55	2,00	23,22	84,03	7,10	0,64
0,033	0,74	0,17	0,01	36,40	114,12	0,37	19,04	61,92	0,65	0,00
0,050	15,50	36,00	1,41	505,16	5,91	0,62	149,36	189,07	41,13	107,35
T = 340 °C										
0,017	0,11	1,91	2,90	157,15	17,68	10,39	0,72	44,49	9,47	73,58
0,020	1,86	5,92	7,86	266,03	4,51	15,10	299,22	15,05	157,85	1,82
0,025	0,99	1,66	11,85	553,49	271,84	8,10	283,46	442,97	30,46	63,80
0,033	0,23	20,79	10,34	5,32	107,67	361,29	2035,04	188,63	201,50	318,16
0,050	7,04	14,56	12,48	685,46	55,34	966,94	891,84	23,32	140,89	79,26
Somatório	1,36 × 10 ⁴									

Na segunda, apresentada na Tabela G.2, a variância em cada ponto foi calculada a partir do erro relativo obtido para cada espécie no ponto central, o que significa dizer que a variância foi calculada para cada ponto como sendo um percentual das concentrações medidas.

Tabela G.2: Quadrado dos resíduos ponderados pela variância heterocedástica.

Tempo de contato (h)	Componentes									
	Ácido oleico	Ácido esteárico	Octadecenal	Octadecanal	Octadecenol	Octadecanol	Octadeceno	Octadecano	Heptadeceno	Heptadecano
T = 260 °C										
0,017	0,09	6,70	6,97	80,45	23,33	15,65	43,22	27,65	17,18	11,46
0,020	0,03	0,27	0,01	2,16	38,66	16,84	42,55	27,48	16,84	11,44
0,025	0,16	0,58	0,22	1,98	9,08	13,96	42,43	27,25	16,23	11,36
0,033	0,11	0,17	1,05	3,47	5,77	7,47	39,87	25,88	14,84	11,17
0,050	0,01	1,45	1,61	3,89	17,94	1,19	39,14	24,13	16,68	10,54
T = 280 °C										
0,017	0,35	31,58	2,64	0,21	31,79	15,06	39,74	26,69	12,67	11,10
0,020	0,22	13,95	0,02	18,89	9,51	10,97	38,18	26,30	12,39	11,05
0,025	0,04	0,10	7,55	27,70	1,75	11,12	32,00	24,60	3,06	9,91
0,033	0,04	0,79	5,86	20,00	1,05	11,84	33,53	23,45	12,14	10,33
0,050	3,00	2,71	1,19	0,01	0,13	1,65	6,59	5,36	0,01	2,48
T = 300 °C										
0,017	1,98	19,89	6,97	12,66	0,43	10,45	29,71	24,06	0,45	4,53
0,020	1,39	34,38	0,02	29,68	4,21	11,30	19,50	15,78	2,62	6,09
0,025	1,33	13,44	0,08	9,03	0,51	7,54	12,57	12,65	2,35	5,05
0,033	0,34	2,95	1,71	22,48	0,28	2,90	21,09	21,02	3,96	8,98
0,050	5,13	5,36	2,30	0,10	8,48	3,21	9,48	8,45	1,90	1,07
T = 320 °C										
0,017	3,45	16,49	0,04	38,80	18,76	3,71	9,90	17,16	3,47	7,31
0,020	0,92	4,62	1,10	12,97	42,80	0,00	6,35	10,94	3,01	5,24
0,025	0,00	1,49	2,42	5,80	0,78	0,70	3,04	9,41	1,62	0,25
0,033	1,50	0,03	0,00	1,56	6,75	0,05	0,77	2,88	0,04	0,00
0,050	90,77	3,55	0,28	2,64	0,22	0,02	1,55	2,78	1,77	2,65
T = 340 °C										
0,017	0,18	0,40	0,45	13,07	8,77	1,61	0,06	5,52	0,47	2,55
0,020	3,50	1,15	0,91	17,55	0,94	4,62	45,58	3,39	11,24	0,11
0,025	2,62	0,21	5,01	37,37	11,04	0,64	6,68	4,68	0,30	0,64
0,033	1,09	1,98	1,08	0,05	9,24	45,79	16,46	1,54	2,62	3,55
0,050	244,88	2,88	11,30	2,03	1,15	2,48	0,40	0,01	0,38	0,06
Somatório	$2,64 \times 10^3$									

