

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

Lucas Henrique Rebuti Passos

**HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE ÉSTERES METÁLICOS INSATURADOS DE  
ÁCIDOS GRAXOS**

Belo Horizonte

2020

UFMG/ICEX/DQ. 1391

D. 759

Lucas Henrique Rebuti Passos

**HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE ÉSTERES METÁLICOS INSATURADOS DE  
ÁCIDOS GRAXOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos

Belo Horizonte

2020

## Ficha Catalográfica

P289h Passos, Lucas Henrique Rebuti  
2020 Hidrogenação seletiva de ésteres metílicos  
D insaturados de ácidos gráxos [manuscrito] / Lucas  
Henrique Rebuti Passos. 2020.  
[xi], 70 f. : il.

Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

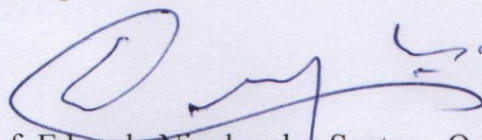
1. Química inorgânica - Teses 2. Biodiesel - Teses  
3. Soja - Teses 4. Ésteres - Teses 5. Ácidos gráxos -  
Teses 6. Catalisadores de paládio - Teses 7.  
Hidrogenação - Teses I. Santos, Eduardo Nicolau dos,  
Orientador II. Título.

CDU 043

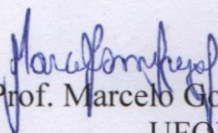
## "Hidrogenação Seletiva de Ésteres Metílicos Insaturados de Ácidos Graxos"

**Lucas Henrique Rebuti Passos**

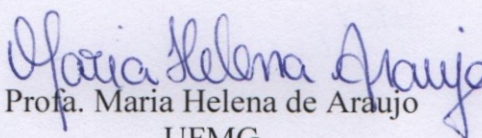
Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Eduardo Nicolau dos Santos - Orientador  
UFMG



Prof. Marcelo Gomes Speziali  
UFOP



Prof. Maria Helena de Araujo  
UFMG

Belo Horizonte, 27 de fevereiro de 2020.

*À minha família, por todo o incentivo,  
em especial aos meus pais e minha noiva, fonte de  
inspiração.*

## AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho a algumas pessoas que foram fundamentais no meu progresso durante toda pesquisa desenvolvida.

Aos **meus pais, Luiz e Isabel**, que foram heróis nesses 3 últimos semestres de luta e perseverança e que sempre estavam ao meu lado, me incentivando e dando todo o suporte que eu precisava para essa conquista.

À minha **noiva Stéfanie**, pelo apoio e pelos incentivos que me deu durante toda caminhada no mestrado e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus irmãos, **Rafael, Thiago e Gabriel** que me apoiaram e que estavam sempre comemorando minhas conquistas.

Aos **meus sogros, Cláudia e Artur**, que ficaram na torcida por minhas conquistas.

Ao **Eduardo Nicolau**, que me recebeu, confiou no meu potencial e foi um excelente orientador que me deu todo o suporte para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao **Gregório**, que me auxiliou durante algumas reações e análise de algumas amostras.

Ao **Gabriel Monteiro**, que é um grande amigo de graduação e me deu todo suporte.

Aos professores **Luís Cláudio, Cleiton, Lúcia, Hélio, Humberto, Wilian, Fabiano Vargas, Maria Helena, Dayse e Ana Paula** que me ajudaram a formar como pessoa.

À **Kelley**, que desde sempre me ajudou a entender o que eu estava fazendo e sem a qual esse trabalho não teria acontecido.

Ao **Leonildo** e ao **Artur**, que sempre se disponibilizaram a me ajudar sem restrições.

Às pessoas do Laboratório de Catálise Organometálica da UFMG, que fazem valer à pena todo trabalho que venho desenvolvendo: **Jesus, Eriko, Luisa, Malu, Amanda, Maíra, Leroy, Rafael, Rafaela, Ricardo, Nayara, Leandro, Tamires, Gabriel Martins, Gabriel, Alexandre e Alexandra, Fábio, Josi, Núbia, Rayssa, Mileny, Cassia, Adelson**.

Aos **professores da PUC Minas** que contribuíram com a minha formação acadêmica.

Aos **funcionários do Departamento de química da UFMG** e a toda equipe da Secretaria da Pós-Graduação do Departamento de Química da UFMG, em especial à **Simone** e à **Alessandra**, pelo incrível e essencial trabalho que realizam.

Aos doutores **Carlos René Klotz e Marlito Gomes** pelas sugestões ao trabalho realizado.

À **Petrobrás**, pela bolsa de estudos concedida e a oportunidade a mim confiada.

Por fim, obrigado a todos que estiveram comigo nessa trajetória!

*“Ninguém é suficientemente  
perfeito, que não possa  
aprender com o outro e,  
ninguém é totalmente  
estruído de valores que não  
possa ensinar algo ao seu  
irmão”*

(São Francisco de Assis)

## RESUMO

O biodiesel é um combustível limpo e renovável, formado por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos saturados e insaturados, nomeado de FAMES (do inglês Fatty Acid Methyl Ester), que vem substituindo os combustíveis fósseis por liberarem menos gases poluentes na atmosfera. O biodiesel é produzido a partir da reação de transesterificação do triacilglicerol presente em óleos vegetais ou gorduras animais ou pela reação da esterificação de ácidos graxos. Entre os biodieseis produzidos mundialmente, o biodiesel de soja recebe destaque pela sua produção mundial elevada. Sua composição consiste em 12% de palmitato de metila (C16:0), 4% de estearato de metila (C18:0), 24% de oleato de metila (O.M., C18:1), 52% de linoleato de metila (L.M., C18:2) e 7% de linolenato de metila (LL.M., C18:3). A presença de L.M. e LL.M. em elevadas proporções o tornam mais susceptível a oxidação e uma das maneiras de reduzir esta susceptibilidade é a sua hidrogenação parcial. Entretanto, esta hidrogenação deve dar-se de modo seletivo, pois o aumento de C18:0 ou de compostos com ligação dupla carbono-carbono na posição *trans* introduz propriedades indesejáveis no biodiesel. Neste trabalho, foi realizado um estudo sobre a hidrogenação seletiva do biodiesel de soja, utilizando três tipos de catalisadores de paládio: paládio suportado em alumina (0.7% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), paládio suportado em carvão (0,5% Pd/C) e paládio dopado com prata e suportado em alumina (Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Após criteriosa seleção do catalisador, da temperatura de reação, da pressão de hidrogênio e o tempo de reação, foi possível determinar as condições para uma hidrogenação seletiva onde predominassem compostos cadeias de FAME com uma instauração (C18:1). Entretanto, um estudo detalhado dos produtos em uma coluna cromatográfica polar e seletiva que permitia separar isômeros *cis* e *trans*, bem como empregando-se uma técnica de derivação (etenólise por metátese) foi possível demonstrar que, embora seletivas para C18:1, as condições e os catalisadores empregados levavam a uma intensa isomerização de posição e estereoquímica, levando-se a produtos *trans*, que são indesejados. Finalmente, foram desenvolvidas novas condições de reação onde não só os compostos di- e tri-insaturados são seletivamente reduzidos a monoinsaturados, sem a formação excessiva de saturados (C18:0), mas também este processo se dá sem a indesejada isomerização de posição da dupla ou sua conversão ao isômero mais estável *trans*.

**Palavras-chave:** Biodiesel de soja; Ésteres metílicos; Catalisador; Hidrogenação; Paládio.



## ABSTRACT

Biodiesel is a clean, renewable fuel, formed by a mixture of saturated and unsaturated methyl or ethyl esters, named FAMEs (Fatty Acid Methyl Ester), which has been replacing fossil fuels because it releases fewer polluting gases in atmosphere. Biodiesel is produced either by the transesterification reaction of the triacylglycerol present in vegetable oils or animal fats or by the reaction of the esterification of fatty acids. Among the biodiesels produced worldwide, soybean biodiesel occupies a privileged position for its high world production. Its composition consists of 12% methyl palmitate (C16:0), 4% methyl stearate (C18:0), 24% methyl oleate (O.M., C18:1), 52% methyl linoleate (L.M., C18:2) and 7% methyl linolenate (LL.M., C18:3). The presence of L.M. and LL.M. in high proportions makes it more susceptible to oxidation and one of the ways to reduce this susceptibility is its partial hydrogenation. However, this hydrogenation must occur in a selective way, since the increase of C18:0 or compounds with carbon-carbon double bond in the *trans* position introduces undesirable properties in biodiesel. In this work, a study was carried out on the selective hydrogenation of soybean biodiesel, using three types of palladium catalysts: palladium supported on alumina (0.7% Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), palladium supported on charcoal (0,5% Pd/C) and palladium doped with silver and supported on alumina (Pd-Ag / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). After careful selection of the catalyst, the reaction temperature, the hydrogen pressure and the reaction time, it was possible to determine the conditions for a selective hydrogenation where FAME chains containing predominately C18:1 were formed. However, a detailed study of the products in a polar and selective chromatographic column that allowed separating *cis* and *trans* isomers, as well as using a derivatization technique (ethenolysis by metathesis), it was possible to demonstrate that, although selective for C18:1, the conditions and catalysts employed led to an intense isomerization both of position and stereochemistry, leading to *trans* products, which are unwanted. Finally, new reaction conditions were developed where not only the di- and tri-unsaturated compounds are selectively reduced to monounsaturated, without the excessive formation of saturated (C18:0), but also this process occurs without the unwanted isomerization of the double C-C double bound position or its conversion to the most stable *trans* isomer.

**Keywords:** Soy biodiesel; Methyl esters; Catalyst; Hydrogenation; Palladium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Moléculas de ésteres metílicos presentes no biodiesel de soja .....	16
Figura 2 – Reação de transesterificação de triacilglicerídeos .....	19
Figura 3 – Formação do íon metóxido a partir do metanol em meio básico .....	19
Figura 4 – Mecanismo da transesterificação sob catálise alcalina e homogênea para formação dos monoésteres presentes no biodiesel.....	20
Figura 5 - Mecanismo da transesterificação sob catálise ácida e homogênea para formação dos monoésteres presentes no biodiesel.....	21
Figura 6 – Reação de esterificação .....	22
Figura 7 – Produtos obtidos após a reação da pirólise .....	22
Figura 8 – Localização dos carbonos alílicos e bis-alílicos.....	23
Figura 9 – Mecanismo radicalar da auto-oxidação que ocorre no biodiesel .....	25
Figura 10 – Mecanismo da hidrogenação de uma molécula de alceno sobre uma superfície metálica (Horiuti e Polanyi) .....	28
Figura 11 – Hidrogenação de ésteres metílicos.....	29
Figura 12 – Mecanismo da isomerização <i>cis-trans</i> em uma molécula de alceno.....	31
Figura 13 – Possíveis reações de isomerização <i>cis/trans</i> que podem ocorrer com os ésteres metílicos monoinsaturados presentes no biodiesel de soja.....	32
Figura 14 – Reação de etenólise.....	34
Figura 15 - (a) Kitasato com condensador acoplado, (b) separação das fases ao final da reação e (c) lavagem do FAME de óleo de soja .....	38
Figura 16 – Montagem da reação de hidrogenação.....	39
Figura 17 – Cromatograma de uma amostra de biodiesel de soja.....	41
Figura 18 – Mecanismo proposto para a seletividade da hidrogenação.....	43
Figura 19 – Pressão de hidrogênio no reator em função do tempo de reação utilizando catalisador de Pd-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	45
Figura 20 – Porcentagem de Ésteres metílicos em função da pressão de hidrogênio utilizando catalisador de paládio suportado em alumina, T=50°C.....	49
Figura 21 – Composição do biodiesel em função da pressão de hidrogênio utilizando catalisador de paládio suportado em alumina, T=80°C .....	50
Figura 22 – Composição do biodiesel em função da temperatura de reação, mantendo a pressão em 7,5 bar .....	52

Figura 23 – Queda de pressão de H <sub>2</sub> em função do tempo de reação, variando a temperatura	52
Figura 24 - Curva de pressão de H <sub>2</sub> em função do tempo de reação: testes com várias quantidades de catalisador, T=50°C	54
Figura 25 – Composição dos esteres metílicos presentes no biodiesel em função da quantidade de catalisador utilizado na hidrogenação, T=50°C	55
Figura 26 – Composição do biodiesel de soja em função da quantidade de catalisador, mantendo a pressão em 7,5 bar, T=80°C	56
Figura 27- Curva de pressão de H <sub>2</sub> em função do tempo de reação: testes com várias quantidades de catalisador, T=80°C	57
Figura 28 – Tempo em função do número de mols de paládio utilizado em cada reação, Temperatura de 50°C e 80°C	58
Figura 29 – Composição em função do número de reuso	59
Figura 30 – Pressão de H <sub>2</sub> em função do tempo de reação, para as reações com reusos de catalisador de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60
Figura 31 – Principais produtos da hidrogenação parcial do biodiesel de soja (FAME-PH = FAME de Soja Parcialmente Hidrogenado)	61
Figura 32 – Cromatogramas típicos do (a) FAME de óleo de soja e do (b) FAME parcialmente hidrogenado (FAME-PH), analisados em cromatógrafo a gás equipado com coluna Carbowax	62
Figura 33 - Cromatogramas típicos dos produtos da hidrogenação parcial dos FAMES do óleo de soja em diferentes condições (FAME de soja (22,0 mL - 15 mmol de C18:1, 33 mmol de C18:2, e 4 mmol de C18:3), 0,7% m/m Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,005 mmol de Pd) 700 rpm). Amostras injetadas em cromatógrafo a gás equipado com uma coluna Restek RT-2560 de 100 m, 0,25 mm diâmetro interno e 0,20 µm espessura de filme. a) 15 bar de H <sub>2</sub> e 80°C; b) 80 bar de H <sub>2</sub> e 20 °C	63
Figura 34 – Reação de etenólise do FAME-PH como estratégia para verificar a seletividade de posição na hidrogenação dos componentes poli-insaturados do biodiesel de soja	64
Figura 35 – Processo de difusão seguido pelas etapas do mecanismo da hidrogenação e possíveis ocorrências de isomerização	66
Figura 36 – a) Cromatograma do biodiesel de soja do CENPES. b) Cromatograma do linoleato de metila (padrão externo). c) Cromatograma do oleato de metila (padrão externo)	76
Figura 37 – a) Cromatograma do biodiesel de soja do CENPES. b) Cromatograma biodiesel de soja totalmente hidrogenado	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energias de ligação C-H para carbonos situados em locais diferentes da cadeia carbônica.....	24
Tabela 2 – Composição do Biodiesel de soja do CENPES e dos FAMES sintetizados no laboratório.....	42
Tabela 3 – Condições das reações de hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES utilizando catalisador de paládio suportado em carvão e as respectivas distribuições dos produtos <sup>a</sup> .....	42
Tabela 4 – Condições das reações de hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES utilizando catalisador de paládio dopado com prata e suportado em alumina e as respectivas distribuições dos produtos <sup>a</sup> .....	45
Tabela 5 - Condições das reações de hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES utilizando catalisador de paládio suportado em alumina e a composição dos produtos <sup>a</sup> .....	46
Tabela 6 – Comparação da seletividade dos três catalisadores utilizando uma pressão estequiométrica.....	48
Tabela 7 – Condições reacionais e distribuição dos produtos utilizando-se diferentes pressões de H <sub>2</sub> a 50°C.....	49
Tabela 8 – Condições reacionais e distribuição dos produtos após realizar a variação da pressão a 80 °C.....	50
Tabela 9 – Condições reacionais para os testes de variação de temperatura da reação .....	51
Tabela 10 – Condições reacionais variando a quantidade de catalisador a 50°C.....	54
Tabela 11 – Condições reacionais variando a quantidade de catalisador a 80°C.....	56
Tabela 12 – Condições reacionais para as reações de hidrogenação com reuso de Pd. ....	59
Tabela 13 – Análise cromatográfica e etenólise de FAMES de soja parcialmente hidrogenados em diferentes condições.....	69
Tabela 14- Massa molar dos ésteres metílicos presentes no biodiesel de soja.....	78
Tabela 15 - Composição molar do biodiesel de soja .....	78
Tabela 16 – número de mols presente em 11,84 mL de biodiesel.....	79
Tabela 17 – Dimensão do reator utilizado durante as reações de hidrogenação .....	81
Tabela 18 – Dimensão do copo de vidro utilizado para evitar contaminação.....	81

## LISTA DE ABREVIACOES E ACRONIMOS

FAME	Fatty Acid Methyl Ester
C16:0	Palmitato de metila
C18:0	Estearato de metila
C18:1	steres metlicos monoinsaturados
C18:2	steres metlicos di-insaturados
C18:3	steres metlicos tri-insaturados
O.M.	Oleato de metila
L.M.	Linoleato de metila
LL.M.	Linolenato de metila
Pd/C	Paládio suportado em carvão
Pd-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Paládio dopado com prata e suportado em alumina
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Paládio suportado em alumina
ABNT	Associao Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ISO	International Organization for Standardization
CEN	Comit Européen de Normalisation
CENPES	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
CG	Cromatografia a gás
CG-EM	Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa
FAME-PH	Fatty Acid Methyl Ester parcialmente hidrogenado
C <sub>9</sub>	Nonenoato de metila
C <sub>10</sub>	Decenoato de metila
C <sub>11</sub>	Undecenoato de metila
C <sub>12</sub>	Dodecenoato de metila
C <sub>13</sub>	Tridecenoato de metila
C <sub>14</sub>	Tetradecenoato de metila
m/z	Relao massa sobre carga

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1 Biodiesel de soja .....	16
1.1.1 Reações de formação do biodiesel .....	18
1.1.1.1 Transesterificação ou alcoólise.....	18
1.1.1.2 Esterificação .....	21
1.1.1.3 Pirólise.....	22
1.1.2 Estabilidade oxidativa .....	22
1.1.3 Propriedades de fluxo a frio .....	25
<b>1.2 Hidrogenação</b> .....	<b>27</b>
<b>1.3 Isomerização</b> .....	<b>30</b>
1.3.1 Isomerização cis/trans .....	30
<b>1.4 Catalisador de paládio</b> .....	<b>33</b>
<b>1.5 Derivatização por etenólise</b> .....	<b>33</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>35</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>36</b>
3.1 Reagentes .....	36
3.1.1 FAMES .....	36
3.1.2 Catalisadores .....	36
3.1.3 Reagentes .....	37
3.1.4 Solvente.....	37
3.2 Metodologia .....	37
3.2.1 Síntese dos FAMES de óleo de soja.....	37
3.2.2 Reação de hidrogenação.....	38
3.2.3 Reação de etenólise .....	39
3.2.4 Análise por cromatografia a gás.....	39
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>41</b>
4.1 Análise do biodiesel de soja do CENPES e dos FAMES obtidos pela transesterificação do óleo de soja da marca LIZA.....	41
4.2 Hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES utilizando catalisador de Pd/C .....	42
4.3 Hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES utilizando catalisador de Pd-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	44
4.4 Hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES utilizando catalisador de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	46

4.5 Comparando os três catalisadores com a quantidade estequiométrica de hidrogênio ...	47
4.6 Variação das condições com o catalisador de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	48
4.6.1 Variação da pressão de H <sub>2</sub> .....	48
4.6.2 Variação da temperatura de reação .....	51
4.6.3 Variação da quantidade de catalisador .....	53
4.6.4 Reuso do catalisador de paládio .....	58
4.7 Determinação da ocorrência de migração/isomerização.....	60
4.7.1 Otimização das condições reacionais para minimização da isomerização utilizando a técnica de derivatização por metátese .....	64
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>72</b>
<b>APÊNDICE A – IDENTIFICAÇÃO DE CADA PICO CROMATOGRÁFICO.....</b>	<b>76</b>
<b>APÊNDICE B – CÁLCULO DA PRESSÃO IDEAL PARA HIDROGENAR TODO C18:2 e C18:3 a C18:1.....</b>	<b>78</b>
<b>APÊNDICE C – ESPECTROS DE MASSA .....</b>	<b>83</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o mundo vem sofrendo um sério problema relacionado com as questões energéticas. Isso vem acontecendo por causa do crescimento da população mundial e das indústrias, ademais porque uma de suas principais fontes de energia provém dos chamados combustíveis fósseis<sup>1</sup>. Esses combustíveis são ditos não renováveis pois dependem de processos de escala de tempo geológico para se tornarem disponíveis. Além disso, essas fontes energéticas são esgotáveis e podem acabar em um curto período de tempo, dependendo de seu consumo.<sup>2,3</sup> Segundo a Agência Nacional do Petróleo e Gás Natural (ANP), cerca de 86% de toda energia mundial provém de energias não renováveis e, no Brasil, esse número está em torno dos 55%.

