

Modelagem Cinética da Hidrogenação de Óleo de Soja Visando a Produção de Biocombustível

D.C.P. Dantas¹; D.C. Napoleão¹; J.G.A. Pacheco Filho²; C.M.B.M. Barbosa³; M. Benachour³; V.L. Silva¹

¹Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade/Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-Pe, Brasil

²Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Tecnologias Limpas/Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-Pe, Brasil

³Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Processos Catalíticos/Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-Pe, Brasil

danicarlan@gmail.com;

(Recebido em 28 de novembro de 2013; aceito em 22 de março de 2014)

O biodiesel é uma fonte de energia renovável capaz de alimentar motores que utilizam o diesel, pode ser originado a partir de diferentes oleaginosas como: girassol, mamona, dendê. Dentre as tecnologias empregadas merecem destaque a transesterificação e a hidrogenação. Neste último processo o hidrogênio gasoso e o material que se quer hidrogenar são misturados com um catalisador sólido finamente dividido. Um importante estudo em torno da hidrogenação refere-se a cinética do processo, sendo empregadas cinéticas de pseudo-primeira ordem em relação aos triglicerídeos e o modelo de Langmuir-Hinshelwood para determinar a taxa de reação dos ácidos graxos. O presente artigo buscou desenvolver um modelo cinético para dados experimentais obtidos em reator mecanicamente agitado, tipo PARR, em escala laboratorial. O modelo cinético de acoplamento foi adotado e conseguiu de modo satisfatório descrever o perfil das concentrações dos ácidos graxos em função do tempo, obtendo valores de R^2 superiores a 0,94. Palavras-chave: biodiesel, hidrogenação, modelagem cinética

Kinetic Modeling of Hydrogenation of Soybean Oil Aiming Biofuel Production

Biodiesel is a renewable source of energy able of powering engines using diesel, can originated from different oilseeds such as sunflower, castor, palm oil. Among the technologies employed are noteworthy transesterification and hydrogenation. In the latter case the hydrogen gas and the material to be hydrogenated are either mixed with divided solid catalyst. An important study around the hydrogenation kinetics refers to the process being employed kinetics of pseudo-first order in relation to triglycerides and Langmuir - Hinshelwood model to determine the reaction rate of the fatty acids. This paper aims to develop a kinetic model to experimental data obtained in mechanically agitated reactor, PARR type in laboratory scale. The kinetic model was adopted and the coupling could satisfactory describe the profile of the concentrations of fatty acids against time, obtaining R^2 values above 0.94.

Keywords: biodiesel, hydrogenation, kinetic modeling

Lista de Símbolos

Símbolos e Significados	Unidades de medidas
C_A = Concentração de A	mol/g
C_B = Concentração de B	mol/g
C_C = Concentração de C	mol/g
T = Temperatura	°C
t = tempo	min
k = constante cinética	min ⁻¹

1. INTRODUÇÃO

A maior parte das indústrias de todo o mundo ainda operam majoritariamente com recursos energéticos não renováveis, tendo em vista que as principais fontes energéticas são derivadas de

combustíveis fósseis como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural. Desse modo, cada vez mais se estimula a procura por consumo de energias alternativas que visem à preservação e conservação do meio ambiente, bem como uma menor alteração nas condições climáticas do planeta [1].

O biodiesel é uma fonte de energia renovável tem sido bastante pesquisada sendo utilizada no final do século XIX pelo inventor do motor a diesel, Doutor Rudolf Diesel. Rudolf que usou em sua invenção uma mistura de óleo de amendoim e afirmou que um motor a diesel pode ser também alimentado por óleos vegetais [2]. Logo, pode-se entender por biodiesel todo biocombustível originado de matérias-primas vegetais oleaginosas, tais como: mamona, soja, dendê, girassol e ainda resíduos animais, como sebo e gorduras [3].

Os Processos de craqueamento e transesterificação têm sido empregados para obtenção de biodiesel, sendo este último mais utilizado na atualidade. Podem ser usados neste processo tanto óleos vegetais oriundos de oleaginosas como óleos residuais de frituras utilizados na cocção de alimentos. A hidrogenação pode ser feita na forma de co-processamento numa unidade de hidrotratamento de refinaria de petróleo, como acontece na produção de H-BIO da Petrobras que produz hidrocarbonetos de origem renovável na faixa de diesel [4].