Apêndice H

Parâmetros estimados e matriz de covariância

Conforme apresentado na Seção 4.1.4, a equação de Arrhenius (Equação 4.16), que representa a dependência das constantes cinéticas com a temperatura, foi reparametrizada na forma da Equação 4.17 com o objetivo de reduzir a correlação entre os parâmetros $k_{0,j}$ e $E_{a,j}$. Dessa forma, os parâmetros estimados pelo algoritmo não foram $k_{0,j}$ e $E_{a,j}$, mas sim A_j e B_j , que correlacionam-se com o fator de frequência e a energia de ativação a partir de relações anteriormente apresentadas.

Os valores dos parâmetros A_j e B_j estimados, bem como os respectivos desvios padrão e intervalos de confiança, estão presentes na Tabela H.1.

Na Tabela H.2 apresenta-se a matriz de covariância dos parâmetros. A covariância é uma medida de quanto dois parâmetros variam juntos, e a matriz de covariância é uma matriz quadrada que contém as variâncias e covariâncias associadas aos diversos parâmetros.

Os elementos da diagonal principal da matriz contêm a variância do próprio parâmetro, e os elementos fora da diagonal contêm as covariâncias entre todos os possíveis pares de parâmetros. A matriz de variância-covariância é simétrica porque a covariância entre m e n é a mesma que a covariância entre n e m . Por esse motivo, apenas a covariância abaixo da diagonal principal foi apresentada na matriz de covariância dos parâmetros.

Tabela H.1: Parâmetros estimados para a equação de Arrhenius reparametrizada, com os respectivos desvios padrão e intervalos de confiança.

Parâmetro	Valor estimado	Desvio padrão	LI*	LS*
<i>A</i> ₁	1,7388	0,0006	1,7376	1,7400
<i>A</i> ₂	1,2086	0,0011	1,2065	1,2106
<i>A</i> ₃	1,9869	0,0006	1,9856	1,9882
<i>A</i> ₄	-1,6797	0,0009	-1,6815	-1,6779
<i>A</i> ₅	3,2504	0,0004	3,2496	3,2512
<i>A</i> ₆	3,8529	0,0009	3,8511	3,8548
<i>A</i> ₇	1,0336	0,0004	1,0328	1,0345
<i>A</i> ₈	1,9517	0,0005	1,9508	1,9527
<i>A</i> ₉	-19,3273	0,0000	-19,3273	-19,3273
<i>A</i> ₁₀	3,0132	0,0010	3,0113	3,0152
<i>B</i> ₁	20,4728	0,0116	20,4500	20,4956
<i>B</i> ₂	17,8658	0,0209	17,8247	17,9070
<i>B</i> ₃	17,4927	0,0108	17,4714	17,5140
<i>B</i> ₄	27,3005	0,0144	27,2721	27,3288
<i>B</i> ₅	7,1470	0,0072	7,1328	7,1613
<i>B</i> ₆	11,6579	0,0152	11,6280	11,6879
<i>B</i> ₇	28,9618	0,0064	28,9491	28,9745
<i>B</i> ₈	11,3835	0,0077	11,3683	11,3987
<i>B</i> ₉	8,2768	0,0000	8,2768	8,2768
<i>B</i> ₁₀	6,4354	0,0156	6,4047	6,4660

* Limite inferior e superior do parâmetro para um nível de 95% de confiança.

Tabela H.2: Matriz de covariância dos parâmetros.