Além deste problema, deve-se considerar também os aspectos ambientais originados devido a queima destes combustíveis. A queima dos combustíveis fósseis libera na atmosfera gases como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), entre outros, que são responsáveis pelo aquecimento global.<sup>4</sup> Estudos revelam que a temperatura média da terra tende a aumentar em torno de 1,8 a 4 °C até 2100, caso a queima dos combustíveis fósseis continue sendo feita de forma descontrolada. Como consequência, o derretimento das geleiras será acelerado ocasionando aumento do nível do mar, provocando intensos furacões e alterando o índice pluviométrico de algumas regiões.<sup>5</sup>

Nesse sentido, uma das alternativas para contornar este problema é através do desenvolvimento de fontes de energias renováveis, como a energia solar, a energia eólica, a energia geotérmica, a energia hidrelétrica e os biocombustíveis.<sup>6</sup> Entre essas fontes de energia renováveis, o biodiesel, um tipo de biocombustível obtido a partir de óleos vegetais ou gordura animais, é uma das melhores alternativas para substituir o diesel. Isso acontece porque ele resulta em um desempenho semelhante ao diesel, é um combustível renovável e possui uma menor emissão global de gases causadores do efeito estufa.<sup>3</sup>

No entanto, o biodiesel possui alguns problemas que precisam ser melhorados. Dentre eles, destaca-se a baixa estabilidade oxidativa devido à existência de insaturações na estrutura de suas moléculas.<sup>7</sup>



## 1.1 Biodiesel de soja

O biodiesel é um combustível renovável formado por uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, abreviados como FAMES (do inglês Fatty Acid Methyl Ester), cuja matéria prima são os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou gorduras animais. Entre os principais ésteres metílicos presentes no biodiesel, destacam-se o palmitato de metila (C16:0), o estearato de metila (C18:0), o oleato de metila (C18:1), o linoleato de metila (C18:2) e o linolenato de metila (C18:3). A maior parte das moléculas de ésteres metílicos do biodiesel apresenta configuração *cis* (Figura 1).<sup>8</sup> A composição do biodiesel está diretamente relacionada à composição do óleo vegetal que será utilizado.<sup>9</sup> Assim, por exemplo, o biodiesel de soja é formado por 11% de C16:0, 4% de C18:0, 25% de C18:1, 53% de C18:2 e 7% de C:18:3 porque o óleo de soja possui essa composição de ácidos graxos.<sup>3</sup>

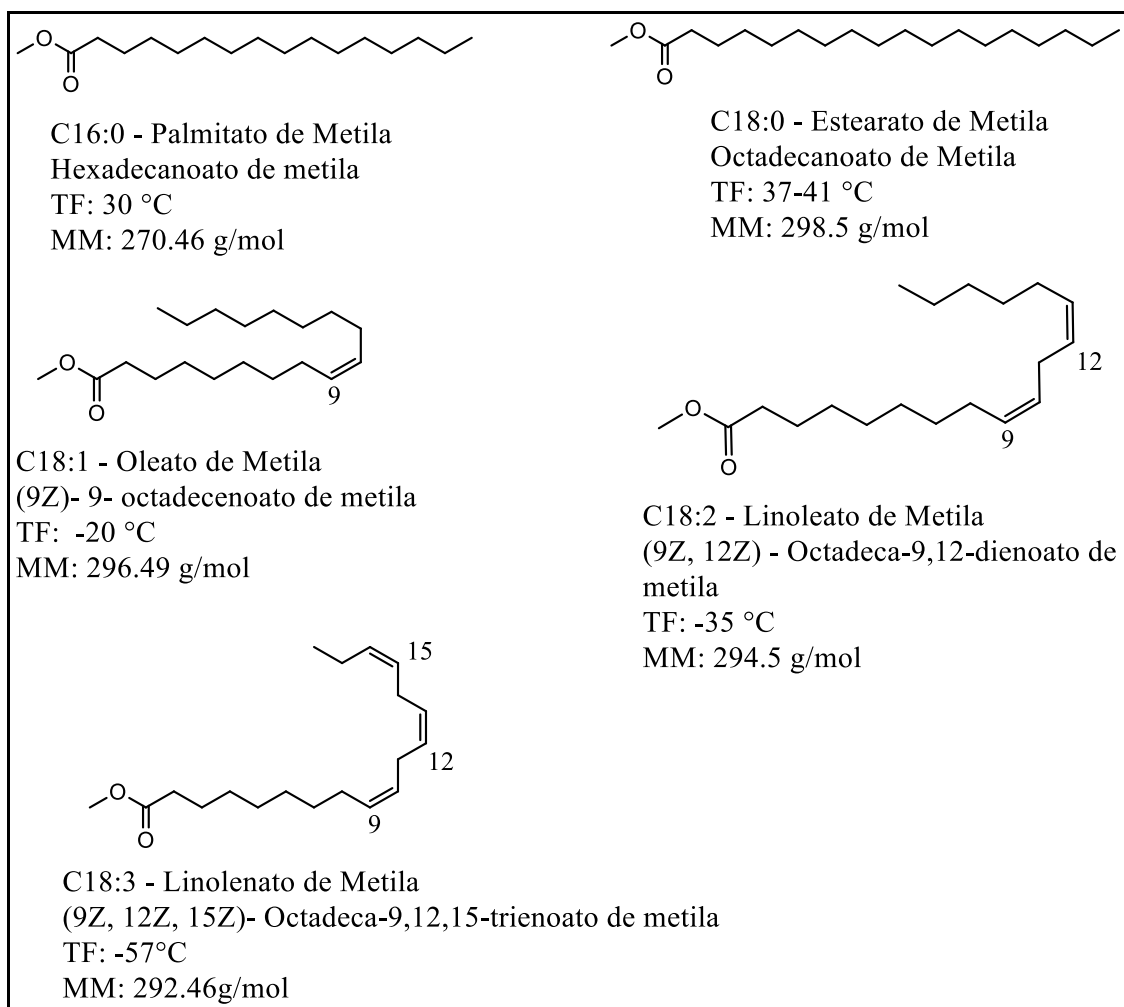


Figura 1 – Moléculas de ésteres metílicos presentes no biodiesel de soja

Dentre as oleaginosas utilizadas para a produção do biodiesel, a soja ganha destaque por alguns fatores. Primeiramente, a soja é uma das principais oleaginosas cultivadas no Brasil e no mundo. Isso faz com que sua produção seja muito intensa e de baixo custo.<sup>10</sup> Além disso, o biodiesel produzido do óleo extraído da soja contém poucos ésteres alquílicos saturados. Esses ésteres alquílicos possuem ponto de fusão mais elevado por causa de um maior empacotamento entre as moléculas e, conseqüentemente, maior número de interações do tipo dipolo induzido-dipolo induzido que ocorre na cadeia apolar da molécula. Quanto menor for o ponto de fusão dos ésteres alquílicos, melhor serão as propriedades de fluxo a frio do biodiesel, ou seja, o biodiesel poderá ser utilizado em países de temperaturas mais extremas sem sofrer solidificação e danificar os motores movidos a diesel.<sup>11,12</sup>

O biodiesel é obtido por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais. A mistura de ésteres obtida só pode ser considerada como biodiesel após passar por processos de purificação para se adequar às especificações de qualidade recomendadas para uso em motores de ignição por compressão. O biodiesel também pode ser produzido a partir da esterificação de ácidos graxos ou pela pirólise térmica dos óleos vegetais ou gorduras animais.

A utilização do biodiesel em substituição ao diesel derivado de combustíveis fósseis resulta em menor emissão global de CO<sub>2</sub>, CO e SO<sub>2</sub> no meio ambiente após sua combustão porque parte do CO<sub>2</sub> liberado na combustão do biodiesel é resgatado por fotossíntese durante o crescimento das oleaginosas. O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável, ecologicamente inofensivo, não é tóxico, possui um elevado número de cetano, alto ponto de fulgor e possui melhor lubrificação devido a uma elevada cadeia carbônica dos FAMES, que forma uma fina camada na superfície metálica.<sup>3</sup> Apesar dessas vantagens, o biodiesel apresenta algumas desvantagens. Entre elas, destaca-se uma baixa estabilidade oxidativa por causa de uma quantidade elevada de ésteres metílicos di- e tri-insaturados. A hidrogenação dessas ligações duplas pode ser uma solução para este problema. Entretanto, os ésteres metílicos totalmente saturados possuem piores propriedades de fluxo frio (ponto de entupimento dos filtros a frio e ponto de turbidez). Assim, o ideal seria a realização de uma hidrogenação parcial e seletiva para reduzir a insaturação dos ésteres metílicos presentes no biodiesel, sem prejudicar as propriedades de fluxo a frio.<sup>13 11 14 15</sup>

### 1.1.1 Reações de formação do biodiesel

Para que o biodiesel seja produzido, é necessário realizar a transformação dos triacilglicerídeos, existentes em óleos vegetais ou gorduras animais, em monoésteres. Essa transformação dos óleos vegetais ou das gorduras animais deve ser feita porque ao serem utilizados em sua forma *in natura*, os triacilglicerídeos podem ocasionar sérios problemas operacionais por causa de suas propriedades físico-químicas, danificando, assim, os motores de máquinas movidas a diesel. Entre esses problemas, destacam-se: ocorrência de gomas durante a estocagem dos óleos; diminuição da capacidade lubrificante por causa das reações de oxidação e de polimerização ocorridas devido à existência de insaturações; obstruções dos filtros de óleos e dos bicos injetores; diluição dos lubrificantes no óleo; comprometimento da durabilidade do motor; formação de acroleína durante a sua combustão.<sup>8 16</sup>

Nesse sentido, existe a necessidade de transformar o óleo vegetal ou a gordura animal em substâncias com propriedades físico-químicas adequadas para a utilização como combustível. Uma das alternativas é transformar os triacilglicerídeos em monoésteres com baixa viscosidade. Entre as reações capazes de efetuarem essas conversões, tem-se a transesterificação, a esterificação e o craqueamento térmico ou a pirólise.<sup>17</sup>

#### 1.1.1.1 Transesterificação ou alcoólise

Uma das reações mais utilizadas para obtenção do biodiesel é a transesterificação de óleos animais ou gorduras vegetais chamada também de alcoólise. A reação de transesterificação consiste na transformação de um éster em outro, através da troca do grupo alcóxi presente no éster pelo grupo alcóxi proveniente de um álcool, normalmente o metanol ou o etanol. A transesterificação dos triacilglicerídeos origina uma mistura de monoésteres (FAMES) e pode ocorrer sob catálise homogênea, heterogênea ou enzimática. A razão molar entre o triacilglicerídeo e o álcool utilizado na reação é de 1:3 (Figura 2).<sup>9,16</sup>

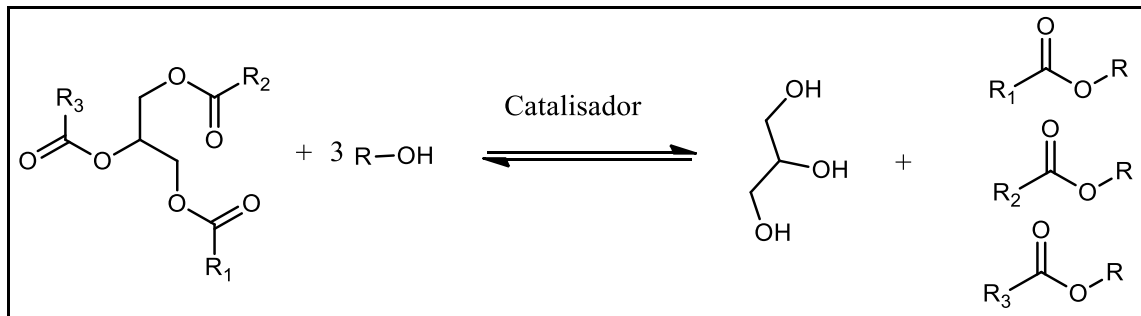


Figura 2 – Reação de transesterificação de triacilglicerídeos

A reação de transesterificação para obtenção do biodiesel normalmente é feita sob catálise homogênea alcalina, utilizando como álcool o metanol. Este álcool é uma ácido mais forte do que os álcoois de cadeia mais longa (como o etanol). Logo, na presença de um hidróxido metálico, será formado uma maior quantidade de íons alcóxidos que participarão da reação como nucleófilos. Além disso, na catálise homogênea, o catalisador se encontra na mesma fase dos reagentes, proporcionando melhor interação entre eles. A catálise alcalina é mais empregada por apresentar melhor rendimento que a catálise ácida.<sup>18</sup>

Os alcóxidos metálicos são os catalisadores alcalinos mais ativos e podem ser usados de duas formas distintas. A primeira delas é utilizando um alcóxido metálico, como metóxido de sódio (NaOMe) ou metóxido de potássio (KOMe), diretamente ao meio reacional. Os alcóxidos utilizados desta forma são mais ativos, no entanto apresentam um custo mais elevado e são mais sensíveis à presença de água. Outra maneira, a mais utilizada, é produzindo o alcóxido *in situ* mediante a adição de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio no álcool utilizado na reação de transesterificação (Figura 3).<sup>8</sup> Uma das desvantagens da produção do íon alcóxido *in situ* é a formação de água. Esta pode hidrolisar os ésteres graxos, diminuindo o rendimento da transesterificação. No entanto, o rendimento final utilizando o hidróxido de potássio, ainda é elevado.<sup>19</sup>

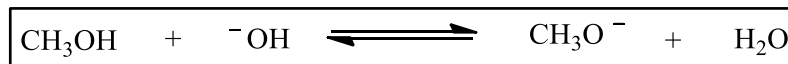


Figura 3 – Formação do íon metóxido a partir do metanol em meio básico

Após a formação do íon alcóxido, ocorrerá um ataque à carbonila, formando um carbono quaternário. Em seguida, a ligação dupla entre carbono e oxigênio será reestabelecida, formando, assim, uma molécula de éster de cadeia longa e um diacilglicerol. Essa etapa ocorrerá mais duas vezes, formando três moléculas de monoésteres (FAMEs) e uma molécula de glicerol. (Figura 4).<sup>16</sup>

O excesso de etanol ou metanol é usado com a finalidade de deslocar o equilíbrio da reação para formar mais biodiesel. A transesterificação em meio alcalino é sensível à presença de ácidos graxos, pois quando o teor de ácidos graxos é superior a 0,5 %, é necessário um aumento na quantidade de catalisador para compensar a formação de sabões. Outra observação a ser feita é sobre a temperatura da reação. Como a reação de transesterificação é endotérmica ( $\Delta H > 0$ ), um aumento da temperatura favorece a formação dos monoésteres alquílicos. No entanto, o observado é que a reação tem um rendimento elevado em temperaturas mais brandas (30 a 40 °C). Isso ocorre devido à reações paralelas, que também são endotérmicas e concorrem com a reação de transesterificação.<sup>9,16,19</sup>

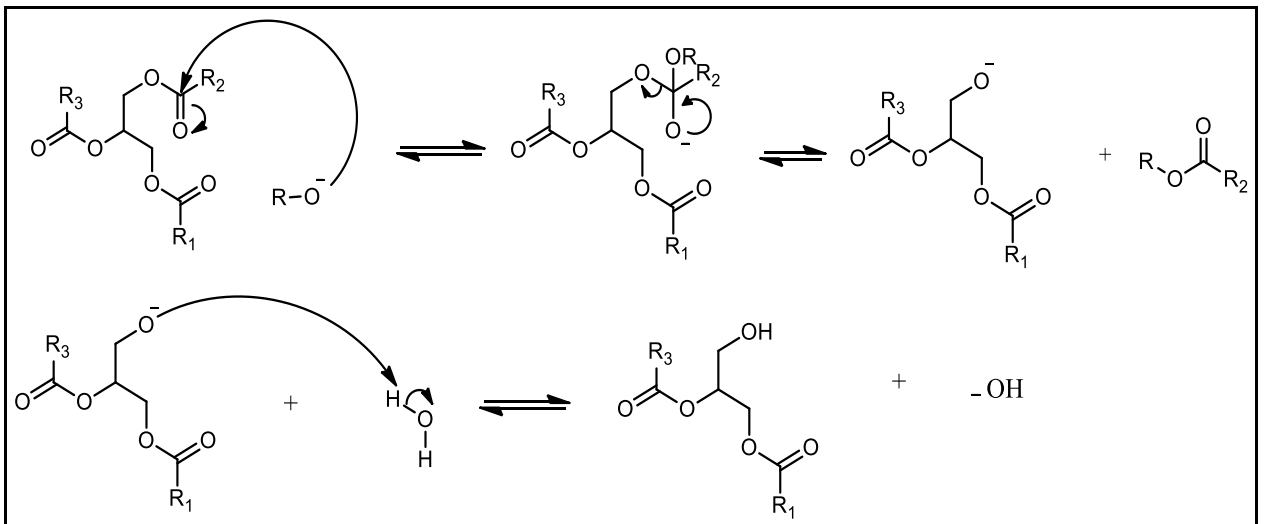


Figura 4 – Mecanismo da transesterificação sob catálise alcalina e homogênea para formação dos monoésteres presentes no biodiesel

O biodiesel também pode ser produzido sobre catálise ácida e homogênea. A catálise ácida é vantajosa pois a quantidade de ácidos graxos livres não interfere na reação, afinal serão esterificados no meio reacional. No entanto, as reações alcoólicas conduzidas sob catálise ácida demandam mais energia e uma maior quantidade de álcool (razão molar de 30:1). As temperaturas para que a reação aconteça com um rendimento elevado devem estar próximas à temperatura de ebulição do álcool e o tempo de reação é de cerca de 3 horas. Normalmente utiliza-se como catalisador os ácidos de Bronsted-Lowry, como ácido sulfúrico e ácido sulfônico.<sup>20</sup>

O mecanismo da reação sob catálise ácida consiste na protonação da carbonila seguido por um ataque nucleofílico do álcool ao carbono carbonílico. Em seguida o próton ligado ao íon oxônio migra ao heteroátomo de oxigênio ligado ao carbono quaternário. Por fim, o par de elétrons não ligante da hidroxila estabelece uma ligação dupla com o carbono e a ligação do

oxônio com o carbono é rompida. Por fim, a água funciona como base e captura o próton ligado ao íon oxônio, formando o monoéster (Figura 5).<sup>20</sup>

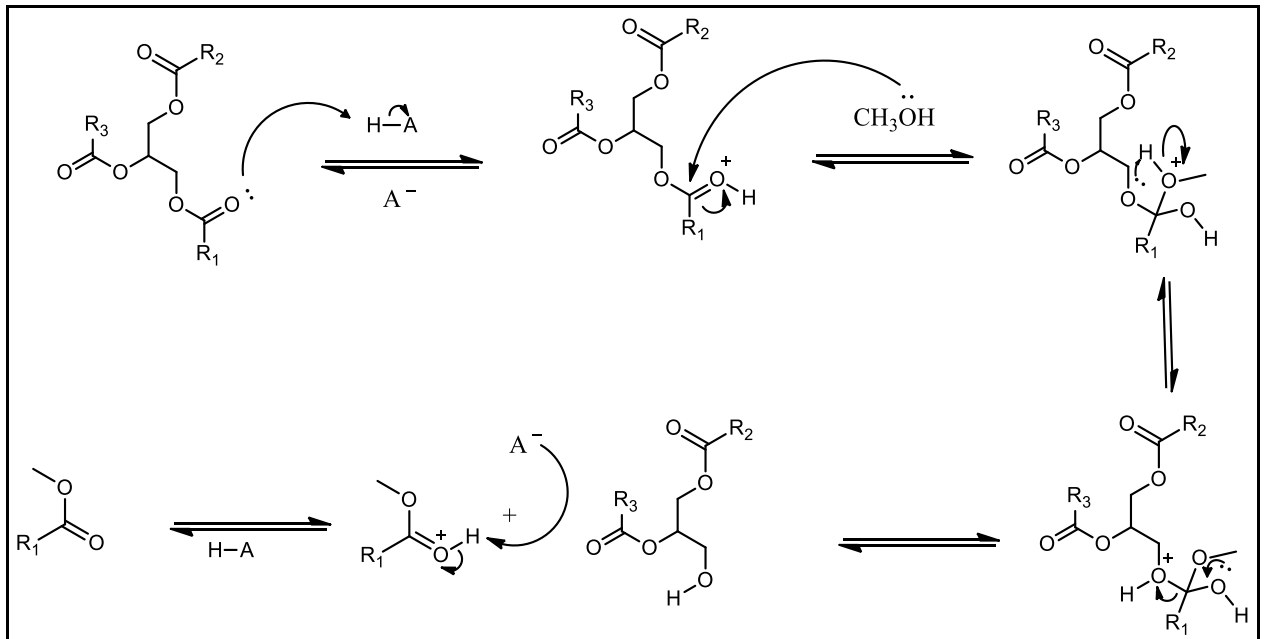


Figura 5 - Mecanismo da transesterificação sob catálise ácida e homogênea para formação dos monoésteres presentes no biodiesel

A transesterificação pode ser feita também sob catálise heterogênea. O catalisador se encontra em fase diferente da fase dos reagentes. A vantagem da catálise heterogênea se encontra na separação do catalisador. Normalmente se utiliza zeólitas, óxidos e sais inorgânicos baseados em alumínio e silício.<sup>9</sup>

#### 1.1.1.2 Esterificação

A reação de esterificação é uma forma alternativa de se produzir biodiesel quando o óleo utilizado for de qualidade inferior e de alta acidez. A matéria prima precisa ser constituída por ácidos graxos, que são obtidos pela hidrólise do triacilglicerídeo. Isso acaba tornando-a de alto valor agregado. Por isso essa reação é menos utilizada na produção do biodiesel. A esterificação normalmente é realizada sob catálise ácida homogênea, utilizando um dos seguintes ácidos de Bronsted lowry: ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido clorídrico ( $HCl$ ) ou ácido *p*-tolueno sulfônico (Figura 6).<sup>16,21</sup>

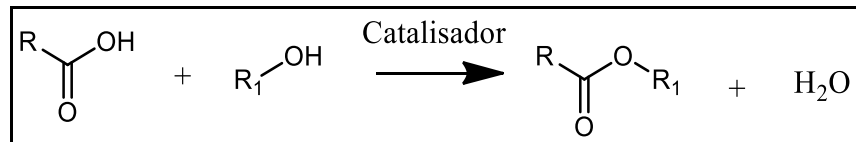


Figura 6 – Reação de esterificação

### 1.1.1.3 Pirólise

A reação de pirólise consiste na conversão de uma estrutura química em outra através do calor. Esta reação normalmente ocorre na ausência de oxigênio e na presença, ou não, de catalisador para acelerar o processo. Durante este processo as moléculas dos triacilglicerídeos são fragmentadas, originando uma mistura similar ao diesel de petróleo. As temperaturas para que a pirólise aconteça são superiores a 450 °C (Figura 7).