A tecnologia para a produção de biodiesel predominante no mundo é a rota tecnológica de transesterificação metálica, na qual se misturam óleos vegetais ou sebo animal ao metanol que ao serem associados a um catalisador produzirão o bicomustível. No Brasil, apesar da predominância do metanol, existem empreendimentos que utilizam a rota etílica. O processo de transesterificação produz glicerina como subproduto [5].

No processo de hidrogenação, o hidrogênio gasoso e o material que se quer hidrogenar são misturados com um catalisador sólido finamente dividido. A velocidade da reação depende de alguns fatores tais como: característica do material hidrogenado, natureza e concentração do catalisador, temperatura, pressão e grau de agitação do processo. Platina e paládio são os metais mais eficientes para este processo, entretanto considerando que estes se apresentam muito onerosos tem-se usado o níquel [6].

O catalisador metálico tem como função adsorver os reagentes sobre a superfície, rompendo parcialmente as ligações C=C e H-H. Neste ponto, forma-se um complexo organometálico intermediário que não pode ser isolado. Em seguida, realiza-se a adição e o produto é desorvido, deixando a superfície do catalisador livre para adsorver novas moléculas de reagentes [7].

Pode-se dizer que a química de hidrogenação é composta por três reações simultâneas: a saturação de ligações duplas, a geometria (cis-trans) e as isomerizações posicionais [8]. Um importante estudo realizado sobre hidrogenação dos óleos vegetais foi à hidrogenação do ácido linoléico, em que se usa um ácido carboxílico insaturado com uma cadeia de carbono e duas ligações duplas. Tem como utilização a fabricação de sabonetes ou emulsificantes [9].

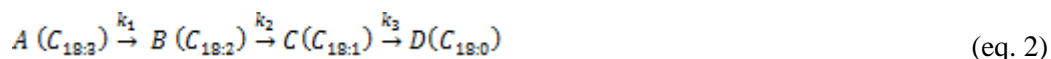
Outro importante estudo sobre o processo de hidrogenação dos óleos vegetais é o processo de Hidrotratamento que é utilizado na refinaria de petróleo para remover compostos sulfurados e nitrogenados. Este tipo de processamento tem sido utilizado para produzir alcanos de cadeia linear variando de n-C15 a n-C18, a partir de uma fração de ácidos e outros óleos vegetais. Os alcanos normais têm produzido um número de cetano elevado (acima de 98) enquanto que o gasóleo normal tem um índice de cetano em torno de 45[10].

Verifica-se que a hidrogenação de óleo de soja é um importante processo na indústria de gordura por causa de sua grande aplicação na produção de margarinas, gorduras vegetais e óleos de fritura. A qualidade e propriedades físicas do produto final durante a hidrogenação são fortemente afetadas pelo número de ligações duplas presentes no óleo, e os isômeros cis-trans. O primeiro modelo cinético para hidrogenação de óleo vegetal foi desenvolvido no ano de 1949 por Bailey, que propôs reações consecutivas dos triglicerídeos insaturados a qual Ln, L, OL, EL, e S representam ácido linolênico, linoléico, oléico, elaídico e esteárico, respectivamente (equação 1) [11].



As taxas de reações para o mecanismo descrito, foram consideradas como sendo de pseudo-primeira ordem com relação aos óleos dos triglicerídeos. O modelo de Langmuir-Hinshelwood foi utilizado para determinar as taxas de reação dos ácidos graxos [11].

Uma vez que se sabe que o óleo de soja é saturado e contém ácidos graxos insaturados, verifica-se que durante a hidrogenação da reação dos ácidos graxos ocorre competição através de adsorção para os sítios ativos na superfície do catalisador onde eles estão gradualmente e são convertidos para o estado saturado. Assim pode-se descrever a eliminação dos ácidos graxos polinsaturados e a formação de ácido graxo monoinsaturado através de reações consecutivas (equação 2) [12].



Sendo C18:3 o ácido linolênico, o C18:2 o ácido linoléico, o C18:1 o ácido oléico e o C18:0 o ácido esteárico.