	$k_{0,1}$	$k_{0,2}$	$k_{0,3}$	$k_{0,4}$	$k_{0,5}$	$k_{0,6}$	$k_{0,7}$	$k_{0,8}$	$k_{0,9}$	$k_{0,10}$	$E_{a,1}$	$E_{a,2}$	$E_{a,3}$	$E_{a,4}$	$E_{a,5}$	$E_{a,6}$	$E_{a,7}$	$E_{a,8}$	$E_{a,9}$	$E_{a,10}$	
$k_{0,1}$	3,65E-07																				
$k_{0,2}$	-9,27E-08	1,10E-06																			
$k_{0,3}$	8,30E-08	-2,11E-08	4,20E-07																		
$k_{0,4}$	4,21E-09	-1,08E-09	-6,91E-10	8,07E-07																	
$k_{0,5}$	-5,72E-09	6,81E-08	-1,30E-09	-6,62E-11	1,58E-07																
$k_{0,6}$	1,06E-07	-2,71E-08	5,38E-07	-8,81E-10	-1,67E-09	8,72E-07															
$k_{0,7}$	-4,18E-10	4,99E-09	-9,63E-11	-4,98E-12	1,15E-08	-1,24E-10	1,66E-07														
$k_{0,8}$	3,27E-09	-8,37E-10	1,65E-08	-2,67E-11	-5,14E-11	2,68E-08	-3,87E-12	2,39E-07													
$k_{0,9}$	-2,90E-15	8,11E-15	-6,16E-15	9,16E-19	2,08E-15	-9,04E-15	2,86E-15	-4,67E-15	3,48E-22												
$k_{0,10}$	1,91E-09	-4,88E-10	-3,11E-10	3,65E-07	-2,99E-11	-3,96E-10	-2,27E-12	-1,20E-11	3,86E-18	9,69E-07											
$E_{a,1}$	-5,80E-06	1,44E-06	-1,26E-06	-5,94E-08	9,07E-08	-1,59E-06	5,81E-09	-4,64E-08	6,18E-14	-2,63E-08	1,34E-04										
$E_{a,2}$	1,44E-06	-1,69E-05	3,11E-07	1,44E-08	-1,06E-06	3,90E-07	-6,64E-08	1,13E-08	-2,04E-13	6,34E-09	-3,51E-05	4,36E-04									
$E_{a,3}$	-1,31E-06	3,31E-07	-6,71E-06	1,17E-08	2,06E-08	-8,55E-06	1,43E-09	-2,57E-07	1,06E-13	5,23E-09	2,46E-05	-6,29E-06	1,17E-04								
$E_{a,4}$	-6,60E-08	1,68E-08	1,13E-08	-1,27E-05	1,04E-09	1,44E-08	7,50E-11	4,32E-10	1,33E-17	-5,72E-06	1,08E-06	-2,71E-07	-1,97E-07	2,07E-04							
$E_{a,5}$	9,11E-08	-1,07E-06	2,00E-08	9,59E-10	-2,56E-06	2,53E-08	-1,69E-07	7,49E-10	-4,22E-14	4,27E-10	-1,95E-06	2,39E-05	-3,73E-07	-1,69E-08	5,20E-05						
$E_{a,6}$	-1,68E-06	4,24E-07	-8,56E-06	1,47E-08	2,63E-08	-1,38E-05	1,86E-09	-4,18E-07	1,53E-13	6,58E-09	2,99E-05	-7,56E-06	1,46E-04	-2,46E-07	-4,57E-07	2,31E-04					
$E_{a,7}$	6,53E-09	-7,77E-08	1,49E-09	7,55E-11	-1,80E-07	1,91E-09	-2,60E-06	5,87E-11	-4,59E-14	3,42E-11	-1,03E-07	1,21E-06	-2,35E-08	-1,18E-09	2,92E-06	-3,00E-08	4,15E-05				
$E_{a,8}$	-5,12E-08	1,30E-08	-2,60E-07	4,33E-10	8,03E-10	-4,20E-07	5,86E-11	-3,73E-06	7,45E-14	1,94E-10	8,18E-07	-2,03E-07	4,23E-06	-7,13E-09	-1,28E-08	6,79E-06	-9,16E-10	5,94E-05			
$E_{a,9}$	-2,35E-16	5,89E-16	-5,79E-16	3,96E-19	1,68E-16	-8,59E-16	4,15E-16	-7,04E-16	3,78E-23	4,46E-19	4,91E-15	-1,47E-14	9,96E-15	-4,19E-18	-3,35E-15	1,45E-14	-6,64E-15	1,12E-14	4,53E-24		
$E_{a,10}$	-2,98E-08	7,57E-09	5,02E-09	-5,72E-06	4,67E-10	6,39E-09	3,43E-11	1,93E-10	-4,97E-17	-1,51E-05	4,65E-07	-1,15E-07	-8,68E-08	9,21E-05	-7,33E-09	-1,08E-07	-5,33E-10	-3,16E-09	-6,33E-18	2,42E-04	