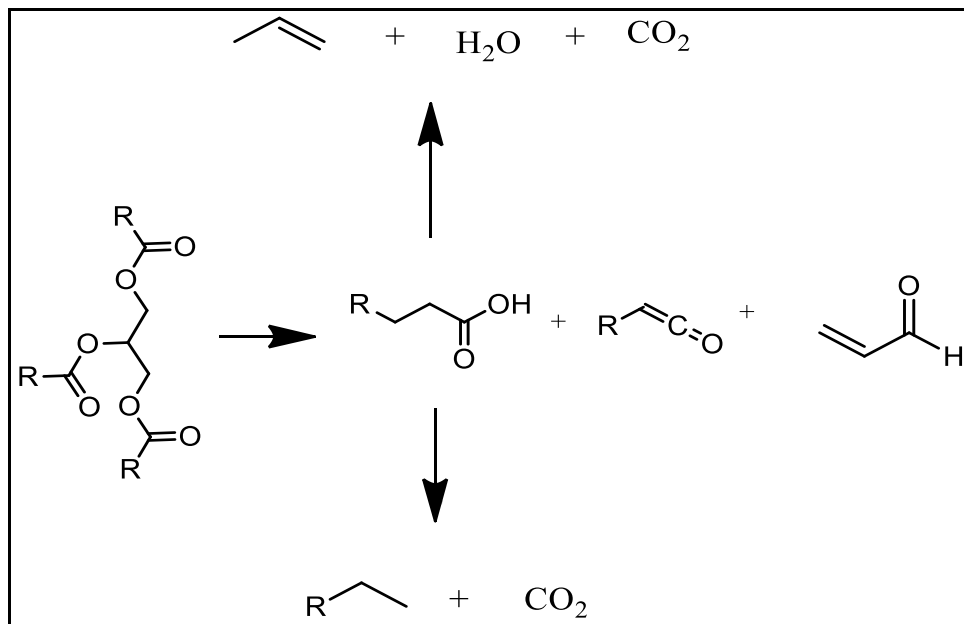


Figura 7 – Produtos obtidos após a reação da pirólise

### 1.1.2 Estabilidade oxidativa

Apesar de todas vantagens já mencionadas sobre o biodiesel, este apresenta alguns problemas que devem ser solucionados para viabilizar o seu uso sem danificar motores movidos a diesel. Um destes problemas está relacionado com a sua baixa estabilidade oxidativa. Ou seja, o biodiesel se oxida na presença de luz e oxigênio durante seu armazenamento, produzindo aldeídos, cetonas, peróxidos e ácidos que alteram as suas propriedades. Isso acontece por causa

da existência de uma elevada quantidade de ésteres metílicos poli-insaturados que são mais propensos à degradação oxidativa.<sup>22,23,24</sup>

Os ésteres poli-insaturados possuem carbonos situados em regiões com diferente densidade eletrônica. Tem-se os carbonos localizados na posição bis-alílica, que são carbonos  $sp^3$  situados entre dois carbonos  $sp^2$ , os carbonos da posição alílica, que são os carbonos  $sp^3$  adjacentes a um carbono  $sp^2$  e os carbonos metilênicos que são carbonos  $sp^3$  localizados entre dois carbonos  $sp^3$  (Figura 8).<sup>25</sup> A ligação C-H nos carbonos alílicos e bis-alílicos são mais suscetíveis a sofrer uma quebra homolítica devido à menor polarização destas ligações. Outra observação que pode ser feita é que a energia de ligação entre esses carbonos com o hidrogênio é menor do que a ligação dos carbonos na posição metilênica com o hidrogênio (Tabela 1). Esse fato pode ser explicado pela hibridização dos carbonos  $sp^3$  e dos carbonos  $sp^2$ . Elétrons do orbital 2s tendem a estar mais perto do núcleo do átomo do que os elétrons dos orbitais 2p, logo eles possuem menor energia do que os elétrons do orbital 2p. Quando o orbital é híbrido, a estabilidade dele se encontra no caráter s ou p do orbital. Assim, quanto maior caráter s o orbital possuir, menor será a energia dos elétrons situados nele. Os carbonos  $sp^2$  possuem 33,3% de caráter s e 66% de caráter p. Já os carbonos  $sp^3$  possuem 25% de caráter s e 75% de caráter p. Logo, os carbonos  $sp^2$  são mais eletronegativos do que os carbonos  $sp^3$ . Isso faz com que a densidade eletrônica da ligação entre carbono  $sp^3$ - $sp^2$  se concentre mais no carbono  $sp^2$ , tornando o carbono  $sp^3$  mais eletronegativo, enfraquecendo, assim, a ligação entre carbono/hidrogênio.<sup>26</sup>

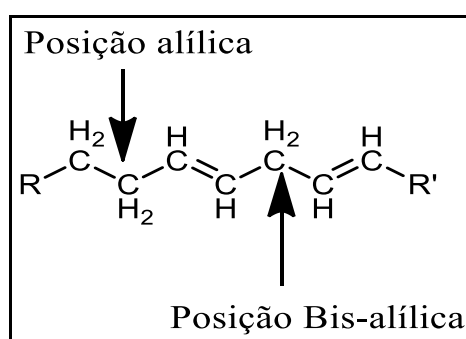


Figura 8 – Localização dos carbonos alílicos e bis-alílicos

Outra explicação pode ser dada pela estabilização do radical - gerado pela perda homolítica do hidrogênio - que acontece por meio da ressonância com a insaturação do carbono adjacente. Dessa forma, carbonos situados na posição bis-alílica resultam em radicais mais estáveis do que carbonos situados nas posições alílicas e estes resultam em radicais mais



estáveis do que carbonos situados na posição metilênica. Isso explica o valor da energia de ligação de cada carbono com o hidrogênio.<sup>27</sup>

Tabela 1 – Energias de ligação C-H para carbonos situados em locais diferentes da cadeia carbônica

<b>Posição do carbono</b>	<b>Energia de ligação C-H (Kcal/mol)</b>
Alílica	88
Bis-Alílica	75
Metilênica	100

Nesse sentido, pode-se afirmar que as moléculas de linolenato de metila são mais propensas a oxidação do que as moléculas de linoleato de metila e estas são menos estáveis do que as moléculas de oleato de metila. Estudos demonstram que a taxa de oxidação relativa é de 1 para o oleato de metila, 41 para o linoleato de metila e 98 para o linolenato de metila.<sup>9</sup>

Através de um mecanismo radicalar, o hidrogênio ligado ao carbono da posição alílica ou bis-alílica sofre uma quebra homolítica na presença de luz ou calor, gerando radicais livres. Esses radicais atacam o oxigênio, formando radicais peróxidos. Os radicais peróxidos atacam outras moléculas de ésteres metílicos, formando substâncias indesejadas que alteram as propriedades físico-químicas do biodiesel. Reações de polimerizações também podem ocorrer com os radicais produzidos, gerando moléculas de alto peso molecular como dímeros, trímeros e ácidos cíclicos (Figura 9).<sup>23</sup>

Nesse sentido, a necessidade de buscar alternativas para melhorar a estabilidade oxidativa desses combustíveis passa a ser cada vez mais desejável. Uma das soluções aplicadas atualmente é através da utilização de antioxidantes. No entanto, além desses produtos terem um maior custo, a presença de antioxidantes pode resultar em um combustível mais nocivo ao meio ambiente.

Assim, uma das soluções propostas seria diminuir as insaturações dos ésteres metílicos poli-insaturados para reduzir a quantidade de carbonos alílicos e bis-alílicos, aumentando a estabilidade oxidativa destes combustíveis. Uma das formas de realizar isso seria através da hidrogenação, que conseguiria diminuir a quantidade de insaturações presentes nesses ésteres. Todavia, a hidrogenação precisa ser feita de forma controlada, sem aumentar de forma significativa a quantidade de ésteres saturados, principalmente o C18:0. O estearato de metila

possui alto ponto de fusão e é sólido à temperatura ambiente. Assim, uma alta quantidade dessa substância pode prejudicar ainda mais a propriedade de fluxo a frio do biodiesel. Outro problema que pode vir a ocorrer com a hidrogenação é a ocorrência de isomerização (tanto de posição quanto a geométrica) que também podem prejudicar as propriedades físico-químicas do biodiesel. Nesse sentido, é necessário realizar uma hidrogenação parcial e seletiva dos ésteres metílicos, controlando a isomerização que ocorre durante a hidrogenação.<sup>12</sup>

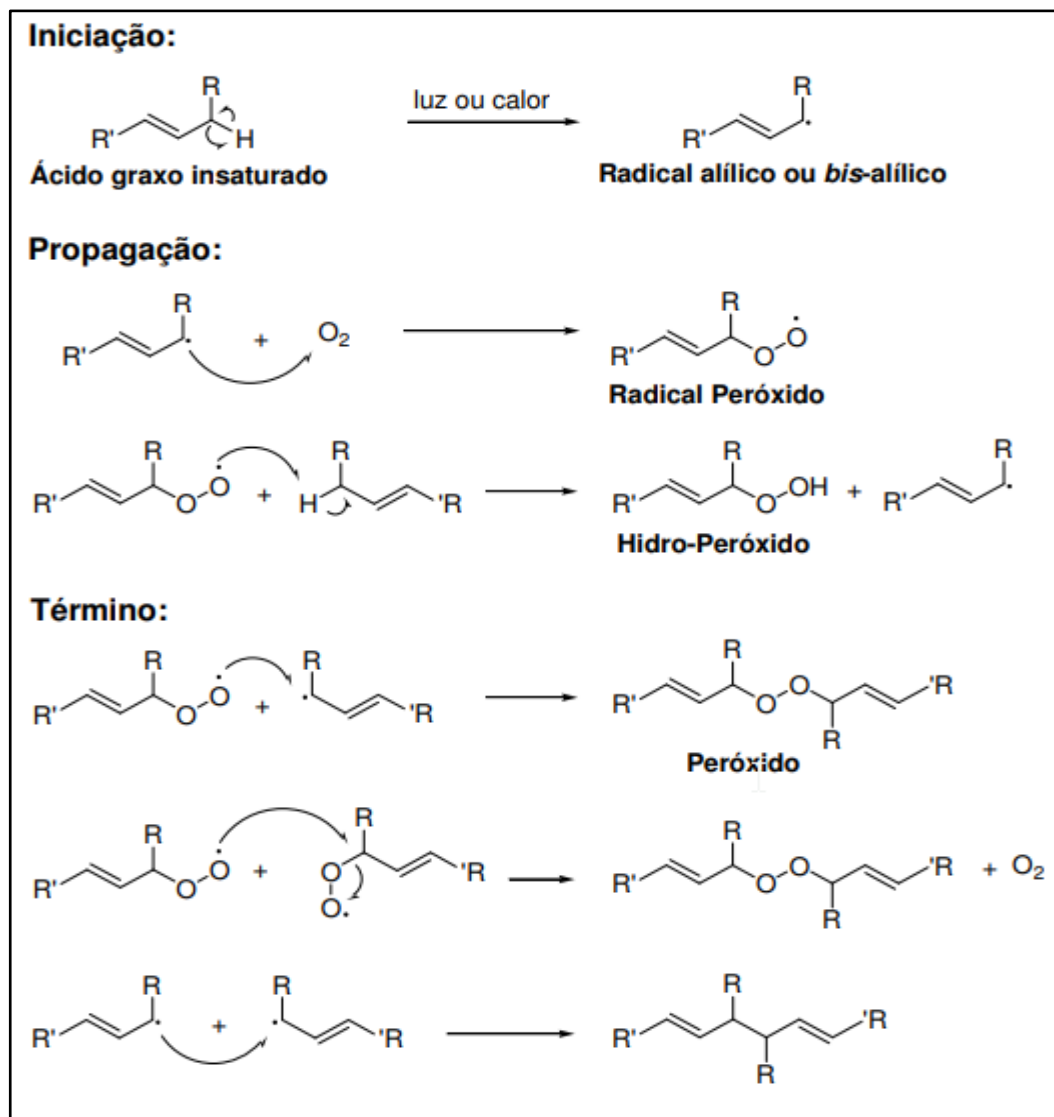


Figura 9 – Mecanismo radicalar da auto-oxidação que ocorre no biodiesel

### 1.1.3 Propriedades de fluxo a frio

Além da baixa estabilidade oxidativa, o biodiesel de soja possui desempenho reduzido ao ser utilizado em temperaturas abaixo de  $-4^{\circ}\text{C}$ . Isso acontece, pois o biodiesel possui substâncias com elevada temperatura de fusão. Entre elas se destacam os ésteres metílicos

saturados: palmitato de metila (C16:0) e estearato de metila (C18:0). Essas substâncias podem se cristalizar durante a utilização do biodiesel nas máquinas movidas a diesel, entupindo o filtro de combustível e danificando o motor. Nesse sentido existem três propriedades para definir o comportamento do biodiesel em baixas temperaturas: ponto de névoa (PN); ponto de fluidez (PF) e ponto de entupimento (PE).<sup>28</sup> Essas propriedades podem ser determinadas por métodos da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), da ASTM (American Society for Testing and Materials), da ISO (International Organization for Standardization) ou da CEN (Comité Européen de Normalisation). Dentre esses métodos destacam-se o método do banho de resfriamento gradual para a determinação do ponto de obstrução do filtro de frio (método EN 116, e ASTM D6371), e o método para determinação da viscosidade cinemática de líquidos transparentes e opacos (método ASTM D445).<sup>29-31</sup>

O PN é a temperatura em que começa a aparecer os primeiros cristais sólidos dos ésteres metílicos saturados. Nesta etapa ocorre a nucleação (formação dos grãos sólidos). Se a temperatura estiver menor do que no PN, os cristais irão aumentar e fundir uns aos outros, impedindo, assim, o fluxo de combustível nas tubulações. Este fenômeno é conhecido como ponto de fluidez (PF)<sup>32</sup>. Por fim, nas temperaturas abaixo do PF o biodiesel não consegue mais escoar e acaba entupindo o filtro de combustível. Esta etapa é conhecida como ponto de entupimento dos filtros (PE). Logo, para que um combustível tenha boas propriedades de fluxo a frio, ele precisa possuir baixas temperaturas de PN, PF e de PE.<sup>28</sup>

Como visto anteriormente, um dos fatores que afetam as propriedades de fluxo a frio é a existência de substâncias com elevado ponto de fusão e elevada viscosidade. No biodiesel uma dessas substâncias é o estearato de metila (C18:0).

Assim, para aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel por hidrogenação, não se pode formar altas quantidades de C18:0 para não prejudicar as propriedades de fluxo a frio do biodiesel. Outro fator que deve ser considerado é a ocorrência de isomerização durante a hidrogenação, que também pode afetar as propriedades de fluxo a frio. Uma das isomerizações mais preocupantes é a isomerização *cis/trans*. Um exemplo desta isomerização é a conversão de oleato de metila (*cis*-C18:1) em elaidato de metila (*trans*-C18:1). O elaidato de metila tem ponto de fusão em torno de 11°C e o oleato de metila possui ponto de fusão em torno de -20°C. Outras isomerizações de posição também podem ocorrer, alterando, assim as propriedades físico-químicas do biodiesel.<sup>33</sup>

## 1.2 Hidrogenação

Hidrogenação é uma reação de adição de hidrogênio a uma insaturação que é favorecida termodinamicamente  $\Delta G < 0$  e pode ocorrer sob catálise homogênea ou heterogênea.<sup>34</sup>

A catálise homogênea é aquela em que o catalisador está na mesma fase do substrato. Ela costuma ser mais seletiva do que a catálise heterogênea, no entanto seu processo de separação do catalisador do meio reacional é mais complicado de ser realizada. Durante a catálise homogênea, deseja-se utilizar metais nos quais o reagente consiga coordenar de forma fácil a esfera de coordenação e sair desta esfera de maneira fácil também. Para a hidrogenação de olefinas, normalmente se utiliza o complexo de Rh(I), o  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ . Assim, o mecanismo consiste na adição oxidativa de  $\text{H}_2$  ao complexo de  $16 e^-$ . Em seguida, os ligantes de fosfina são dissociados e a insaturação da olefina se interage com o metal, entrando na esfera coordenativa do catalisador. Em seguida o hidrogênio ligado ao ródio migra para o carbono da insaturação, formando um alquil-complexo de  $16 e^-$ . Por fim, a fosfina entra novamente na esfera de coordenação do ródio e a migração do outro hidrogênio a olefina resulta em uma eliminação redutiva, produzindo a molécula saturada.<sup>35</sup>

Já catálise heterogênea é atrativa do ponto de vista industrial porque os catalisadores heterogêneos normalmente suportam altas temperaturas e eles podem ser separados de forma simples e barata do produto. Os catalisadores heterogêneos são materiais de área superficiais elevadas e podem conter várias fases diferentes. Os catalisadores multifásicos possuem um determinado material de elevada área superficial que serve como suporte para a deposição de um catalisador ativo.<sup>34</sup>

Durante a hidrogenação, o hidrogênio é quimissorvido ao catalisador de forma dissociativa. A quimissorção é um processo de adsorção na superfície metálica semelhante ao processo da entrada do ligante na esfera de coordenação de um metal em uma catálise homogênea. Em seguida, o hidrogênio atômico é dessorvido e migra para a insaturação de uma molécula adsorvida, originando, dessa forma, um grupo alquila seguido da molécula hidrogenada. Assim, o mecanismo da hidrogenação sob catálise heterogênea acontece em três etapas. A segunda etapa é reversível e nela que irá acontecer a isomerização geométrica *cis/trans* ou a isomerização de posição (Figura 10).<sup>34,35</sup>

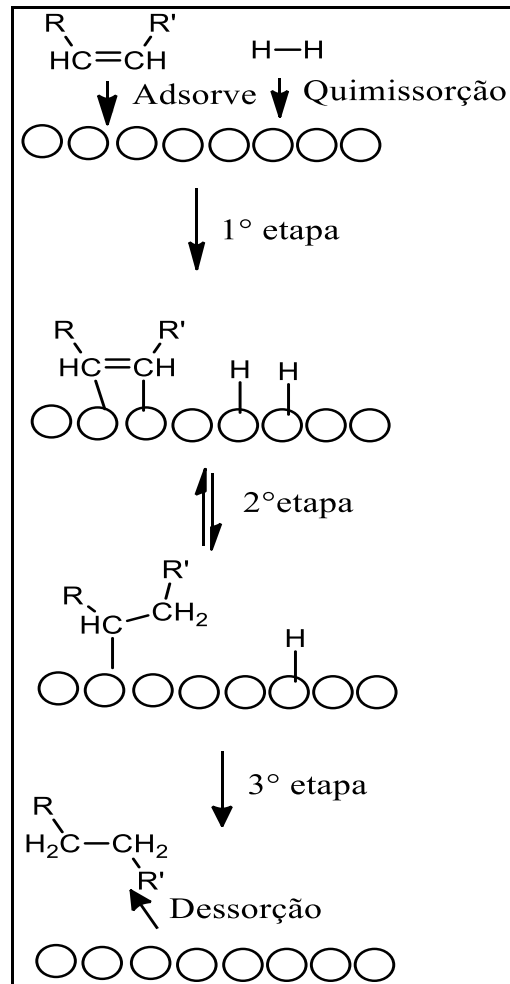


Figura 10 – Mecanismo da hidrogenação de uma molécula de alceno sobre uma superfície metálica (Horiuti e Polanyi)<sup>35</sup>

Pesquisas vem sendo realizadas com a finalidade de melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel através da hidrogenação parcial e seletiva dos ésteres metílicos poli-insaturados. Para isso deve-se converter todos os ésteres poli-insaturados a ésteres monoinsaturados sem aumentar a quantidade de ésteres saturados. Resumidamente, pode-se dizer que a melhor forma de melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel é através da conversão do C18:2 e C18:3 a C18:1 sem formar C18:0 (Figura 11).<sup>36</sup> Além de melhorar a estabilidade oxidativa, a hidrogenação das moléculas do biodiesel pode levar a um aumento do número de cetano, que é uma propriedade crucial para os combustíveis e está relacionada com a qualidade da ignição.<sup>13</sup>

No entanto, um dos problemas que pode ocorrer durante a hidrogenação é a ocorrência de reações paralelas de isomerização. Essas reações podem gerar moléculas que apresentem maior ponto de fusão, prejudicando a propriedade de fluxo a frio. Um dos exemplos é a isomerização geométrica *cis/trans* que pode converter o oleato de metila (isômero *cis*) a elaidato

de metila (isômero *trans*), que possui um ponto de fusão muito maior, prejudicando a propriedade de fluxo a frio do biodiesel.<sup>15</sup>

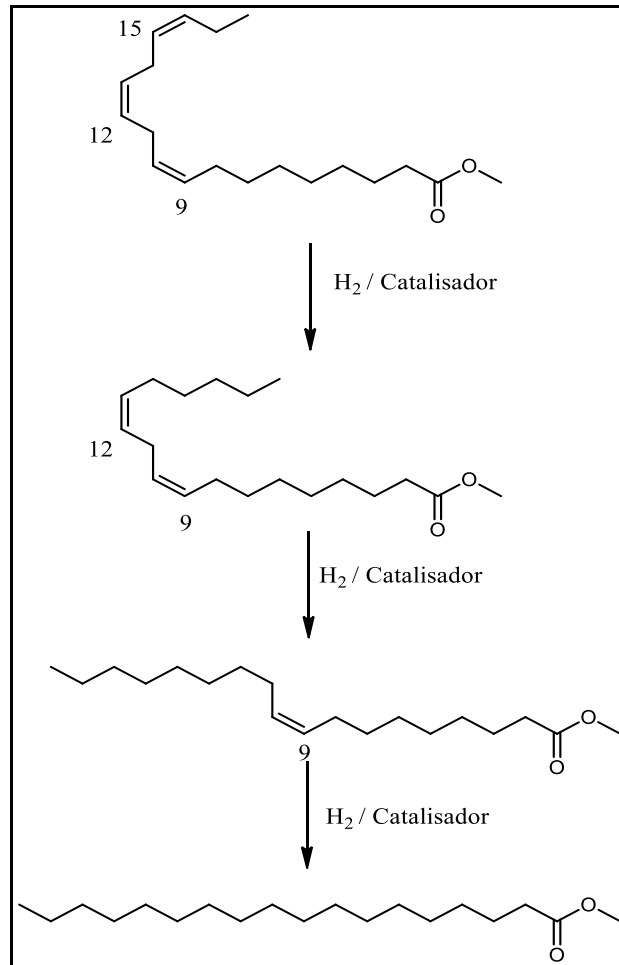


Figura 11 – Hidrogenação de ésteres metílicos

Estudos mostram que a velocidade de reação de hidrogenação do linolenato de metila (C18:3) a linoleato de metila (C18:2) é maior do que a do linoleato de metila (C18:2) a oleato de metila (C18:1) e esta é mais rápida do que a do oleato de metila (C18:1) a estearato de metila (C18:0). Isso pode ser explicado pois o linolenato de metila, por apresentar três insaturações, atua como um ligante tridentado ao catalisador de paládio. Essa interação com o catalisador acaba sendo mais forte do que a interação feita pelo C18:2, que apresenta apenas duas insaturações.<sup>12</sup>