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver um modelo cinético de modo a representar satisfatoriamente os dados experimentais obtidos em reator mecanicamente agitado, tipo PARR, em escala laboratorial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reação de Hidrogenação

O processo de hidrogenação do óleo de soja foi realizado em um reator PARR, modelo 4570, pressão (máxima de 2000 psi ou 136 bar) e alta temperatura (350°C) adotando os parâmetros operacionais seguintes: massa de óleo: 100 ± 1g, temperatura de operação: 350 °C, pressão de hidrogênio inicial: 40 bar, velocidade de rotação do agitador: 500 rpm, tempo de reação: 2 horas. Foi utilizado 1% em massa de catalisador de níquel previamente sintetizado.

A pressão foi acompanhada durante o processo de hidrogenação para verificar o consumo de hidrogênio na presença ou não de catalisadores.

Além do acompanhamento da pressão do hidrogênio, também foram retiradas alíquotas da fase líquida em diferentes tempos: t = 0 h (T = 350 °C), t = 1h e t = 2 h.

2.1.1. Síntese do Catalisador

A síntese do catalisador de níquel suportado em Al₂O₃ empregado neste trabalho foi realizada via impregnação úmida. A escolha do catalisador e do método empregado na sua preparação foi o resultado da análise do desempenho de diversos catalisadores reportados na literatura [8] [13] [14] [15]. A massa do suporte γ -alumina, previamente pesada, foi colocada em erlenmeyer de 250 mL com adição posterior de 100 mL de H₂O deionizada procedendo-se com a agitação até ser alcançada a temperatura de 70 °C, quando se adicionou solução de NiCl₂.6H₂O (100 mL), com controle de pH em 4,5. Após total adição do NiCl₂.6H₂O iniciou-se a contagem de 24h para a impregnação mantendo a agitação e temperatura constantes. Em seguida o material foi filtrado, lavado várias vezes com água deionizada aquecida para retirada de íons cloretos. Logo após, o material foi colocado em estufa a 100 °C por 12h, calcinado em mufla, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até alcançar 450 °C, permanecendo sob estas condições por 2h. A etapa de redução do material foi realizada em reator com fluxo de gás H₂ a uma vazão de 100 mL.min⁻¹ e taxa de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura de 450 °C e deixado nesta temperatura por 2h.

2.2. Otimização do Modelo Cinético

Foi utilizado o pacote de otimização do OriginPro 8 realizando uma regressão não linear dos dados experimentais em cada um dos modelos cinéticos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

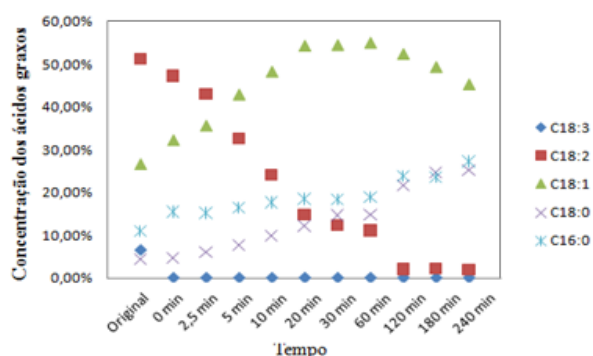
3.1. Reação de Hidrogenação

A evolução dos perfis de concentração (Figura 1 e Tabela 1) mostra que as concentrações dos ácidos linolênico (C18:3) e linoléico (C18:2) diminuem com o tempo enquanto a concentração do ácido oléico (C18:1) aumenta num período inicial e depois diminui com a diminuição da concentração do ácido linoléico (18:2), formando uma pequena quantidade de ácido esteárico (C18:0) e ácido palmítico (C16:0). Observa-se, também, o desaparecimento total do ácido linolênico antes de atingir a temperatura de reação de 350 °C. Evidencia-se que após duas horas de reação há o desaparecimento quase total do ácido linoléico. Outra observação, é que a concentração do ácido esteárico se torna praticamente constante após quatro horas de reação.

A diferença apresentada na Figura 1 entre o óleo comercial e o óleo hidrogenado em $t = 0$ min indica que o craqueamento primário está começando a ocorrer visto que o teor de saturação do sistema aumenta. O decaimento das concentrações dos ácidos mostra que com o maior tempo de reação ocorre um consumo dos ésteres e ácidos, formados pelo craqueamento primário da reação. Nota-se que o grau de saturação do sistema aumenta mais rápido do que a conversão de ácidos em hidrocarbonetos, pois a velocidade de formação de ácidos por craqueamento primário é maior em comparação a velocidade de formação de hidrocarbonetos. O aumento das concentrações dos ácidos formados mostra que com o maior tempo de reação ocorre saturação das ligações duplas durante o craqueamento primário para em seguida ocorrer o craqueamento secundário comprovando os dados apresentados na análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Tabela 1: Análise Comparativa e Evolução das concentrações dos ácidos graxos em óleo de soja com valores experimentais (350 °C, Ni(3%)/ γ -Al₂O₃, 1% em peso sobre o óleo).