### 1.3 Isomerização

Durante a reação de hidrogenação, podem ocorrer, paralelamente, reações de isomerização que convertem o substrato hidrogenado em isômeros indesejados. Dois tipos de isomerização podem ocorrer durante a hidrogenação: Isomerização geométrica ou isomerização *cis/trans*, em que os ésteres insaturados com configuração *cis* se convertem em seus isômeros *trans* devido a uma maior estabilidade deste isômero; a outra reação de isomerização que pode ocorrer é isomerização plana de posição, em que a dupla pode migrar para outra posição.<sup>37</sup>

#### 1.3.1 Isomerização *cis/trans*

Isomeria *cis/trans* ocorre devido à limitação de rotação dos grupos unidos pela ligação dupla. Assim, quando o carbono  $sp^2$  está ligado a dois grupos diferentes, duas substâncias diferentes podem ser formadas: o isômero *trans* e o isômero *cis*.<sup>26</sup>

Durante a hidrogenação, a etapa de migração do hidrogênio ao carbono  $sp^2$  é reversível. Logo, quando o hidrogênio migra para o carbono  $sp^2$ , a ligação carbono – carbono passa a ter caráter de ligação simples. Consequentemente, a molécula pode se rotacionar até atingir a configuração mais estável, com os grupos metilas nas posições anti-periplanar. Assim, quando a molécula rotacionar, o hidrogênio ligado ao carbono  $sp^3$  pode adsorver novamente no catalisador, liberando ao meio reacional a molécula na configuração *trans* (Figura 12).<sup>38</sup>

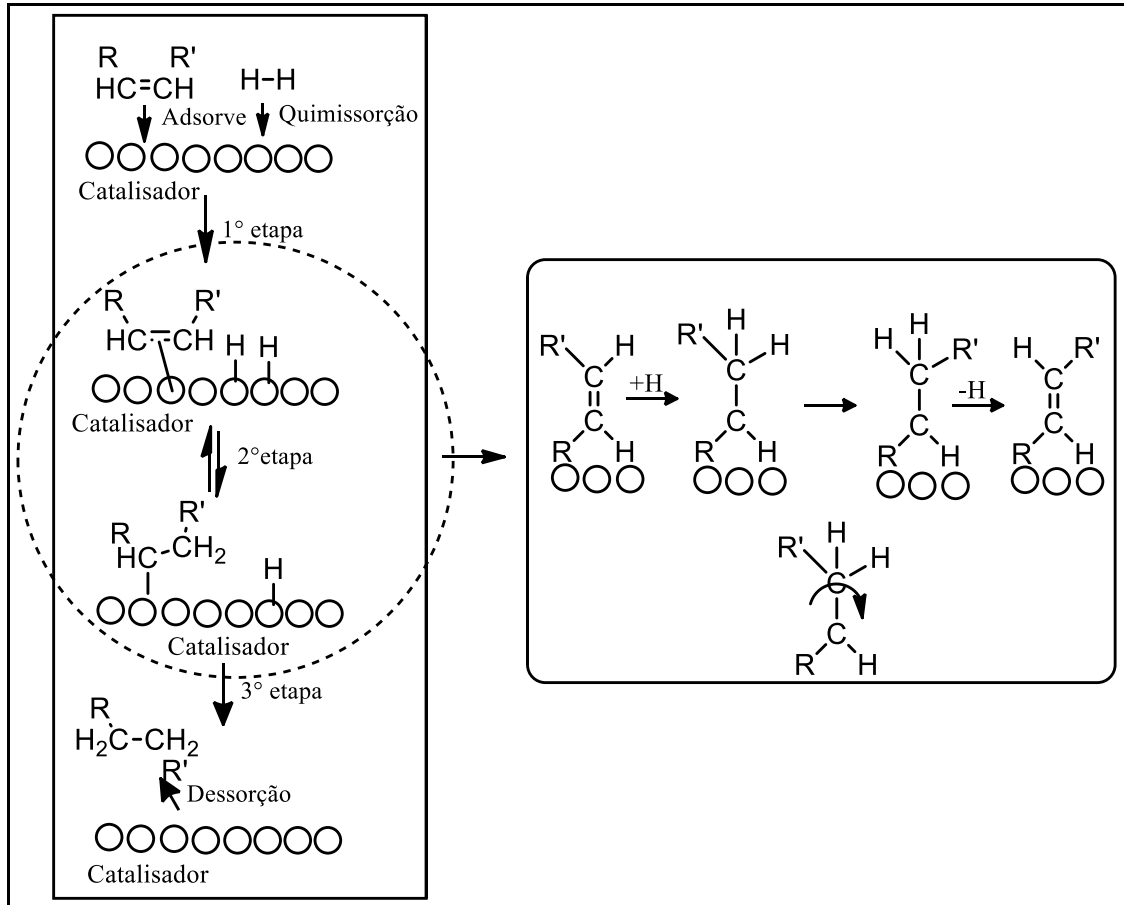


Figura 12 – Mecanismo da isomerização *cis-trans* em uma molécula de alceno

Altas pressões, baixas temperaturas e baixa quantidade de catalisador são fatores que contribuem para diminuir a ocorrência da isomerização.<sup>39</sup> Isso acontece porque em elevadas pressões, a disponibilidade de hidrogênio é maior nos sítios catalíticos, tornando a reação de hidrogenação mais rápida em relação à isomerização.<sup>40</sup> Já a temperatura está diretamente relacionada com a elevada energia de ativação da eliminação de hidrogênio beta no intermediário meta-alquila, necessária para a etapa de isomerização. Além disso, o tipo de catalisador utilizado e o suporte na qual ele está imerso também podem influenciar bastante a velocidade de isomerização. Um dos catalisadores mais indicados para minimizar a formação dos isômeros *trans*, são catalisadores de paládio. Eles favorecem a reação de hidrogenação em detrimento da isomerização.<sup>41-43</sup>

No caso das moléculas do biodiesel, se todos os ésteres metílicos poli-insaturados se converterem em ésteres metílicos monoinsaturados, o biodiesel poderá conter uma mistura de isômeros gerados por causa da isomerização. Assim, se o linolenato de metila (C18:3) for hidrogenado nas posições 12 e 15 ou se o linoleato de metila (C18:2) for hidrogenado na posição 12, será obtido o éster metílico monoinsaturado *cis*-C18:1 com uma insaturação na posição 9.



Esta substância pode sofrer isomerização *cis/trans* gerando seu isômero *trans* (Figura 13 a). Caso o linolenato de metila seja hidrogenado nas posições 9 e 15 ou o linoleato de metila seja hidrogenado na posição 9, será formado o *cis*-C18:1 com insaturação remanescente na posição 12. Novamente esta substância pode se isomerizar formando o seu análogo *trans* (Figura 13 b). Por fim, se o linolenato de metila for hidrogenado nas posições 9 e 12 será formado a substância *cis*-C18:1 com insaturação na posição 15. Essa substância pode se isomerizar formando seu análogo *trans* (Figura 13 c).<sup>44</sup>

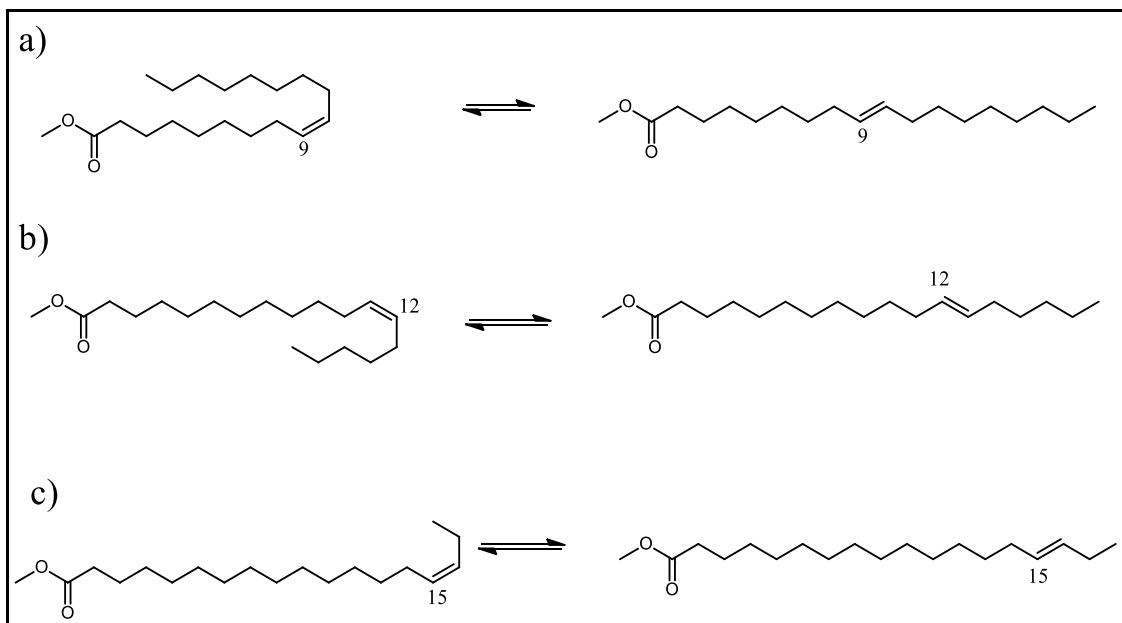


Figura 13 – Possíveis reações de isomerização *cis/trans* que podem ocorrer com os ésteres metílicos monoinsaturados presentes no biodiesel de soja

Outros isômeros podem ser formados pela migração da ligação dupla. Isso acontecerá caso ocorra reação de isomerização de posição. O mecanismo desta reação é o mesmo da isomerização geométrica, na qual ocorre a eliminação do hidrogênio ligado ao carbono  $\beta$ . A única diferença entre elas se encontra no carbono que sofreu a eliminação do hidrogênio. Caso este carbono seja o mesmo que recebeu o hidrogênio durante a etapa de migração do hidreto do metal para o carbono, ocorre a isomerização geométrica. Ao contrário, se a eliminação acontecer com o outro carbono adjacente ao carbono  $\alpha$ , ocorrerá isomerização de posição. Com isso, um dos desafios da hidrogenação é evitar que essas isomerias ocorram para evitar a formação de muitos produtos.<sup>34</sup>

#### 1.4 Catalisador de paládio

O paládio é um metal nobre que pode ser utilizado na hidrogenação de olefinas. Ele apresenta uma alta reatividade e baixa seletividade para formar ácidos graxos *trans* via isomerização na hidrogenação. Entre os catalisadores mais comuns utilizados durante a hidrogenação o rutênio e o paládio são os mais reativos e ao mesmo tempo seletivos para converter olefinas poli-insaturadas a monoinsaturadas. Assim a ordem de reatividade e seletividade com os principais catalisadores utilizados para a hidrogenação é: Rh>Pd>Pt>Ru>Ni. No entanto, o rutênio, apesar de ser muito reativo e seletivo na quantidade de ligações duplas hidrogenado, ele favorece a formação de isômeros *trans*. A ordem de seletividade para formação de olefinas *trans* pode ser dado pela seguinte série: Rh>Pd>Ru>Ni>Pt<sup>39</sup>. Nesse sentido, observa que o paládio consegue ser seletivo e reativo para converter olefinas poli-insaturadas em monoinsaturadas sem que haja formação de moléculas totalmente saturadas. Além disso, a quantidade de olefinas monoinsaturada *trans* formada, utilizando catalisador de paládio não é tão grande comparado com o catalisador de Rutênio.

Outros fatores que influenciam na seletividade para formação de ácidos graxos *trans* são as condições reacionais como temperatura e pressão de hidrogênio e o suporte que o catalisador é colocado.<sup>39</sup> Independente do catalisador utilizado, baixas temperaturas, altas pressões, baixa quantidade de catalisador e agitação elevada desfavorecem as reações de isomerização.<sup>39</sup>

#### 1.5 Derivatização por etenólise

O biodiesel é um combustível composto por uma mistura de ésteres metílicos e sua análise normalmente é feita por cromatografia a gás (CG) ou por cromatografia gasosa-espectrometria de massas (CG-EM). No entanto, como este combustível possui ésteres semelhantes e a hidrogenação pode resultar na formação de vários isômeros, a separação e identificação dessas substâncias acaba ficando prejudicada pela utilização deste método. Assim, umas das alternativas que pode solucionar este problema é a realização de uma derivatização. A derivatização consiste em realizar algum tipo de reação para converter cada éster em derivados com propriedades físico-químicas diferentes. Assim, através da derivatização, fica possível separar os derivados de cada ésteres e deduzir a estrutura original através de uma análise retrossintética.<sup>45-47</sup>

Uma das maneiras de realizar a derivatização é através da reação de metátese. Esta reação consiste no rompimento da insaturação das moléculas dos reagentes para formar fragmentos. O fragmento de um dos reagentes se recombina com fragmentos de outros reagentes, originando novas substâncias. Quando um dos reagentes utilizados é o etileno, a reação de metátese passa a ser chamada de etenólise.<sup>48</sup>

A etenólise é uma transformação química catalítica na qual um de seus participantes é o eteno. Assim, esta reação ocorre entre uma olefina com insaturação interna e o etileno na presença de um catalisador de metátese, resultando duas novas olefinas terminais (Figura 14).<sup>49,50</sup>

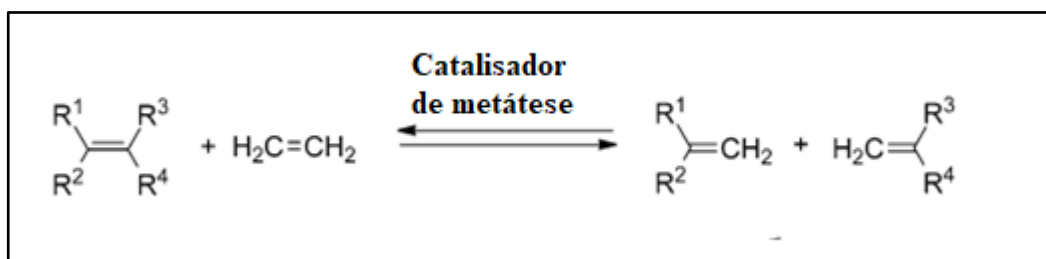


Figura 14 – Reação de etenólise.

Na presença de grupos funcionais como os ésteres, é necessário utilizar catalisadores de rutênio do tipo Grubbs, que, além de mais estáveis, são ativos em condições relativamente brandas de reação.<sup>49,50</sup> Sendo uma reação termoneutra, no equilíbrio costuma-se observar quantidades significativas de reagentes e uma maneira de aumentar a conversão da olefina mais pesada é aumentar a concentração do eteno.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é selecionar catalisadores de paládio que sejam seletivos para hidrogenação dos ésteres metílicos di- e tri-insaturados presentes no biodiesel de soja, para convertê-los aos correspondentes ésteres monoinsaturados, preferivelmente sem que haja processos de isomerização paralela. Assim, serão estudados catalisadores de paládio em três suportes diferentes: paládio suportado em alumina ( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), paládio dopado com prata e suportado em alumina ( $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e paládio suportado em carvão ( $\text{Pd}/\text{C}$ ). Mais especificamente, objetiva-se:

- i) Analisar os três catalisadores de paládio, variando as condições reacionais como temperatura, pressão de  $\text{H}_2$  e massa de catalisador, para verificar qual desses catalisadores apresenta melhor seletividade em hidrogenar os ésteres metílico di- tri-insaturados a monoinsaturados.
- ii) Otimizar as condições reacionais com o catalisador mais seletivo em converter os ésteres poli-insaturados a ésteres monoinsaturados.
- iii) Determinar a ocorrência de isomerização através de uma derivatização feita por etenólise.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes

##### 3.1.1 FAMES

Durante todo o projeto de pesquisa foram realizadas reações de hidrogenação de FAMES de soja com catalisadores de paládios em diferentes suportes. Um dos FAMES, o biodiesel de soja, foi cedido pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES). A outra mistura de FAMES foi sintetizada no laboratório de pesquisa do departamento de química da UFMG através de uma reação de transesterificação do óleo de soja comercial. O biodiesel de soja produzido pelo centro de pesquisa (CENPES) tem uma composição que consiste em 14% de C16:0, 6% de C18:0, 23% de C18:1, 51% de C18:2 e 6% de C18:3. Outro FAME utilizado foi o óleo de soja comercial da marca LIZA utilizado na reação de transesterificação para produção dos FAMES de óleo de soja, conforme descrito a seguir, resultando em uma distribuição de cadeias bastante semelhante ao produzido no CENPES.

Em todas as reações de hidrogenação, o biodiesel de soja do CENPES foi utilizado sem um tratamento prévio. Foram utilizadas também outras misturas de FAMES produzidas no laboratório.

##### 3.1.2 Catalisadores

Foram testados catalisadores heterogêneos de paládio em diferentes suportes. Entre os catalisadores utilizados, tem-se:

- Paládio suportado em carvão (Pd/C), 0,5% m/m – BASF;
- Paládio dopado com prata e suportado em alumina (Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,1% m/m – Johnson Matthey;
- Paládio suportado em alumina (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,7% m/m – Clariant;
- Catalisador de Grubbs de primeira geração (**G-I**) - *Sigma Aldrich*;
- Hidróxido de potássio (KOH).

### 3.1.3 Reagentes

Além das misturas de FAMES de soja e do biodiesel de soja, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Hidrogênio (99,99%);
- Etileno (99,9%);
- Metanol anidro (99,8%), CH<sub>3</sub>OH, obtido da Sigma-Aldrich;
- Hidróxido de potássio (KOH), Sigma-Aldrich.

### 3.1.4 Solvente

Tolueno (Aldrich) foi utilizado nas reações de etenólise e foi purificado através de um sistema de purificação de solventes MBraun e transferido para uma câmara de luvas sob atmosfera de argônio.

## 3.2 Metodologia

### 3.2.1 Síntese dos FAMES de óleo de soja

Para a síntese da mistura de FAMES de soja, foi realizado uma reação de transesterificação do óleo de soja. Elas foram realizadas em um Kitasato com condensador acoplado, conforme Figura 15a. A reação de transesterificação do óleo de soja foi realizada utilizando 500 g do óleo em 130 mL de metanol (relação molar MeOH:óleo 6:1), 1 mol % de hidróxido de potássio (4,7 g) sob agitação magnética de 700 rpm, por 1 hora de reação a 35°C.

Ao término da reação, foram obtidas duas fases: a fase superior (biodiesel) e a fase inferior (glicerina), conforme a Figura 15b. As fases foram separadas em um funil de decantação e a parte superior (biodiesel) foi lavada com água a 60<sup>0</sup>C (porções de 150 mL) até que o pH da fase aquosa estivesse entre 6-7 (Figura 15c).

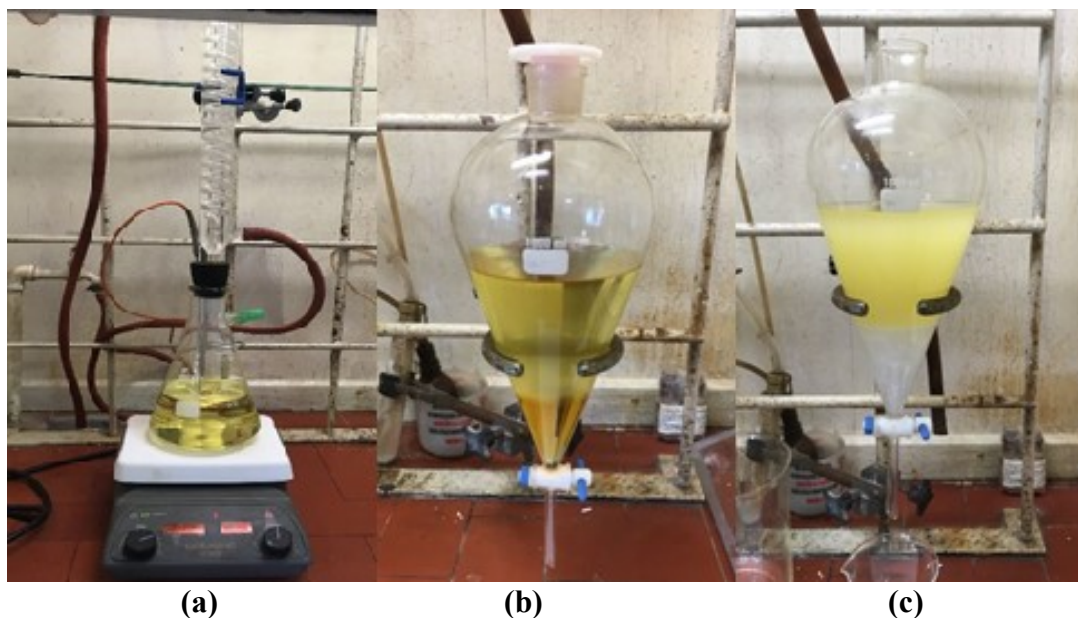


Figura 15 - (a) Kitasato com condensador acoplado, (b) separação das fases ao final da reação e (c) lavagem do FAME de óleo de soja

Após lavagem do FAME de soja, aqueceu-se a mistura lavada por 30 minutos à 80 °C com a finalidade de evaporar todo metanol e água residual que ainda estivesse misturado ao óleo. Em seguida, foi realizada a pesagem da massa final de FAMES de soja produzido. Ao final de todo procedimento, retirou-se uma alíquota de 25 mL dos FAMES de soja produzido, que foi destilado em um destilador Kugelrohr para avaliação do rendimento da reação.

### 3.2.2 Reação de hidrogenação

As reações de hidrogenação foram realizadas em uma autoclave de aço inoxidável. Todas as reações tiveram a queda de pressão do reator monitorada com um registrador de pressão.

Para a montagem das reações, adicionou-se a um copo de vidro uma massa de FAMES que continha 17,1 mmol de linoleato de metila (10,3 g de FAMES) e uma massa de catalisador que continha 0,005 mmol de paládio. O copo de vidro foi colocado em um reator de aço inoxidável, que foi pressurizado com hidrogênio. Por fim, o reator foi colocado em uma chapa de aquecimento com agitação magnética, previamente aquecida à temperatura da reação e a queda de pressão foi registrada ao longo do tempo através de um transdutor de pressão acoplado a um registrador fieldlogger. (Figura 16).

As variações das condições reacionais como temperatura, pressão, massa de catalisador e reuso de catalisador foram feitos com a finalidade de determinar a melhor condição de reação para cada catalisador.



Figura 16 – Montagem da reação de hidrogenação

### 3.2.3 Reação de etenólise

O FAME de óleo de soja parcialmente hidrogenado (FAME-PH), recém-destilado (10 mL), foi transferido sob fluxo de argônio para uma autoclave e a atmosfera interna da autoclave foi alterada para eteno. A autoclave foi então colocada em um bloco de alumínio pré-aquecido na temperatura de 50 °C e uma solução de (pré-) catalisador **G-I** (500 ppm) foi adicionada sob um fluxo positivo de eteno (99,9%). A autoclave foi fechada, a pressão foi aumentada para 4 bar de eteno, que foi mantida constante. Transcorridas 4 horas de reação, a pressão de eteno foi aliviada e os produtos foram analisados por cromatografia a gás.

### 3.2.4 Análise por cromatografia a gás

Para analisar as amostras, foi utilizado um cromatógrafo a gás (Shimadzu CG-2010 Plus) equipado com uma coluna Carbowax (30 m x 0,25 mm diâmetro interno, 0,25 µm espessura de filme) e com detector de ionização por chama (240 °C). O injetor foi utilizado no modo Split com razão de divisão de 1:100. O gás de arraste utilizado foi o H<sub>2</sub>, com pressão de 88,1 KPa e com um fluxo total de 254,8 mL.min<sup>-1</sup>, fluxo na coluna de 2,5 mL.min<sup>-1</sup> e a velocidade linear era de 60,6 cm.s<sup>-1</sup>. Foi injetado um volume de amostra de 1,0 µL e os dados



foram analisados pelo software CG-Solution. A temperatura inicial era de 40°C em isoterma por 4 minutos e a rampa de aquecimento da corrida apresentava o seguinte perfil: 17 °C por minuto até temperatura de 240 °C; em isoterma por 7 minutos. Cada corrida teve um tempo total de 37 minutos.

Utilizou-se também uma coluna de biscianopropil polissiloxano (Restek RT-2560); (100 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,20 µm de espessura de filme) com detector de ionização por chama (240 °C) para possibilitar uma melhor separação dos isômeros. A temperatura do injetor estava em 250 °C. O gás de arraste também foi o H<sub>2</sub>, com pressão de 373,5 KPa com fluxo total de 196,4 mL.min<sup>-1</sup> e fluxo da coluna de 1,91 mL.min<sup>-1</sup>. A velocidade linear foi mantida em 40,4 cm.s<sup>-1</sup>. A temperatura se iniciou em 140 °C e a taxa de aquecimento foi de 0,5 °C por minuto até que a temperatura atingisse 170 °C e de 30 °C por minuto até a temperatura atingir 240 °C, que ficou em isoterma por 5 minutos. Cada corrida apresentou um tempo total de 61 minutos.

Os produtos de reação foram identificados pela análise de cromatografia a gás acoplado à espectroscopia de massa (CG-EM), utilizando um cromatógrafo a gás (Shimadzu CG-2010 Plus) equipado com uma coluna RTx<sup>®</sup> - 5MS. As amostras para injeção foram preparadas diluindo 15 µL da amostra de FAME em 900 µL de etanol.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise do biodiesel de soja do CENPES e dos FAMES obtidos pela transesterificação do óleo de soja da marca LIZA

Antes das reações de hidrogenação do biodiesel de soja com os catalisadores de paládio fornecidos pela Petrobrás, foi feita uma análise da composição dos ésteres metílicos presente nas amostras. Assim, através de um cromatógrafo a gás (CG-2010 Plus Shimadzu) com uma coluna capilar polar Carbowax (30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu$ m), foi possível determinar a composição da mistura de ésteres metílicos. A Figura 17 mostra o cromatograma do biodiesel de soja fornecido pelo CENPES.

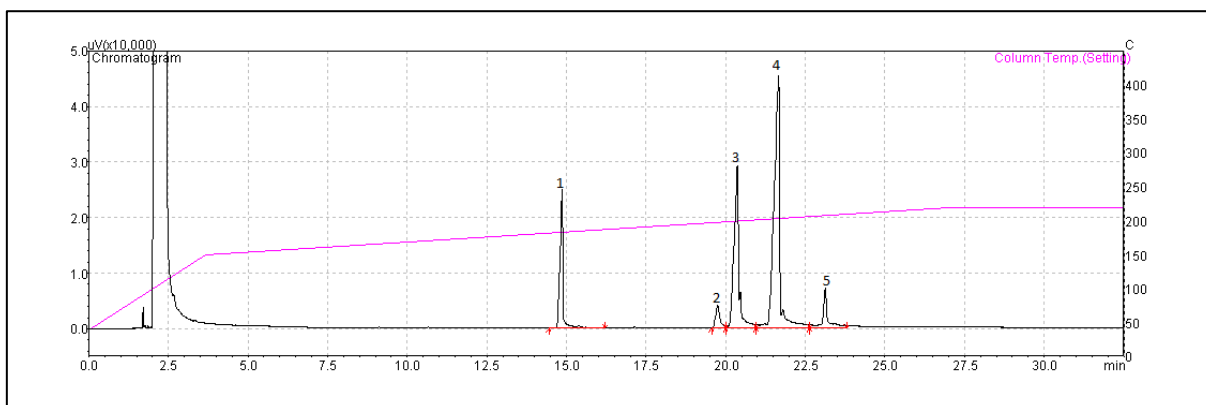


Figura 17 – Cromatograma de uma amostra de biodiesel de soja

Através da co-injeção dos padrões oleato de metila (C18:1), linoleato de metila (C18:2) e palmitado de metila (C16:0) foi possível identificar que o pico 3 se refere ao C18:1, o pico 4 ao C18:2 e o pico 1 ao palmitado de metila (C16:0). Além disso, foi constatado por uma hidrogenação total do biodiesel de soja que o pico 2 se refere ao estearato de metila (C18:0). Sabendo que o linolenato de metila (C18:3) também é um componente do óleo de soja, o pico 5 foi atribuído a este componente (Apêndice A).<sup>51</sup>

Através da integral de cada pico foi determinada a porcentagem em massa de cada componente do biodiesel e da mistura de FAMES sintetizada no laboratório (Tabela 2).

Tabela 2 – Composição do Biodiesel de soja do CENPES e dos FAMES sintetizados no laboratório

Amostra	Composição (%)				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
<b>Biodiesel de Soja do CENPES</b>	15	3	27	49	6
<b>FAMES de óleo de soja LIZA</b>	11	4	25	53	7

#### 4.2 Hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES utilizando catalisador de Pd/C

O catalisador de paládio suportado em carvão (0,5% Pd/C) foi testado na hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES nas seguintes condições: 10,3 g de biodiesel de soja (49% de linoleato de metila), 50 °C, 12 bar de H<sub>2</sub>, 0,005 mmol de Pd (0,106 g de Pd/C). Nestas condições reacionais após 70 minutos de reação, 13% de estearato de metila já havia se formado (Tabela 3, Teste 1). Foi avaliado o comportamento da hidrogenação frente a uma pressão fixa, com alimentação contínua de hidrogênio de 2 bar (Tabela 3, Teste 2) e 10 bar (Tabela 3, Teste 3), durante 50 minutos. A 2 bar de hidrogênio houve menor formação de estearato, mas ainda restaram 17% de linoleato de metila a ser hidrogenado. Na condição de 10 bar de hidrogênio (constante), formou-se 19% de estearato de metila. Além disso, avaliou-se a seletividade pela quantidade estequiométrica de hidrogênio adicionado para hidrogenar todo C18:3 e C18:2 a C18:1. Para isso, utilizou 10,3 g de biodiesel, 7,5 bar de H<sub>2</sub>, 50 °C e 76,01 mg de Pd/C (0,005 mmol de Pd) (Tabela 3, Teste 4).

Tabela 3 – Condições das reações de hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES utilizando catalisador de paládio suportado em carvão e as respectivas distribuições dos produtos<sup>a</sup>

Teste	Pressão H <sub>2</sub> (bar)	Tempo (min)	Composição (%)				
			C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
<b>Biodiesel CENPES</b>			15	3	27	49	6
<b>1</b>	12 <sup>b</sup>	70	15	13	64	7	0
<b>2</b>	2 <sup>c</sup>	50	12	8	63	17	0
<b>3</b>	10 <sup>c</sup>	50	14	19	67	0	0
<b>4</b>	7,5 <sup>b</sup>	89	13	11	70	6	0

Condições: <sup>a</sup> Biodiesel de soja CENPES (10,3 g, 35,34 mmol de FAMES); 0,5% m/m Pd/C (0,106 g – 0,005 mmol de paládio); razão FAME/Pd= 3420; 50 °C; agitação de 700 rpm; <sup>b</sup> pressão inicial, 50°C; <sup>c</sup> alimentação contínua de hidrogênio, pressão constante.

A melhor condição com maior formação de ésteres metílicos C18:1 (70%) foi: 10,3 g de biodiesel de soja, 7,5 bar de hidrogênio, 50 °C, 89 minutos, 0,005 mmol de Pd (Teste 4).

O catalisador de paládio em carvão apresenta uma seletividade para a hidrogenação dos ésteres metílicos em relação a quantidade de duplas presentes neles. Assim, este catalisador consegue hidrogenar primeiramente os ésteres triinsaturados a ésteres diinsaturados e, em seguida, os ésteres diinsaturados a ésteres monoinsaturados. Isso pode ser explicado pois os ésteres metílicos triinsaturados, por possuírem três insaturações, conseguem se adsorver à superfície do catalisador por esses três pontos, tornando a estrutura adsorvida mais estável e possibilitando uma migração do hidrogênio, quimissorvido no catalisador, ao carbono  $sp^2$  da insaturação de uma forma mais fácil. Da mesma forma, os ésteres metílicos diinsaturados possuem duas insaturações e se adsorva de modo mais estável do que os ésteres monoinsaturados, sendo hidrogenados primeiro do que os ésteres monoinsaturados (Figura 18).<sup>12,35</sup>

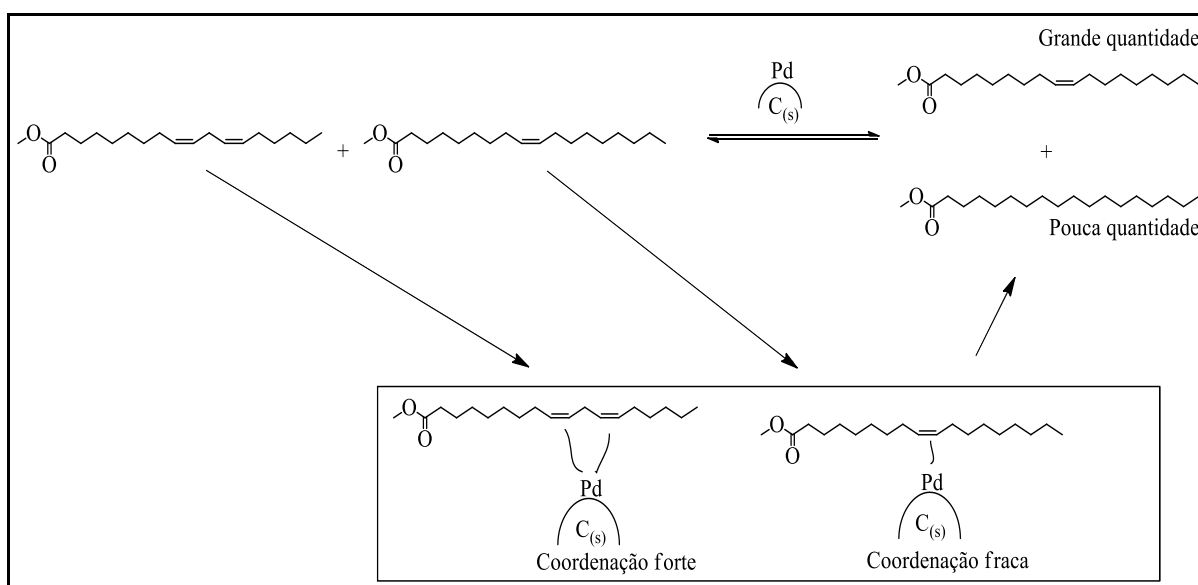


Figura 18 – Mecanismo proposto para a seletividade da hidrogenação

Apesar desse fato, este catalisador não apresentou uma seletividade satisfatória. Isso pode ser observado pelos quatro testes realizados. Antes de hidrogenar todo o C18:2 para C18:1, a quantidade de estearato de metila apresentou um leve aumento. Isso acaba prejudicando a propriedade de fluxo a frio do biodiesel.

Pelos testes 2 e 3 (Tabela 3), observa que o aumento da pressão favorece a velocidade de reação. Isto pode ser devido ao aumento da concentração de hidrogênio nas vizinhanças do sítio catalítico. Além disso, a reação de hidrogenação do teste 1 (Tabela 3) que foi realizado

pela pressurização do reator com 12 bar inicial e mantida durante 70 minutos até a pressão final atingir 5 bar, foi menos reativa do que a do teste 3, em que a pressão foi mantida constante pela utilização de um cilindro. Novamente, manter a pressão elevada, sem sofrer variação, favorece a reatividade da reação de hidrogenação.<sup>52</sup>

No entanto, pelo teste 4 (Tabela 3), em que a pressão do reator equivale a quantidade estequiométrica de hidrogênio calculada pela equação de Van der Waals para hidrogenar todo C18:2 e C18:3 a C18:1 sem aumentar a quantidade de C18:0, observou-se, que faltando 6 % de C18:2, a quantidade de C18:0 já havia aumentado em 8% da quantidade inicial. Isso mostrou que o grau de seletividade deste catalisador não foi de 100 %.

#### 4.3 Hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES utilizando catalisador de Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Os testes preliminares mostraram que o catalisador de paládio dopado com prata e suportado em alumina (0.1% Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) necessita de um tempo de ativação, para se tornar ativo na reação de hidrogenação. Desta forma, antes da reação iniciar, o catalisador permaneceu a 80 °C por 25 minutos em atmosfera de hidrogênio.

O catalisador de Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi testado nas seguintes condições: 10,3 g de biodiesel de soja CENPES (49% de linoleato de metila), alimentação contínua de hidrogênio a 2 bar, 0,01 mmol de Pd (1,06 g de Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e nas temperaturas de 50, 70 e 80 °C. Nestas condições o catalisador também não apresentou atividade. (Tabela 4, Teste 6)

Com intuito de ativar o sistema, na temperatura de 80 °C, foi realizada uma reação com 12 bar de hidrogênio inicial (Tabela 4, Teste 5) e outra também com 12 bar, porém com alimentação contínua durante toda reação (Tabela 4, Teste 7). Em ambas as condições, os resultados foram semelhantes: 10-13% de estearato de metila e 70-68% de ésteres metílicos C18:1. A reação de hidrogenação sob alimentação contínua de hidrogênio a 10 bar (Tabela 4, Teste 8) também mostrou resultados semelhantes à reação sob alimentação contínua de 12 bar (Tabela 4, Teste 7). Por fim, avaliou-se a seletividade pela quantidade estequiométrica de hidrogênio adicionado para hidrogenar todo C18:3 e C18:2 a C18:1. Para isso, utilizou 10,3 g de biodiesel, 7,5 bar de H<sub>2</sub>, 80 °C e 106 mg de Pd/C (0,01 mmol de Pd) (Tabela 4, Teste 9).

A melhor condição com maior formação de ésteres metílicos C18:1 (72%): 10,3 g de biodiesel de soja, 7,5 bar de H<sub>2</sub>, 80°C, 150 minutos 0,01 mmol de Pd.

Tabela 4 – Condições das reações de hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES utilizando catalisador de paládio dopado com prata e suportado em alumina e as respectivas distribuições dos produtos<sup>a</sup>

Teste	Pressão H <sub>2</sub> (bar)	Tempo (min)	Composição (%)				
			C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
<b>Biodiesel CENPES</b>			15	3	27	49	6
5	12 <sup>b</sup>	70	14	10	70	6	0
6	2 <sup>c</sup>	70	15	3	27	49	6
7	12 <sup>c</sup>	70	14	13	68	5	0
8	10 <sup>c</sup>	70	14	14	66	5	1
9	7,5 <sup>b</sup>	150	13	11	72	4	0

Condições: <sup>a</sup> Biodiesel de soja CENPES (10,3 g - 35,34 mmol); 0,1% m/m Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,06 g - 0,01 mmol de paládio); razão FAME/Pd= 3534; 80 °C; agitação de 800 rpm; <sup>b</sup> pressão inicial; <sup>c</sup> alimentação contínua de hidrogênio, pressão constante.

A Figura 19 demonstra a queda de pressão do reservatório ao longo da reação sob alimentação contínua de hidrogênio a 12 bar e revela um período de indução de 25 min para a ativação do catalisador.

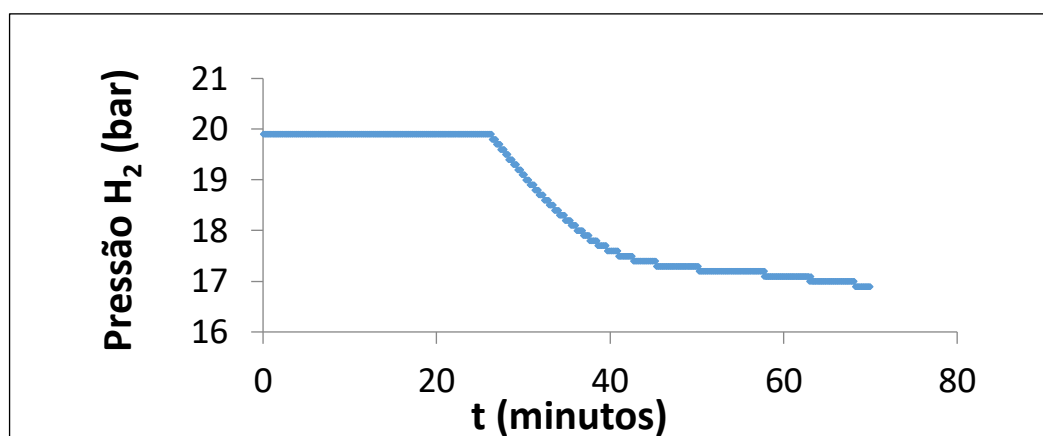


Figura 19 – Pressão de hidrogênio no reator em função do tempo de reação utilizando catalisador Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Este catalisador apresentou resultados parecidos ao do catalisador de paládio suportado com carvão, porém utilizou-se o dobro da quantidade de catalisador.

Novamente, assim como aconteceu com o catalisador de Pd/C, o catalisador de Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma maior reatividade quando a pressurização foi mantida contínua. Isso pode ser observado pela quantidade de C18:0 formado nos testes 5, 7 e 8 (Tabela 4). Devido ao contínuo abastecimento de hidrogênio para repor o hidrogênio consumido, a pressão do reator sempre ficará elevada e constante. Isso já não acontece quando o hidrogênio não é repostado,

fazendo com que a pressão do reator sofra uma queda por causa do consumo do hidrogênio e desfavorecendo a reação. No entanto, os processos isobáricos mostraram uma menor seletividade para monoenos.

#### 4.4 Hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES utilizando catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O catalisador de paládio em alumina (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,7%) foi testado nas seguintes condições de hidrogenação: 10,3 g de biodiesel de soja (49% de linoleato de metila), 50 °C, 70 minutos, 12 bar de H<sub>2</sub>, 0,01 mmol de Pd. Nestas condições a hidrogenação não se mostrou seletiva, formando ao final da reação 28% de estearato de metila. (Tabela 5, Teste 10) Com a redução do tempo de reação (Tabela 5, Teste 11) e da quantidade de catalisador (Tabela 5, Teste 12) uma menor quantidade de estearato de metila foi formado.