Ácido	C 18:3	C 18:2	C 18:1	C 18:0	C 16:0
Original	6,51%	51,20%	26,77%	4,44%	11,07%
0 min	0,00%	47,26%	32,37%	4,81%	15,57%
2,5 min	0,00%	42,95%	35,72%	6,05%	15,28%
5 min	0,00%	32,67%	42,98%	7,82%	16,53%
10 min	0,00%	24,13%	48,30%	9,84%	17,73%
20 min	0,00%	14,82%	54,34%	12,27%	18,58%
30 min	0,00%	12,36%	54,52%	14,67%	18,46%
1h	0,00%	11,17%	55,05%	14,91%	18,87%
2h	0,00%	2,10%	52,44%	49,39%	23,63%
3h	0,00%	2,31%	49,39%	24,66%	23,63%
4h	0,00%	2,04%	45,35%	25,31%	27,30%



Figural: Comparação dos valores de composição de ácidos graxos em óleo de soja com valores experimentais (350 °C, Ni(3%)/ γ -Al₂O₃, 1% em peso sobre o óleo).

A análise da Figura 1 apresenta um comportamento gráfico em concordância com dados experimentais obtidos em estudos cinéticos da literatura [16]. Estes dados demonstram que as

cadeias poli-insaturadas (C18:3 e C18:2) passam por um processo de conversão formando compostos monoinsaturados, como o C18:1, antes de ocorrer a formação do produto completamente hidrogenado, o C18:0. Uma vez que o estudo cinético encontra-se em coerência com os dados da literatura é possível prosseguir com a otimização do modelo cinético.

3.2. Otimização do Modelo Cinético

O modelo cinético descrito por Tike e Mahajani [12] no qual o óleo de soja contendo ácidos graxos insaturados foi saturado, foi adotado para descrever o perfil das concentrações de ácidos graxos no óleo hidrogenado ao longo do tempo. O modelo reacional proposto está descrito pelo esquema apresentado na Figura 2.

A partir deste modelo foram realizados balanços de massa sobre os compostos da cadeia C18, conforme descrito n

a Equação 3, que descreve o balanço de massa sobre C18:3 (composto A).

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (\text{eq. 3})$$

Sendo: C_A , a concentração do composto A, k_1 a constante cinética de reação e t o tempo.

Integrando esta Equação e tomando como condição inicial: $t = 0 \rightarrow C_{A0} = 0$, o perfil de concentração C_A foi obtido:

$$C_A = 0 \quad (\text{eq. 4})$$

De modo análogo, pode-se realizar o balanço de massa sobre o C18:2 (composto B):

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (\text{eq. 5})$$

Sendo: C_A , a concentração do composto A, C_B , a concentração do composto B, k_2 a constante cinética de reação e t o tempo. Integrando a Equação 5 e tomando como condição inicial: $t = 0 \rightarrow C_B = C_{B0}$, dessa forma, o perfil de concentração C_B pode ser descrito conforme a equação 6.

$$C_B = C_{B0} e^{-k_2 t} \quad (\text{eq. 6})$$

Seguindo, pode-se descrever o balanço de massa sobre C18:1 (composto C - equação 7):

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B - (k_3 + k_4) C_C \quad (\text{eq. 7})$$

Em que: C_B , a concentração do composto B, C_C , a concentração do composto C, k_3 e k_4 as constantes cinéticas de reação e t o tempo.

Analogamente, ao integrar a Equação 7 e tomando como condição inicial: $t = 0 \rightarrow C_C = C_{C0}$, dessa forma, obtém-se o perfil de concentração C_C :

$$C_C = C_{C0} e^{-(k_3+k_4)t} + \frac{k_2 C_{B0}}{k_2 - k_3 - k_4} (e^{-(k_3+k_4)t} - e^{-k_2 t}) \quad (\text{eq. 8})$$

Em seguida, pode-se descrever o balanço de massa sobre C18:0 (composto D):

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 C_C \quad (\text{eq. 9})$$

Em que: C_C , a concentração do composto C, C_D , a concentração do composto D, k_3 a constante cinética de reação e t o tempo.