Outro parâmetro avaliado foi a reação realizada sob alimentação contínua de hidrogênio sob baixa e alta pressão. Na pressão de 2 bar de hidrogênio (Tabela 5, Teste 13), ainda restou ao final de 70 minutos 12% de linoleato de metila para ser hidrogenado e, sob alta pressão 10 bar (Tabela 5, Teste 14) já se observa a formação de 21% de estearato de metila. Por último, realizou-se novamente a reação de hidrogenação contendo quantidade estequiométrica de hidrogênio: 10,3 g de biodiesel, 7,5 bar de H<sub>2</sub>, 50 °C e 76,01 mg de Pd/C (0,005 mmol de Pd) (Tabela 5, Teste 15).

A melhor condição apresentada foi: 10,3 g de biodiesel de soja, 50 °C, 70 minutos, 12 bar de H<sub>2</sub>, 0,005 mmol de Pd.

Tabela 5 - Condições das reações de hidrogenação do biodiesel de soja do CENPES utilizando catalisador de paládio suportado em alumina e a composição dos produtos<sup>a</sup>

Teste	Pd (mmol)	Pressão H <sub>2</sub> (bar)	Tempo (min)	Composição (%)				
				16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
	<b>Biodiesel CENPES</b>			15	3	27	49	6
<b>10</b>	0,01	12 <sup>b</sup>	70	15	28	57	0	0
<b>11</b>	0,01	12 <sup>b</sup>	30	15	19	66	0	0
<b>12</b>	0,005	12 <sup>b</sup>	70	13	7	80	0	0
<b>13</b>	0,005	2 <sup>c</sup>	70	14	5	69	12	0
<b>14</b>	0,005	10 <sup>c</sup>	35	15	21	60	4	0
<b>15</b>	0,005	7,5 <sup>b</sup>	73	13	7	77	4	0

Condições: <sup>a</sup> Biodiesel de soja (10,3 g -35,34 mmol de FAMES); 0,7% m/m Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 50 °C; agitação de 700 rpm; <sup>b</sup>pressão inicial; <sup>c</sup> alimentação contínua de hidrogênio, pressão constante.

O catalisador de paládio suportado em alumina ( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi o que apresentou melhor seletividade em relação aos outros dois catalisadores no que diz respeito a quantidade de duplas hidrogenadas.

Novamente foi constatado que pressões menores diminuem a velocidade de hidrogenação (Tabela 5, Teste 13).

Após a realização de alguns testes, obteve-se um tempo reacional, na qual a pressão inicial do reator era de 12 bar, em que o catalisador conseguiu converter praticamente todo C18:3 e C18:2 a C18:1 sem aumentar a quantidade de C18:0 (Tabela 5, Teste 12). Esse teste mostrou que este catalisador apresentava uma seletividade maior do que os catalisadores testados anteriormente. Por fim para comparar a seletividade dos três catalisadores, foi feita uma reação com quantidade estequiométrica de hidrogênio (Tabela 5, Teste 15).

Pelo teste 15, observa-se que quando a pressão de hidrogênio foi zerada no reator, ainda restaram 4% de C18:2, e a maior seletividade para os ésteres C18:1 (77%) foi obtida. Tal observação sugere que este catalisador é mais seletivo de todos os catalisadores estudados.

#### 4.5 Comparando os três catalisadores com a quantidade estequiométrica de hidrogênio

Através da composição do biodiesel de soja, dimensionamento do reator e sabendo a estequiometria da reação, determinou-se que 7,5 bar de hidrogênio é a pressão de hidrogênio necessária para hidrogenar todo C18:3 e C18:2 a C18:1 (Apêndice B).<sup>53</sup>

Os três catalisadores (0.7%  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.5%  $\text{Pd}/\text{C}$  e 0.1%  $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foram comparados na mesma condição utilizando uma quantidade estequiométrica de hidrogênio, uma temperatura de 80 °C, 700 rpm de agitação, 10,3 g de biodiesel de soja (17,1 mmol de linoleato de metila), 0,005 mmol de catalisador Pd e 7,5 bar de hidrogênio (Tabela 6).

O catalisador de paládio em alumina e  $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  formaram respectivamente 73 e 76% de C18:1, consumindo todo C18:2 (Tabela 6, Testes 17 e 18). Ambos catalisadores se mostraram promissores como catalisadores seletivos para formação de ésteres monoinsaturados. Porém o catalisador de  $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta um tempo de indução, para redução do paládio, e sua ativação é de 25 minutos. O catalisador de  $\text{Pd}/\text{C}$  não se mostrou seletivo, pela formação de 22% de estearato de metila (C18:0), restando ainda ao final de todo consumo de hidrogênio 3% de linoleato de metila. (Tabela 6, Teste 16)



Tabela 6 – Comparação da seletividade dos três catalisadores utilizando uma pressão estequiométrica

Teste	Catalisador	Composição (%)				
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
	<b>Biodiesel CENPES</b>	15	3	27	49	6
<b>16</b>	Pd/C	13	22	62	3	0
<b>17</b>	Pd-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	11	76	0	0
<b>18</b>	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	16	73	0	0

Condições: Biodiesel de soja (10,3 g - 35,34 mmol de FAMES); 0,005 mmol de paládio; razão FAME/Pd= 7068; 80 °C; agitação de 700 rpm; 7,5 bar de H<sub>2</sub>.

#### 4.6 Variação das condições com o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Após constatar que o catalisador de paládio suportado em alumina é o mais seletivo na hidrogenação para obtenção do C18:1, foi feita uma série de testes variando as condições reacionais com a finalidade de obter uma condição de melhor rendimento para a hidrogenação.

##### 4.6.1 Variação da pressão de H<sub>2</sub>

Primeiramente, variou-se a pressão do reator mantendo a temperatura constante em 50 °C. Assim, todas as reações foram realizadas a 50 °C, 700 rpm, com 10,3 g de biodiesel (35,3 mmols de biodiesel ou 17,1 mmol de linoleato de metila), e com 76,01 mg de catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,005 mmol de Pd) (Tabela 7). A finalidade destes testes realizados foi de encontrar uma pressão ótima para que a reação acontecesse consumindo todo o hidrogênio e produzindo a maior quantidade de C18:1 sem aumentar de forma significativa a quantidade de C18:0 (Figura 20).

Tabela 7 – Condições reacionais e distribuição dos produtos utilizando-se diferentes pressões de H<sub>2</sub> a 50 °C

Teste	Pressão (bar)	Composição (%)				
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
<b>Biodiesel CENPES</b>		15	3	27	49	6
<b>19</b>	5,0	13	5	60	22	0
<b>20</b>	6,0	14	5	70	11	0
<b>21</b>	7,0	13	5	74	8	0
<b>22</b>	7,5	13	7	76	4	0
<b>23</b>	8,0	13	11	74	2	0

Condições: Biodiesel de soja (10,3 g - 35,34 mmol de FAMES); Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (76 mg - 0,005 mmol de paládio); razão FAME/Pd= 7070; 50 °C; agitação de 700 rpm.

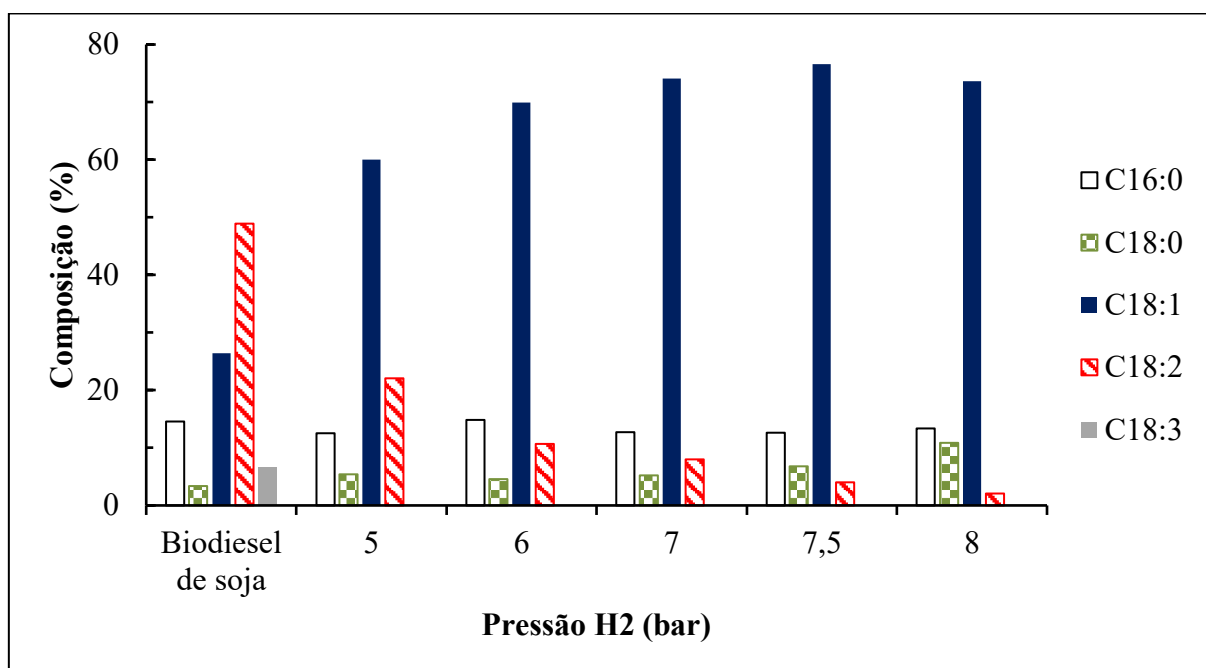


Figura 20 - Porcentagem de ésteres metílicos em função da pressão de hidrogênio utilizando catalisador de paládio suportado em alumina, T=50 °C

Pode-se observar que à medida em que a pressão consumida aumenta, a quantidade de C18:1 também aumenta (Figura 20). Após uma dada pressão, o oleato de metila é hidrogenado e a quantidade de estearato de metila tende a aumentar. Pelos dados experimentais foi observado que a pressão ótima de reação foi de 7,5 bar, ou seja, a pressão deve variar em 7,5 bar para ser atingido uma condição ótima de reação (Tabela 7 - Teste 22).

Após variar a pressão da reação a 50 °C, repetiu-se todas as reações, porém com uma temperatura mais elevada (T=80 °C). Dessa forma, as condições dessas reações foram de 80

°C, 700 rpm, com 10,3 g de biodiesel (35,34 mmols de FAMES ou 17,1 mmol de linoleato de metila), e com 76,01 mg de catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,005 mmol de Pd) (Tabela 8).

Tabela 8 – Condições reacionais e distribuição dos produtos após realizar a variação da pressão a 80 °C

Teste	Pressão (bar)	Composição (%)				
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
<b>Biodiesel CENPES</b>		15	3	27	49	6
<b>24</b>	5,5	10	4	74	12	0
<b>25</b>	6,5	12	6	79	3	0
<b>26</b>	7,0	10	8	80	2	0
<b>27</b>	7,5	11	12	76	1	0
<b>28</b>	8,0	10	16	73	1	0

Condições: Biodiesel de soja (10,3 g - 35,34 mmol de FAMES); Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (76 mg - 0,005 mmol de paládio); razão FAME/Pd= 7070; 80 °C; agitação de 700 rpm.

Pode-se observar que o teste 26 (Tabela 8) foi o que apresentou uma maior quantidade de C18:1, mostrando que, quando a temperatura estava em 80 °C, a pressão ideal foi de 7 bar.

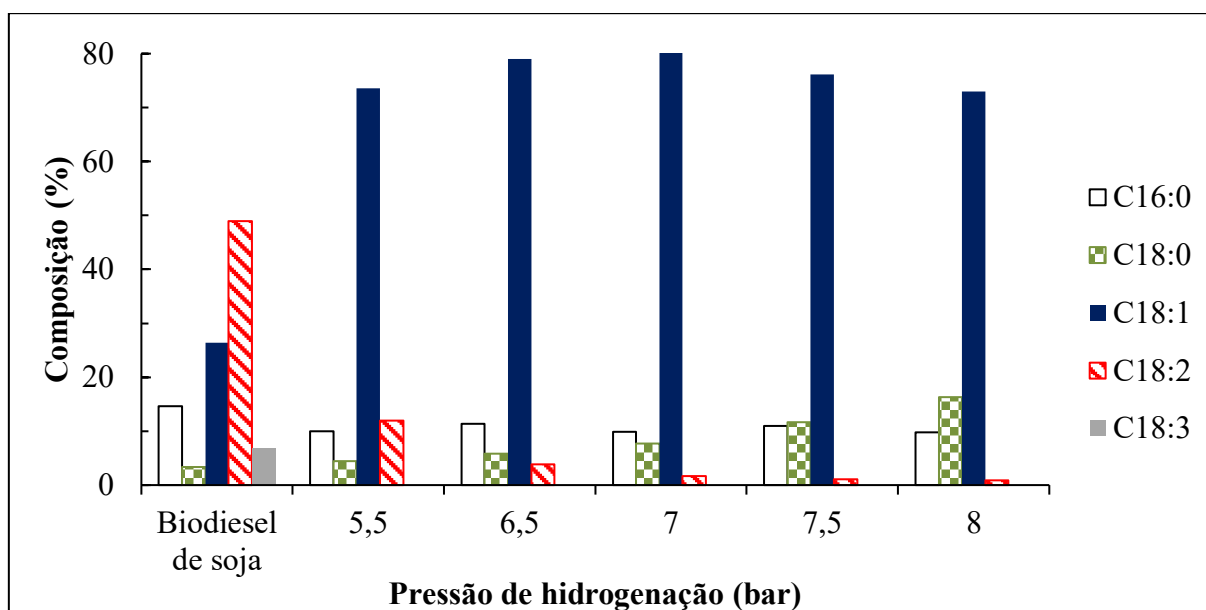


Figura 21 - Composição do biodiesel em função da pressão de hidrogênio utilizando catalisador de paládio suportado em alumina, T=80°C

Desconsiderando os erros experimentais e os erros de análise, pode-se afirmar que independente da temperatura, a pressão ótima para reagir todo C18:2 e C18:3 a C18:1 foi

praticamente a mesma. Além disso, essa pressão se mostrou similar ao cálculo da pressão feito utilizando a equação de van der Waals.<sup>53</sup>

#### 4.6.2 Variação da temperatura de reação

Após a variação da pressão de H<sub>2</sub>, a temperatura de reação também foi variada a fim de encontrar uma melhor temperatura que concilie seletividade e reatividade. Todas as reações foram realizadas com uma pressão de 7,5 bar, o que corresponde a 0,0218 mols de hidrogênio, com uma massa de biodiesel de 10,3 g, com 0,07601 g de catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,005 mmol de Pd), e com uma agitação de 700 rpm. A temperatura foi variada de 40°C até 120 °C (Tabela 9).

Tabela 9 – Condições reacionais para os testes de variação de temperatura da reação

Reação	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Composição (%)				
			C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
	<b>Biodiesel CENPES</b>		15	3	27	49	6
<b>29</b>	40	139	12	11	73	4	0
<b>30</b>	50	113	13	12	72	3	0
<b>31</b>	80	103	11	10	77	2	0
<b>32</b>	100	86	13	8	73	6	0
<b>33</b>	120	30	13	11	72	4	0

Condições: Biodiesel de soja (10,3 g - 35,34 mmol de FAMES); Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (76 mg - 0,005 mmol de paládio); razão FAME/Pd= 7070; 7,5 bar de H<sub>2</sub>, agitação de 700 rpm.

Pode-se observar que a temperatura influencia na velocidade de reação, porém a proporção dos produtos formados, em relação à quantidade de insaturações, só depende da quantidade de hidrogênio adicionado inicialmente, que passa a ser o reagente limitante da reação (Figura 22).

Assim, a seletividade da hidrogenação dos FAMES, em relação a quantidade de insaturações, utilizando o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou-se elevada mesmo em temperaturas mais altas.

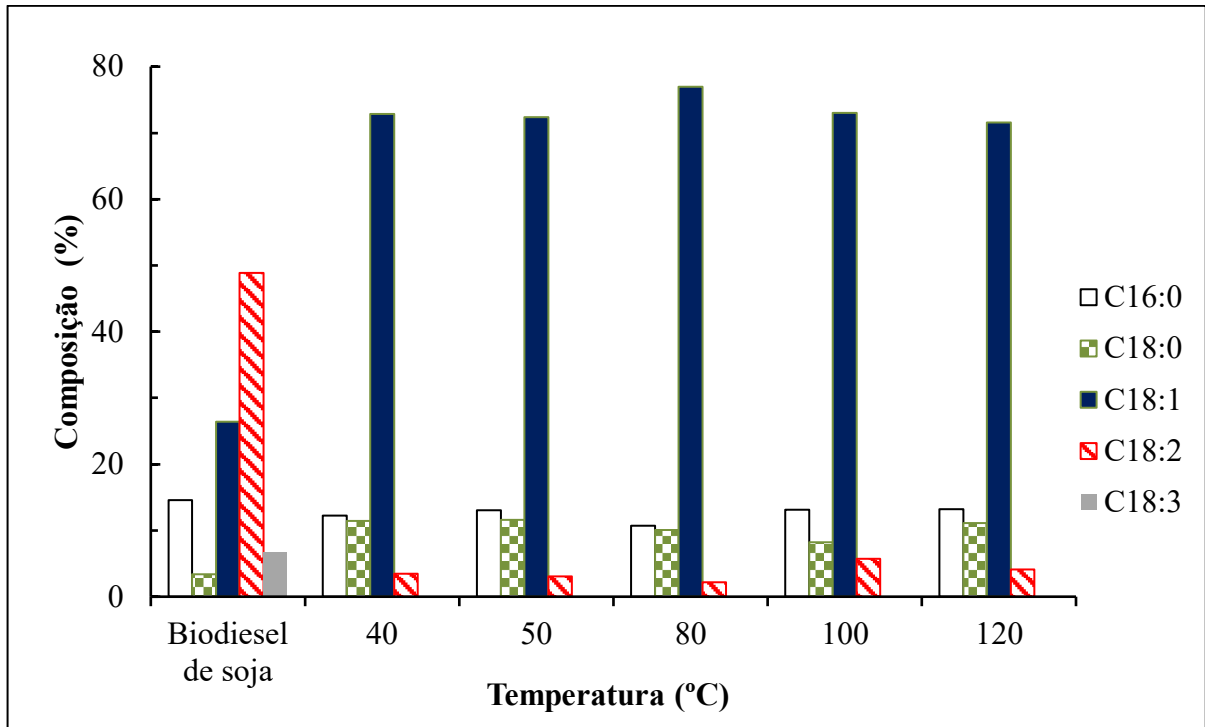


Figura 22 – Composição do biodiesel em função da temperatura de reação, mantendo a pressão em 7,5 bar

Sendo assim, pela Figura 22 observa-se que a variação de temperatura não possui uma interferência muito relevante na distribuição de produtos formados no que se refere à quantidade de ligações duplas. Logo, independente da temperatura de reação, a quantidade de C18:0, C18:1, C18:2, C18:3 será constante se todas essas reações forem feitas com uma quantidade de hidrogênio necessário para hidrogenar apenas as duplas almeçadas.

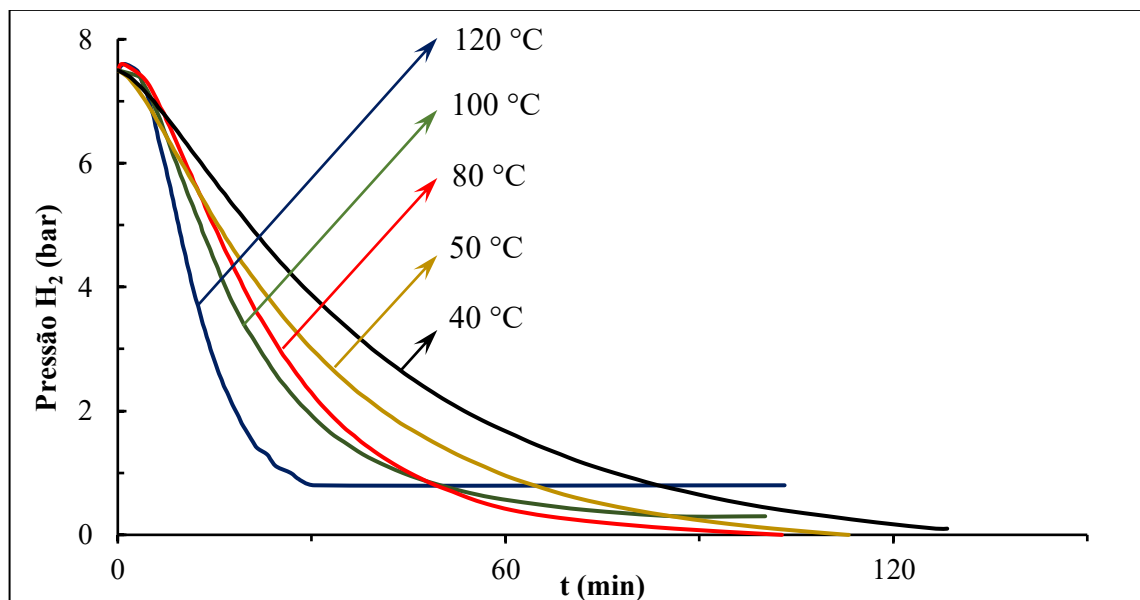


Figura 23 – Queda de pressão de H<sub>2</sub> em função do tempo de reação, variando a temperatura

Pode-se observar que a medida que a temperatura de reação aumenta, a velocidade da reação também aumenta. Isso pode ser constatado pela Figura 23, onde a queda de pressão é mais acentuada quando a temperatura é mais elevada. O aumento da temperatura aumenta a energia cinética média das moléculas, fazendo com que haja maior quantidade de moléculas com energia igual ou superior à energia de ativação da reação de hidrogenação. Conseqüentemente, a reação terá maior velocidade.<sup>54</sup> Além disso, apesar do aumento da temperatura diminuir a solubilidade de gás em líquido, a velocidade de difusão (passagem do soluto do meio mais concentrado para o meio menos concentrado) aumenta. Assim, aumentando a temperatura, uma maior quantidade de hidrogênio estará adsorvida à superfície do catalisador. Além disso, a energia cinética dos ésteres metílicos também será maior, o que acelera a reação de hidrogenação.<sup>53,55</sup>

Com isso, o consumo de hidrogênio será delimitado pelo balanço da difusão do gás ao meio reacional e pela velocidade de adsorção do mesmo à superfície do catalisador. Logo, maiores temperaturas aumentam tanto a difusão quanto a velocidade de reação de hidrogenação, aumentando o consumo de hidrogênio.<sup>34,55</sup>

No entanto, uma desvantagem de temperaturas elevadas é o favorecimento de reações paralelas de isomerização *cis/trans*. Assim, apesar do aumento da temperatura aumentar a velocidade da reação, a quantidade de isômeros também aumenta.<sup>56</sup>

#### 4.6.3 Variação da quantidade de catalisador

Para descobrir a melhor quantidade de catalisador a ser utilizada, variou-se a sua massa para encontrar uma condição em que se utilize menor quantidade de catalisador com alto rendimento de reação. Primeiramente, manteve-se a temperatura da reação constante com uma pressão de 7,5 bar. O término da reação era alcançado quando a pressão de H<sub>2</sub> dentro do reator chegava a zero, ou seja, quando a quantidade de hidrogênio dentro do reator era totalmente consumida. A variação da quantidade de catalisador foi feita em duas temperaturas diferentes, 50 °C e 80 °C.

Primeiramente, a temperatura foi mantida em 50 °C e realizou-se variação da quantidade de catalisador na faixa de 0,00500 mmol a 0,00031 mmol. As condições reacionais destas reações foram: agitação de 700 rpm, massa de biodiesel de 10,3 g, temperatura de 50 °C e pressão inicial de reação de 7,5 bar até atingir uma pressão final de 0 bar (Tabela 10).

Tabela 10 – Condições reacionais variando a quantidade de catalisador a 50°C

Teste	Pd (mmol)	Composição (%)				
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
<b>Biodiesel CENPES</b>		15	3	27	49	6
<b>34</b>	0,00031	10	13	76	1	0
<b>35</b>	0,00062	10	12	76	2	0
<b>36</b>	0,00125	10	13	75	2	0
<b>37</b>	0,00250	11	14	75	1	0
<b>38</b>	0,00500	10	10	79	1	0

Condições: Biodiesel de soja (10,3 g - 35,34 mmol de FAMES); Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,75-76 mg - 0,0003125-0,005 mmol de paládio); 7,5 bar de H<sub>2</sub>; 80 °C; agitação de 700 rpm.

A queda de pressão de cada reação, devido ao consumo de hidrogênio, foi monitorada com um registrador de pressão, obtendo-se as curvas de pressão de H<sub>2</sub> em função do tempo (Figura 24).

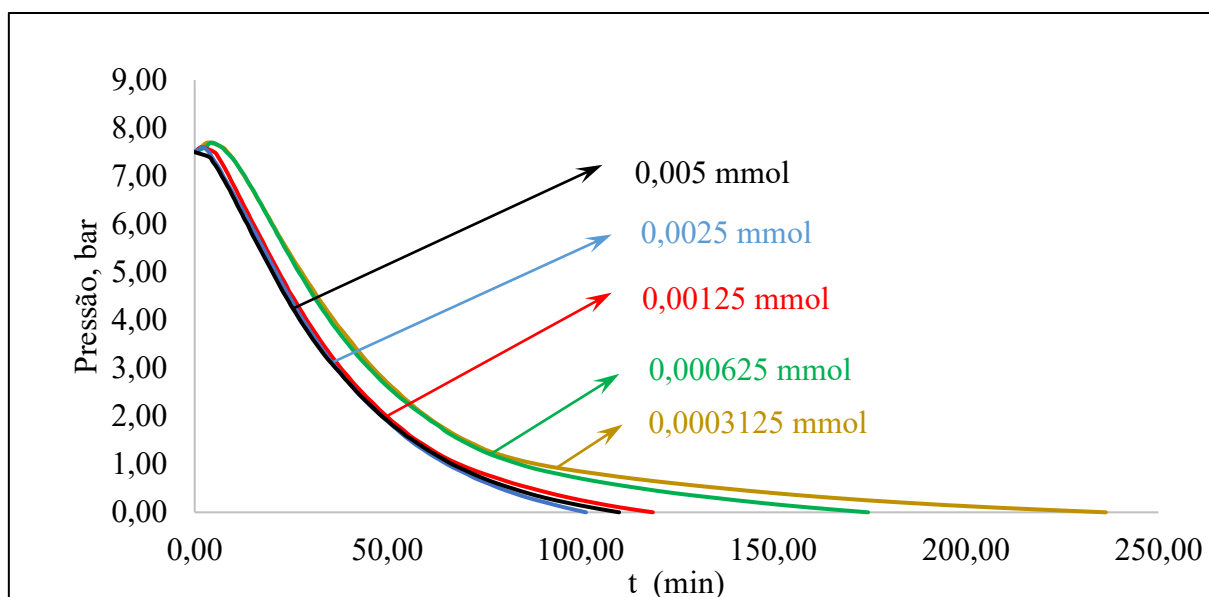


Figura 24 - Curva de pressão de H<sub>2</sub> em função do tempo de reação: testes com várias quantidades de catalisador, T=50°C

Pode-se observar, pela análise da Figura 24, que quando a temperatura de reação é mantida em 50 °C, se a quantidade de catalisador utilizada for maior do que 0,00125 mmol, a velocidade de reação permanece constante. No entanto, para quantidades menores do que 0,00125 a velocidade da reação tende a diminuir de forma proporcional a quantidade de catalisador. Isso está relacionado com um controle químico (velocidade de quimissorção do

hidrogênio ao catalisador de paládio) para quantidade de mols de paládio inferior a 0,00125 mmol e com um controle difusional (velocidade de difusão do hidrogênio ao meio reacional) para quantidade de catalisador maior do que 0,00125 mmol de paládio. Assim, quantidades superiores a 0,00125 mmol faz com que o hidrogênio seja consumido de forma mais rápida do que a quantidade de H<sub>2</sub> fornecido à superfície do catalisador por difusão.<sup>34</sup>

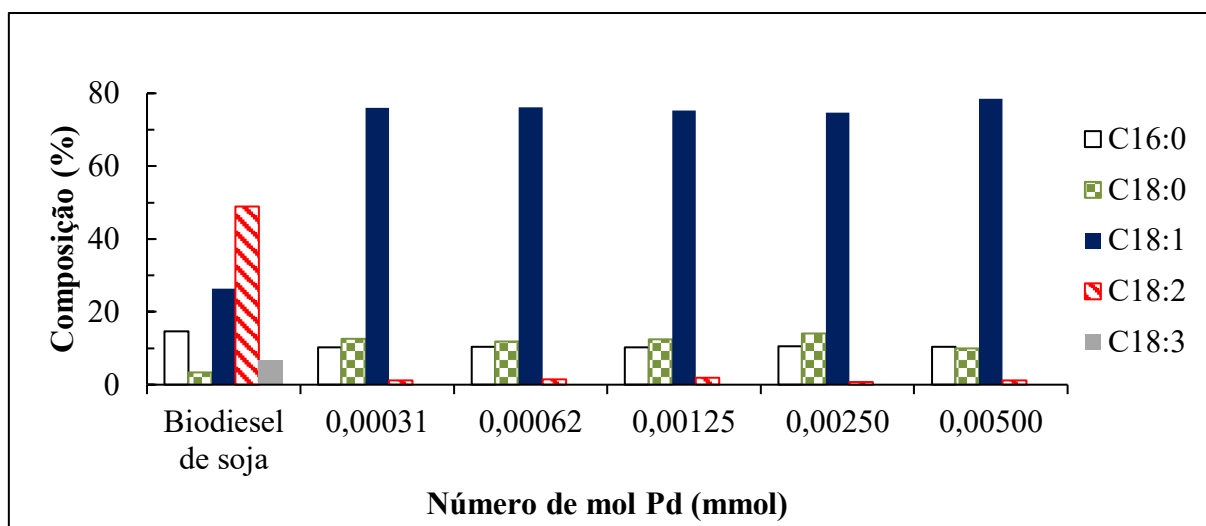


Figura 25 – Composição dos ésteres metílicos presentes no biodiesel em função da quantidade de catalisador utilizado na hidrogenação, T=50°C

Pela Figura 25, pode-se observar que, desconsiderando-se inicialmente a formação de isômeros, a quantidade de catalisador pouco interfere na distribuição dos produtos. Assim, uma baixa quantidade de catalisador, além de apresentar uma boa reatividade, deixa o índice de C18:1 elevado quando a quantidade de hidrogênio adicionado for de 7,5 bar.

Em seguida repetiu-se os testes da variação da quantidade de catalisador, nos mesmos parâmetros, porém aumentando temperatura de reação para 80 °C. As quantidades de catalisador foram variadas de 0,00031 mmol a 0,00500 mmol. Além disso, foi realizado um teste branco, para observar se a reação ocorria sem a presença de catalisador. O fim da reação era alcançado quando a pressão de H<sub>2</sub> atingia zero bar. A Tabela 11 mostra todas as condições das reações que foram realizadas.



Tabela 11 – Condições reacionais variando a quantidade de catalisador a 80°C

Teste	N mols de Pd (mmol)	Composição (%)				
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
<b>Biodiesel CENPES</b>		15	3	27	49	6
<b>Branco</b>	0	13	4	32	46	4,7
<b>39</b>	0,00031	12	13	72	3	0
<b>40</b>	0,00062	12	13	71	4	0
<b>41</b>	0,00125	13	15	69	3	0
<b>42</b>	0,00250	12	13	74	1	0
<b>43</b>	0,00500	13	17	68	2	0

Condições: Biodiesel de soja (10,3 g - 35,34 mmol de FAMES); Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,75-76 mg - 0,0003125- 0,005 mmol de paládio); 7,5 bar de H<sub>2</sub>; 80 °C; agitação de 700 rpm.

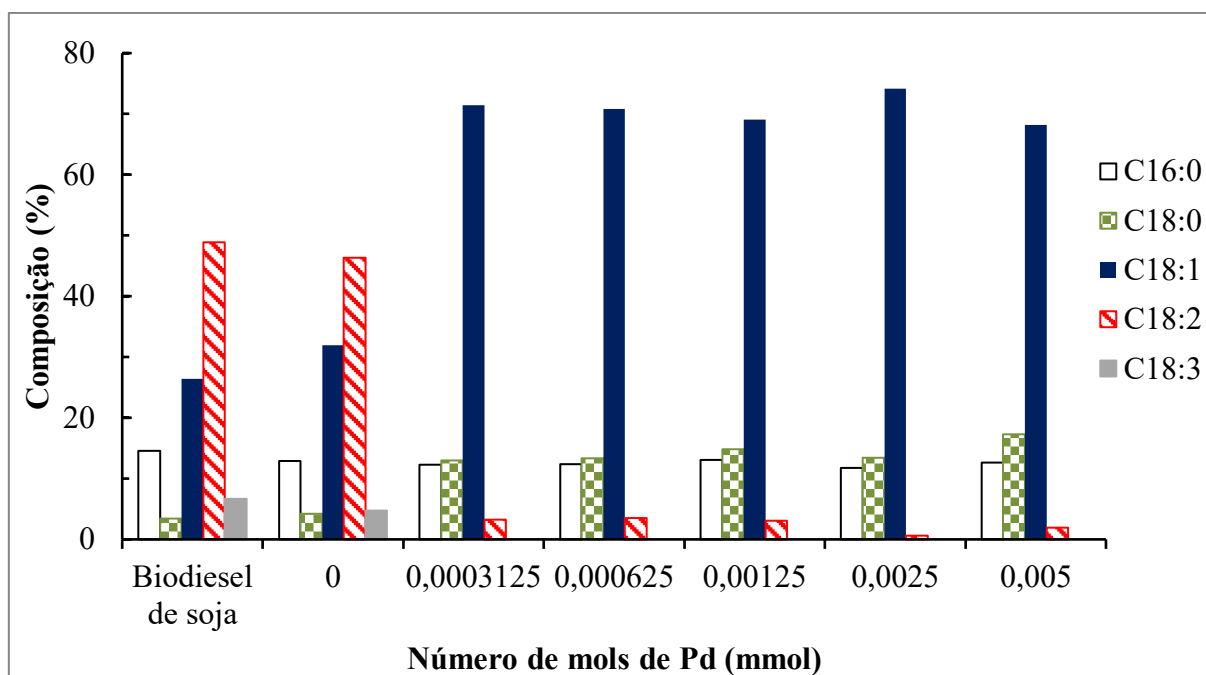


Figura 26 – Composição do biodiesel de soja em função da quantidade de catalisador, mantendo a pressão em 7,5 bar, T = 80°C

Percebe-se que a quantidade de catalisador não altera de forma significativa a distribuição dos produtos. Ou seja, mesmo quando foi colocado uma massa 16 vezes menor de catalisador, a composição do meio reacional após a reação fica similar em todas as reações. Além disso, pode-se constatar pela análise do branco que a reação de hidrogenação não se procede de forma significativa na ausência de catalisador. (Figura 26).

A variação da pressão em função do tempo também foi monitorada com a utilização de um registrador de pressão (Figura 27). Pode-se observar que a velocidade de reação não se

alterou quando a massa de catalisador foi variada. Isso pode ser justificado pois nesta temperatura mais elevada (80 °C) a velocidade de hidrogenação na superfície do catalisador aumenta, deixando a velocidade observada pelo consumo de hidrogênio limitada à própria velocidade de transferência de hidrogênio pelo meio líquido. Assim, a velocidade observada é limitada pela transferência de massa e não é influenciada pela quantidade de catalisador. Logo, mesmo diminuindo a quantidade de paládio, sempre houve um excesso de paládio em relação ao hidrogênio dissolvido. Neste caso, a dissolução do hidrogênio foi um fator que limitou a velocidade de reação em relação a difusão.<sup>34,53,55</sup>

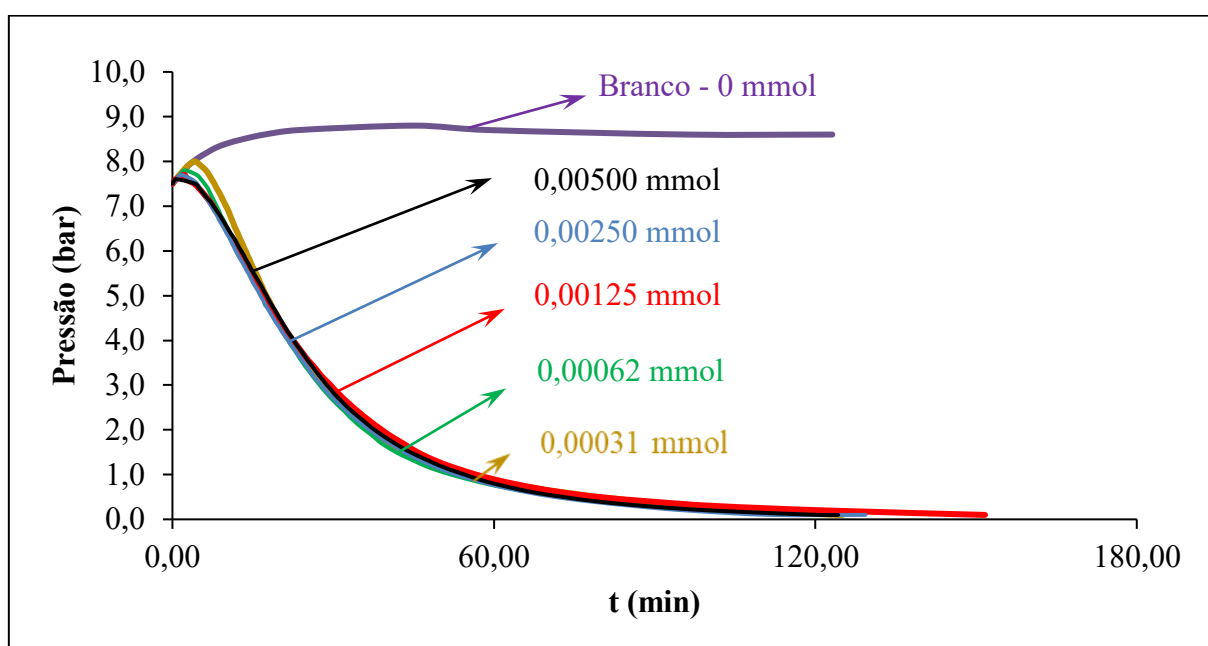


Figura 27- Curva de pressão de H<sub>2</sub> em função do tempo de reação: testes com várias quantidades de catalisador, T=80°C

Após coletar o tempo de cada reação, foi possível construir dois gráficos. O primeiro deles mostra o tempo de reação em função da massa de catalisador quando a temperatura foi mantida a 50 °C, e o segundo gráfico relaciona o tempo de reação em função da massa de catalisador para reações mantidas a 80 °C (Figura 28). Pode-se observar que mantendo todas condições reacionais iguais, reações que ocorrem em baixas temperaturas (50 °C) apresentam dois perfis dependendo da quantidade de catalisador. No caso, quando a quantidade de catalisador é inferior 0,00125 mmol, a quantidade de catalisador interfere na velocidade de reação. Ou seja, quanto menor a quantidade de catalisador, menor será a velocidade de reação. Isso acontece pois o que determina a velocidade de reação até este ponto é a taxa de quimissorção de hidrogênio (fenômeno químico). Quantidades acima de 0,00125 mmol não

interferem na velocidade de reação. A justificativa é que a velocidade de reação passa a ser limitada pela velocidade difusional do hidrogênio no substrato, que sempre é menor do que a velocidade de reação de hidrogenação.<sup>34</sup>

Quando a temperatura foi elevada a 80 °C, a velocidade de reação ficou constante para todas quantidades de catalisador utilizadas (0,00031 mmol de Pd até 0,00500 mmol de Pd). Em outras palavras, a partir de 0,00031 mmol de Pd a velocidade de reação apresentou a mesma velocidade. Isso é explicado visto que em temperaturas mais elevadas a velocidade é limitada pela taxa de difusão do hidrogênio, visto que o processo químico é rápido.<sup>34,53</sup>

Assim, constata-se que o aumento da temperatura eleva mais a velocidade de quimissorção do hidrogênio ao catalisador do que a velocidade de difusão do mesmo ao substrato. Em temperaturas de 80 °C a velocidade de quimissorção é muito maior do que a velocidade de difusão. Já a 50 °C, há uma queda na diferença da velocidade de quimissorção para a velocidade de difusão.<sup>34,35,55</sup>

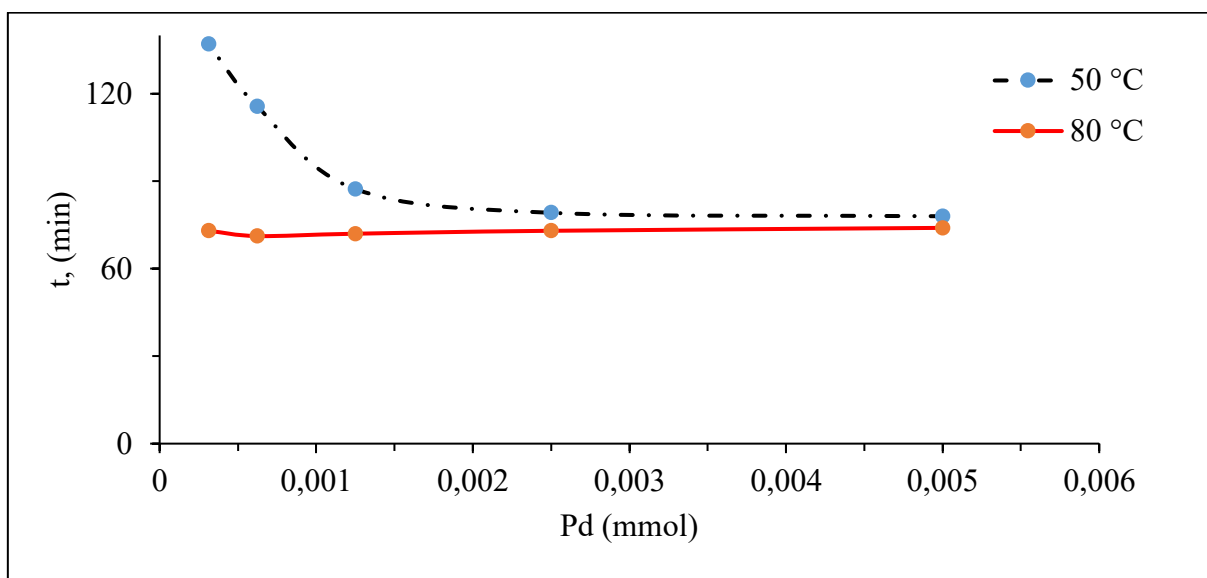


Figura 28 – Tempo em função do número de mols de paládio utilizado em cada reação, Temperatura de 50°C e 80°C

#### 4.6.4 Reuso do catalisador de paládio

Foram realizadas reações de reuso com catalisador de paládio em alumina. Todas as reações de reuso foram realizadas a 80 °C, com pressão de reação de 7,5 bar e agitação de 700 rpm. A massa de biodiesel foi de 10,3 g e a quantidade de catalisador utilizada foi de 76,10 mg (0,005 mmol de Pd). A cada reuso, o catalisador foi separado do meio reacional via

centrifugação. O meio sobrenadante (biodiesel) foi pipetado e transferido para outro recipiente e a fase decantada (catalisador) foi reutilizada nas reações subsequentes.

A Tabela 12 mostra a distribuição de produtos da reação inicial, do primeiro, sexto e nono reuso. Pode-se observar que a distribuição dos produtos da hidrogenação foi semelhante em todas as reações. Isso é uma evidência de que o catalisador se manteve com a atividade semelhante em todas as reações (Figura 29).