Ao integrar esta a Equação 9 e tomar como condição inicial: $t = 0 \rightarrow C_D = C_{D0}$, tem-se o perfil de concentração C_D :

$$C_D - C_{D0} = k_3 \left[- \left(\frac{C_{C0}}{k_3 + k_4} e^{-(k_3+k_4)t} - \frac{k_2 C_{B0}}{k_2 - k_3 - k_4} \left(\frac{1}{k_3 + k_4} e^{-(k_3+k_4)t} - \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} \right) \right) + \left(\frac{C_{C0}}{k_3 + k_4} + \frac{k_2 C_{B0}}{k_2 - k_3 - k_4} \left(\frac{1}{k_3 + k_4} - \frac{1}{k_2} \right) \right) \right] \quad (\text{eq. 10})$$

Por fim, aplicando o balanço de massa sobre C16:0 (composto E):

$$\frac{dC_E}{dt} = k_4 C_C \quad (\text{eq. 11})$$

Sendo: C_E , a concentração do composto E, k_4 a constante cinética de reação e t o tempo.

Aplicando integral sobre a Equação 11 e tomando como condição inicial: $t = 0 \rightarrow C_E = C_{E0}$, pode-se obter o perfil de concentração C_E :

$$C_E - C_{E0} = k_4 \left[- \left(\frac{C_{C0}}{k_3 + k_4} e^{-(k_3+k_4)t} + \frac{k_2 C_{B0}}{k_2 - k_3 - k_4} \left(\frac{1}{k_3 + k_4} e^{-(k_3+k_4)t} - \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} \right) \right) + \left(\frac{C_{C0}}{k_3 + k_4} + \frac{k_2}{k_2 - k_3 - k_4} \left(\frac{1}{k_3 + k_4} - \frac{1}{k_2} \right) \right) \right] \quad (\text{eq. 12})$$

Verifica-se que o modelo cinético de acoplamento adotado para interpretar os dados da reação de hidrogenação do óleo de soja envolve, nas condições deste estudo, três parâmetros: k_2 , k_3 e k_4 cuja determinação pode ser efetuada pelo ajuste das equações de 13 a 16 às concentrações temporais dos ácidos graxos no óleo hidrogenado apresentadas na Figura 2.

$$C_B = C_{B0} e^{-k_2 t} \quad (\text{eq. 13})$$

$$C_C = \left[C_{C0} + \frac{k_2 C_{B0}}{k_2 - (k_3 + k_4)} e^{-(k_3+k_4)t} + \frac{k_2 C_{B0}}{k_2 - (k_3 + k_4)} e^{-k_2 t} \right] \quad (\text{eq. 14})$$

$$C_D = C_{D0} + \frac{k_3}{k_3 + k_4} \left\{ \left[C_{C0} + \frac{k_2 - (k_3 + k_4) C_{B0}}{(k_3 + k_4)} \right] - \left[C_{C0} - \frac{k_2 C_{B0}}{k_2 - (k_3 + k_4)} \right] e^{-(k_3+k_4)t} - \frac{(k_3 + k_4) C_{B0}}{k_2 - (k_3 + k_4)} e^{-k_2 t} \right\} \quad (\text{eq. 15})$$

$$C_E = C_{E0} + \frac{k_4}{k_3 + k_4} \left\{ \left[C_{C0} + \frac{k_2 - (k_3 + k_4) C_{B0}}{(k_3 + k_4)} \right] - \left[C_{C0} - \frac{k_2 C_{B0}}{k_2 - (k_3 + k_4)} \right] e^{-(k_3+k_4)t} - \frac{(k_3 + k_4) C_{B0}}{k_2 - (k_3 + k_4)} e^{-k_2 t} \right\} \quad (\text{eq. 16})$$

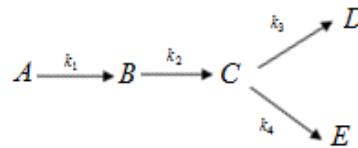


Figura 2: Desenho esquemático do modelo reacional, sendo A = C18:3, B = 18:2, C = 18:1, D = C18:0 e E = C16:0.

Conforme descrito no procedimento experimental o pacote de otimização do OriginPro 8 foi empregado para cada um dos modelos cinéticos.

Das Equações 13 a 16, foi possível determinar os valores de k_2 , k_3 e k_4 , cujos valores otimizados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados dos valores das constantes de velocidade obtidas no ajuste cinético pelo modelo proposto

Parâmetros do Modelo	Valor Otimizado (min^{-1})
k_2	0,06024
k_3	0,00035
k_4	0,00074

A Figura 3 apresenta os pontos experimentais das concentrações dos ácidos graxos em comparação com as curvas teóricas previstas pelo modelo proposto. Sua análise sobre a apresentação dos dados experimentais de B, C, D e E em função do modelo cinético permite dizer que o modelo proposto foi satisfatório, envolvendo valores de R^2 iguais a 0,99063; 0,94585; 0,97762 e 0,94745; respectivamente.

Analisando os valores das constantes de velocidades obtidas, evidencia-se que a taxa de desaparecimento do composto C18:2 ($k_2 = 0,06024$) é muito maior em comparação as demais reações envolvidas no processo (C18:1 \rightarrow C18:0 e C18:1 \rightarrow C16:0), sendo a taxa de reação do composto C18:1 em C18:0 ($k_3 = 0,00035$) praticamente a metade da taxa de reação do composto C18:1 em C16:0 ($k_4 = 0,00074$), indicando uma formação maior de C16:0 em relação a C18:0.

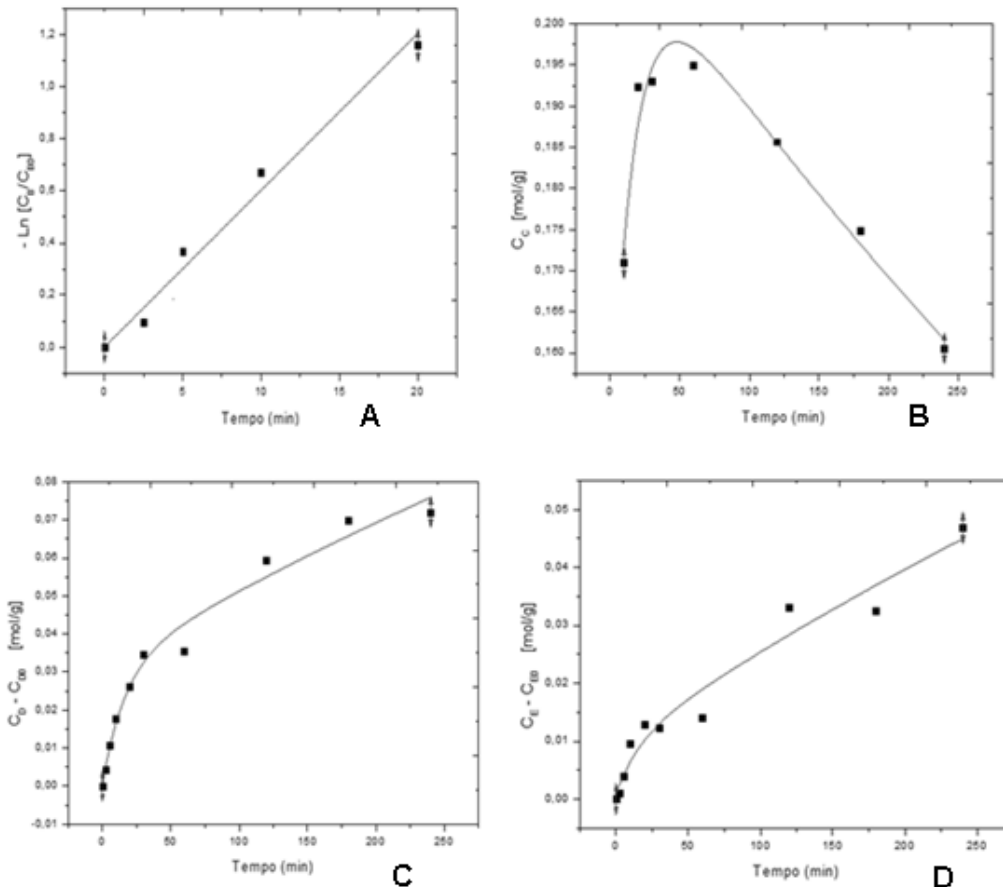


Figura 3: Ajuste do modelo cinético de acoplamento aos dados experimentais referente a evolução temporal das concentrações: A - do composto B (C18:2); B - do composto C (C18:1); C - do composto D (C18:0); D - do composto E (C16:0).

4. CONCLUSÃO

O emprego do modelo cinético de acoplamento foi adotado e permitiu representar de modo satisfatório o perfil das concentrações dos ácidos graxos em função do tempo, com a estimativa das diferentes constantes de velocidade envolvidas nas respectivas reações do esquema reacional proposto. Verificou-se que valores de R^2 para B, C, D e E foram iguais a 0,99063; 0,94585; 0,97762 e 0,94745; respectivamente, ratificando a adequação do modelo cinético estudado.

5. AGRADECIMENTOS

A CAPES, ao CNPQ, a PETROBRÁS.

-
1. XIMENES, P. K. M. O pequeno produtor rural e a viabilidade econômica da cultura da mamona no Sertão Central do Ceará: A proposta de um modelo de simulação da cadeia produtiva do biodiesel. (Dissertação de Mestrado) Universidade estadual do Ceará, 2009.
 2. SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível, *Ciência Rural*, v. 38, n.3, p. 843-851, 2008.
 3. TRZECIAK, M. B.; NEVES, M. B.; VINHOLES, P. S.; VILLELA, F. A. Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel. *Informativo ABRATES*. v. 18, n. 1, 2, 3; p. 30-38, 2008.
 4. SANTOS, A. R. A geração de coque de petróleo devido ao processamento de petróleos pesados e seu uso na produção de clínquer de cimento Portland. (Tese de Doutorado) Universidade Federal de Itajubá, 2007.
 5. DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 2782-2801, 2009.
 6. KARABULUT, I.; KAYAHAN, M.; YAPRAK, S. Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation. *Food Chemistry*, v. 81, p. 453-456, 2003.
 7. PATTERSON, H. B. Hydrogenation of fat sans oils: Theory and practice. Champaign, Illinois: American Oil Chemists Society, 1994.
 8. FERNANDEZ, M. B.; SÁNCHEZ, J. F.; TONETTO, G. M.; DAMIANI, D. E. Hydrogenation of sunflower oil over different palladium supported catalysts: Activity and selectivity, *Chemical Engineering Journal*, v. 155, p. 941-949, 2009.
 9. BERNAS, A.; MYLLOJA, J.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Kinetics of linoleic acid hydrogenation on Pd/C catalyst, *Applied Catalysis A: General*, v. 353, p. 166-180, 2009.
 10. HUBER, G. W.; O'CONNOR, P.; CORMA, A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, *Applied Catalysis A: General*, v.329, p. 120-129, 2007.
 11. FILION, B.; MORSI, B. I.; HEIER, K. R.; MACHADO, R. M. Kinetics, Gas-Liquid Mass Transfer, and Modeling of the Soybean Oil Hydrogenation Process, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 697-709, 2002.
 12. TIKE, M. A.; MAHAJANI, V. V. Studies in catalytic transfer hydrogenation of soybean oil using ammonium formate as donor over 5% Pd/C catalyst, *Chemical Engineering Journal*, v. 123, p. 31-41 2006.
 13. HAO, Z.; ZHU, Q.; JIANG, Z.; HOU, B.; LI, H. Characterization of aerogel Ni/Al₂O₃ catalysts and investigation on their stability for CH₄-CO₂ reforming in a fluidized bed, *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 113-121, 2009.
 14. GONÇALVES, G.; LENZI, M. K.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M. Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 3697-3704, 2006.
 15. NOHAIR, B. N.; ESPECEL, C.; LAFAYE, G.; MARÉCOT, P.; HOANG, L. C.; BARBIER, J. Palladium supported catalysts for the selective hydrogenation of sunflower oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 229, p. 117-126, 2005.
 16. SOUZA, B. S.; PINHO, D. M. M.; LEOPOLDINO, E. C.; SUAREZ, P. A. Z.; NOME, F. Selective partial biodiesel hydrogenation using highly active supported palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquid, *Applied Catalysis A: General*, v. 433-434, p.109-114, 2012.