Tabela 12 – Condições reacionais para as reações de hidrogenação com reuso de Pd

Teste	Número do reuso	Composição (%)				
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
<b>Biodiesel CENPES</b>		15	3	27	49	6
<b>44</b>	0	12	12	74	2	0
<b>45</b>	1	11	17	70	2	0
<b>46</b>	6	11	17	71	1	0
<b>47</b>	9	12	14	73	1	0

Condições: Biodiesel de soja (10,3 g - 35,34 mmol de FAMES); Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (76 mg - 0,005 mmol de paládio); 7,5 bar de H<sub>2</sub>; 80 °C; agitação de 700 rpm.

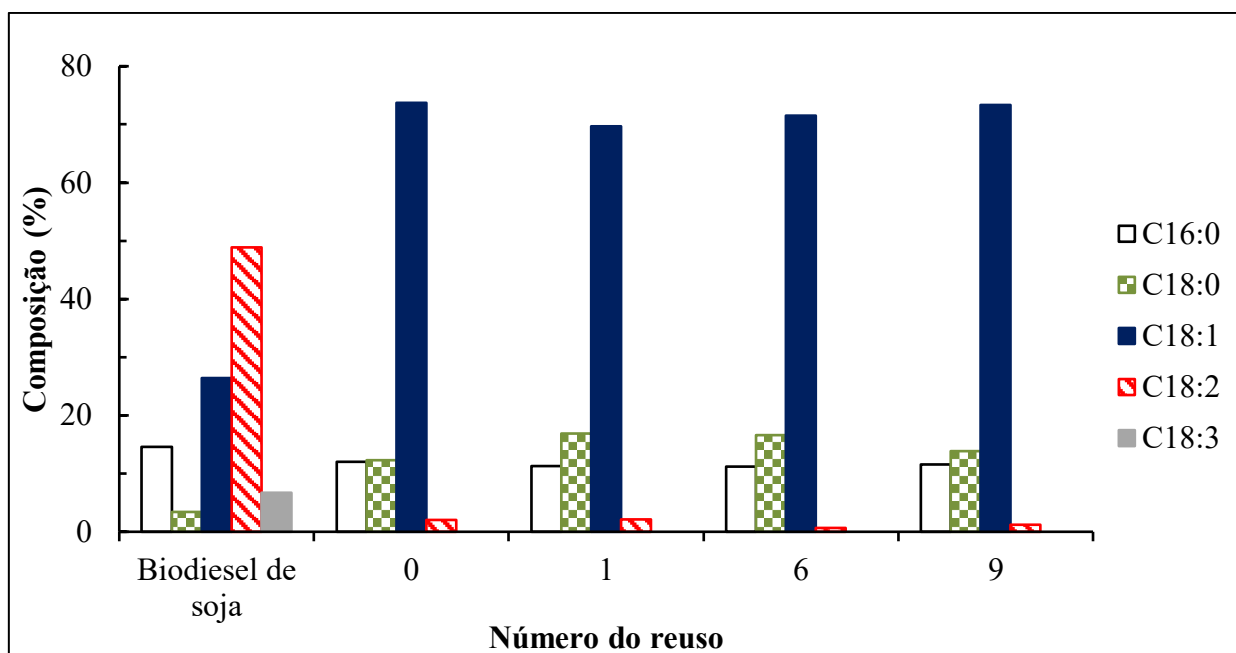


Figura 29 – Composição em função do número de reuso

Pode-se observar que até o nono reuso não houve perda considerável da atividade do catalisador de paládio em alumina. Isso pode ser observado pelo estudo da cinética de cada reação de reuso. Pelos gráficos da Figura 30, pode-se observar que a velocidade de reação de

todos os reusos foram semelhantes. Além disso, através de uma análise quantitativa, pode-se constatar que a distribuição do produto de cada reação foi similar (Figura 29). Esse fato mostra que o catalisador não sofreu fenômenos que desativam o catalisador como envenenamento; deposição de espécies que bloqueiam acesso dos reagentes; redução de área específica por sinterização; perda de espécies ativas e perda de cristalinidade, porosidade.<sup>57</sup>

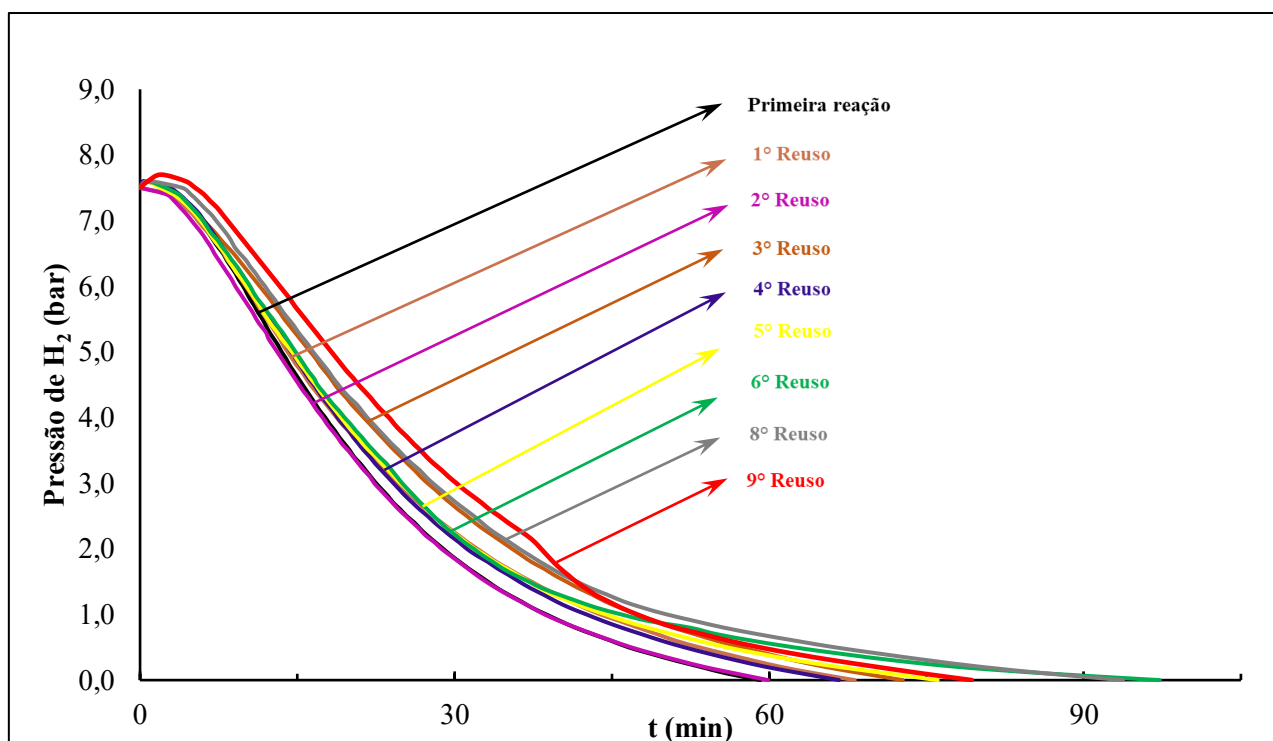


Figura 30 – Pressão de H<sub>2</sub> em função do tempo de reação, para as reações com reusos de catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.7 Determinação da ocorrência de migração/isomerização

A hidrogenação parcial e seletiva dos ésteres poli-insaturados (linoleato de metila e linolenato de metila) presentes no FAME de soja traz um desafio analítico para determinar qual das ligações C=C foi hidrogenada. Por exemplo, para o linoleato de metila, a hidrogenação parcial pode manter a ligação dupla C=C nos carbonos C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> ou C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>, se nenhuma migração de ligações C=C ocorrer. Idealmente, uma condição de hidrogenação parcial além de ser seletiva para produzir ésteres monoinsaturados, também deveria distinguir as ligações duplas C=C nas diferentes posições na cadeia carbônica do éster de ácido graxo e resultar em um único produto com a configuração inalterada da ligação dupla C=C remanescente (*cis*). Dessa forma, manter a ligação dupla C=C da posição C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> é preferível, pois resultaria no maior teor de

oleato de metila presente no FAME (Figura 31), promovendo uma melhor estabilidade oxidativa ao biodiesel sem prejudicar as propriedades de fluxo a frio.

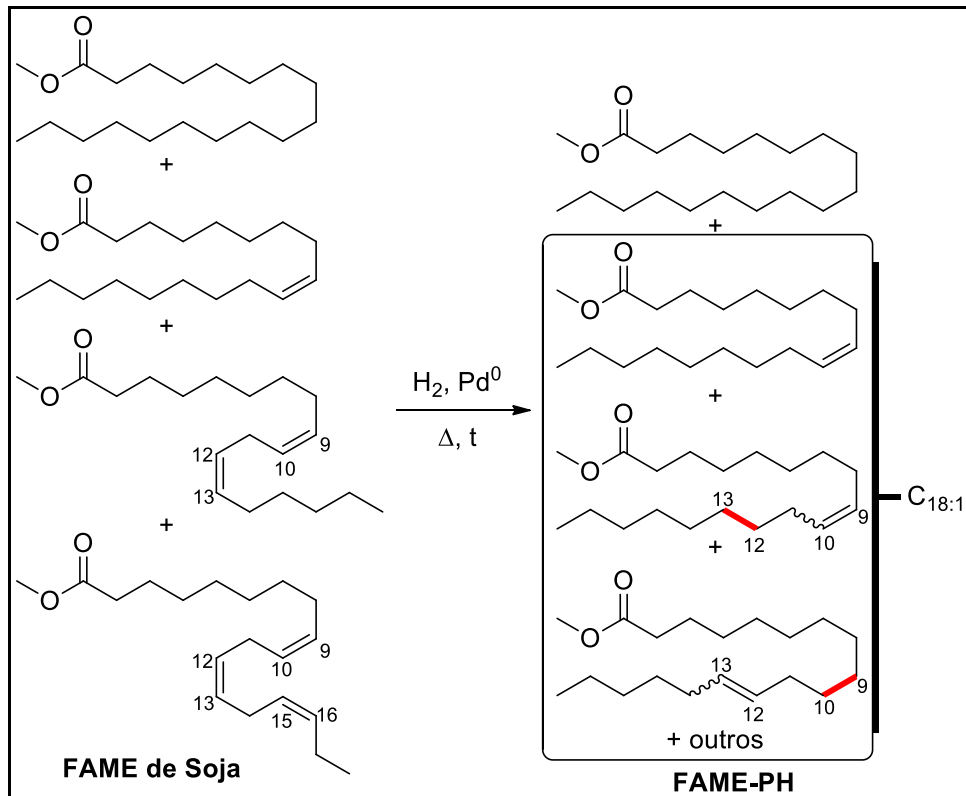


Figura 31 – Principais produtos da hidrogenação parcial do biodiesel de soja (FAME-PH = FAME de Soja Parcialmente Hidrogenado)

Determinar de maneira precisa qual dupla C=C permaneceu insaturada após o término da reação é, portanto, um desafio analítico com poucas chances de ser realizado diretamente. Por exemplo, a análise por CG ou CG-EM não fornece dados suficientemente confiáveis sobre a posição da ligação dupla C=C. Algum método de derivatização da ligação dupla C=C faz-se então necessário.<sup>58</sup>

Além disso, a hidrogenação parcial dos componentes poli-insaturados presentes no FAME do óleo de soja pode resultar em uma mistura complexa de produtos monoinsaturados se houver excessiva migração e isomerização *cis/trans* da ligação dupla C=C. Essa mistura de isômeros é difícil de ser separada por cromatografia a gás utilizando colunas tradicionalmente usadas para separação dos ésteres metílicos presentes em FAMES. Por exemplo, a análise dos FAME-PH (FAME de soja parcialmente hidrogenado) utilizando a coluna Carbowax (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme), resultou em cromatogramas semelhantes aos mostrados na Figura 32-b.

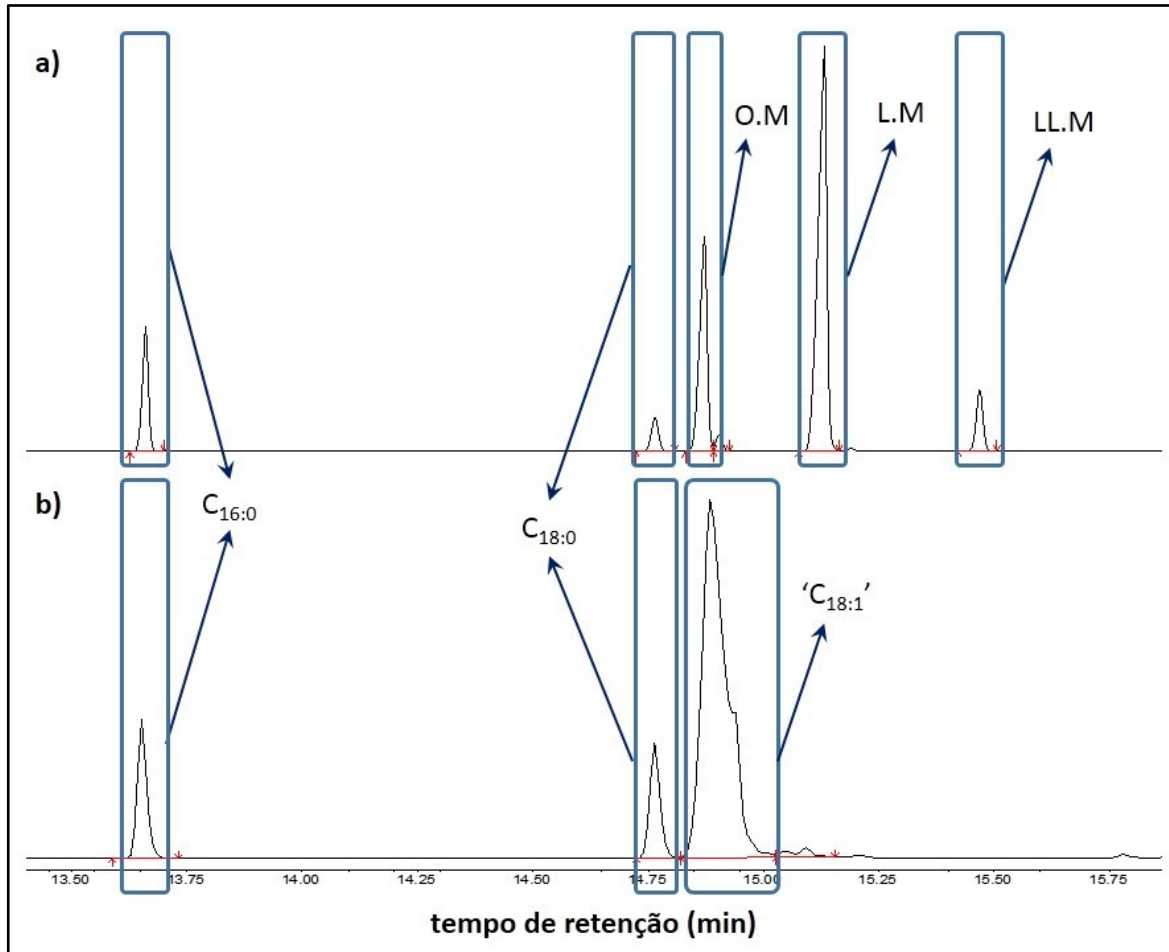


Figura 32 – Cromatogramas típicos do (a) FAME de óleo de soja e do (b) FAME parcialmente hidrogenado (FAME-PH), analisados em cromatógrafo a gás equipado com coluna Carbowax

Os FAME-PH também foram analisados em um cromatógrafo a gás equipado com uma coluna Restek RT-2560 (100 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,20  $\mu\text{m}$  de espessura de filme) (Figura 33). Comparando-se os cromatogramas das Figura 32 e 33, observa-se uma melhor separação dos ésteres monoinsaturados usando a coluna Restek RT-2560 (Figura 33), uma consequência principalmente do maior comprimento desta coluna. Entretanto, mesmo nesta coluna a separação dos ésteres monoinsaturados não é eficiente para algumas amostras, conforme evidenciado pelos cromatogramas **a** e **b** (Figura 33). O que se pode afirmar, sem dúvida, é a presença de um número maior de isômeros na amostra do cromatograma **a**, em comparação à amostra do segundo cromatograma **b**. Entretanto, a identificação dos componentes da mistura de produtos e a identificação da posição da ligação dupla  $\text{C}=\text{C}$  não é possível de ser realizada.

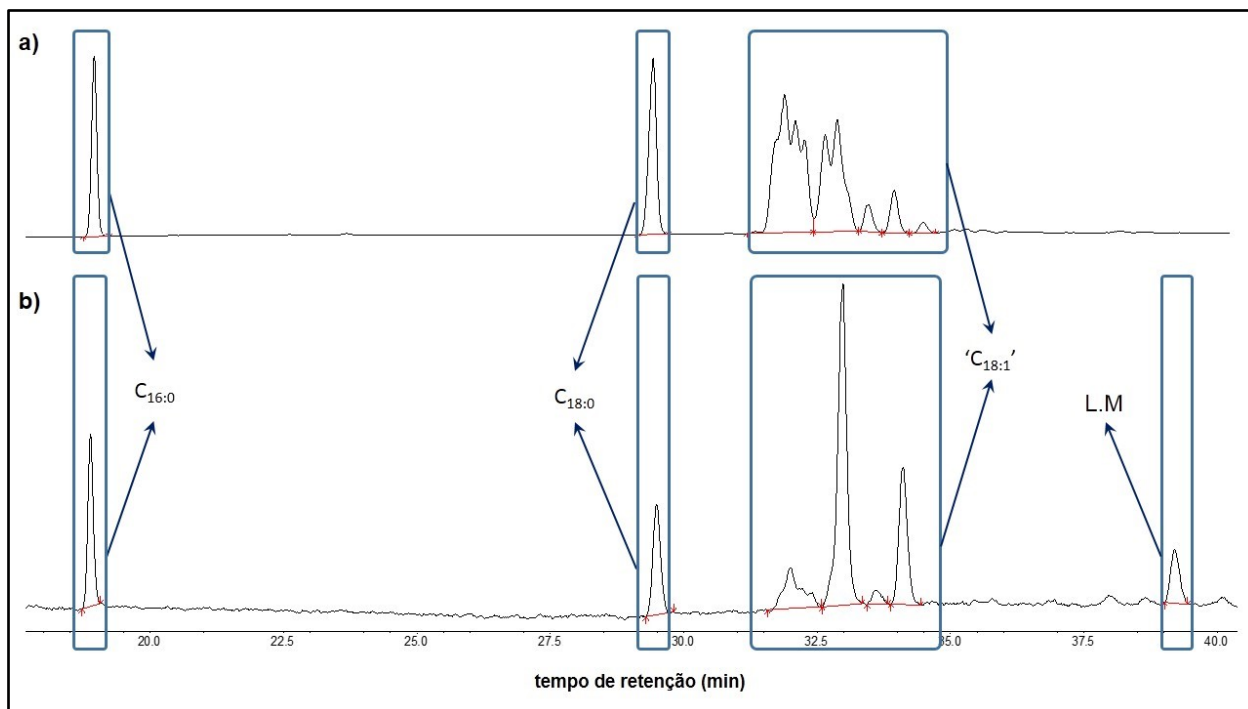


Figura 33 - Cromatogramas típicos dos produtos da hidrogenação parcial dos FAMES do óleo de soja em diferentes condições (FAME de soja (22,0 mL - 15 mmol de C18:1, 33 mmol de C18:2, e 4 mmol de C18:3), 0,7% m/m Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,005 mmol de Pd) 700 rpm). Amostras injetadas em cromatógrafo a gás equipado com uma coluna Restek RT-2560 de 100 m, 0,25 mm diâmetro interno e 0,20 µm espessura de filme. a) 15 bar de H<sub>2</sub> e 80°C; b) 80 bar de H<sub>2</sub> e 20 °C.

A reação de metátese de olefinas como ferramenta para determinar a posição de ligações duplas C-C é uma estratégia eficaz que permite a determinação precisa de uma ligação dupla C-C em uma molécula a partir de análise dos compostos derivatizados por CG-EM. Esta estratégia foi explorada recentemente por Kim *et al.* para determinar a posição da ligação C=C em olefinas de cadeia longa.<sup>58-60</sup>

Uma metodologia semelhante foi utilizada para identificar a posição da ligação dupla C=C remanescente no FAME-PH e para avaliar a ocorrência de migração da ligação dupla C=C durante as reações de hidrogenação parcial.<sup>58</sup> A partir da análise dos produtos da reação de hidrogenação por CG-EM é possível identificar os vários produtos formados como consequência da possível isomerização ocorrida (Figura 34). Para maior clareza, foram considerados apenas os ésteres metílicos com C=C terminal (produtos de etenólise) para identificar a ocorrência de migração da ligação C=C e para determinar a posição da ligação dupla C=C remanescente. A presença de somente 9-decenoato de metila (C<sub>10</sub>, m/z = 184) como produto de metátese cruzada evidenciaria que apenas a ligação dupla C=C na posição C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> da cadeia do linoleato de metila foi hidrogenada, mantendo a ligação dupla nos carbonos C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>. Por outro lado, a presença de 12-tridecenoato de metila (C<sub>13</sub>) indica que a ligação dupla



nos carbonos C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> foi hidrogenada, mantendo a ligação dupla nos carbonos C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> inalterada. (Figura 34). A presença de outros compostos homólogos comprova a ocorrência de migração da ligação C=C. Vale ressaltar que o complexo de rutênio utilizado como pré-catalisador na reação de etenólise é reportado na literatura por não promover a isomerização/migração de olefinas. Portanto, qualquer evidência de migração de ligações C=C implica que esta reação paralela tenha ocorrido durante o processo de hidrogenação.<sup>58</sup>

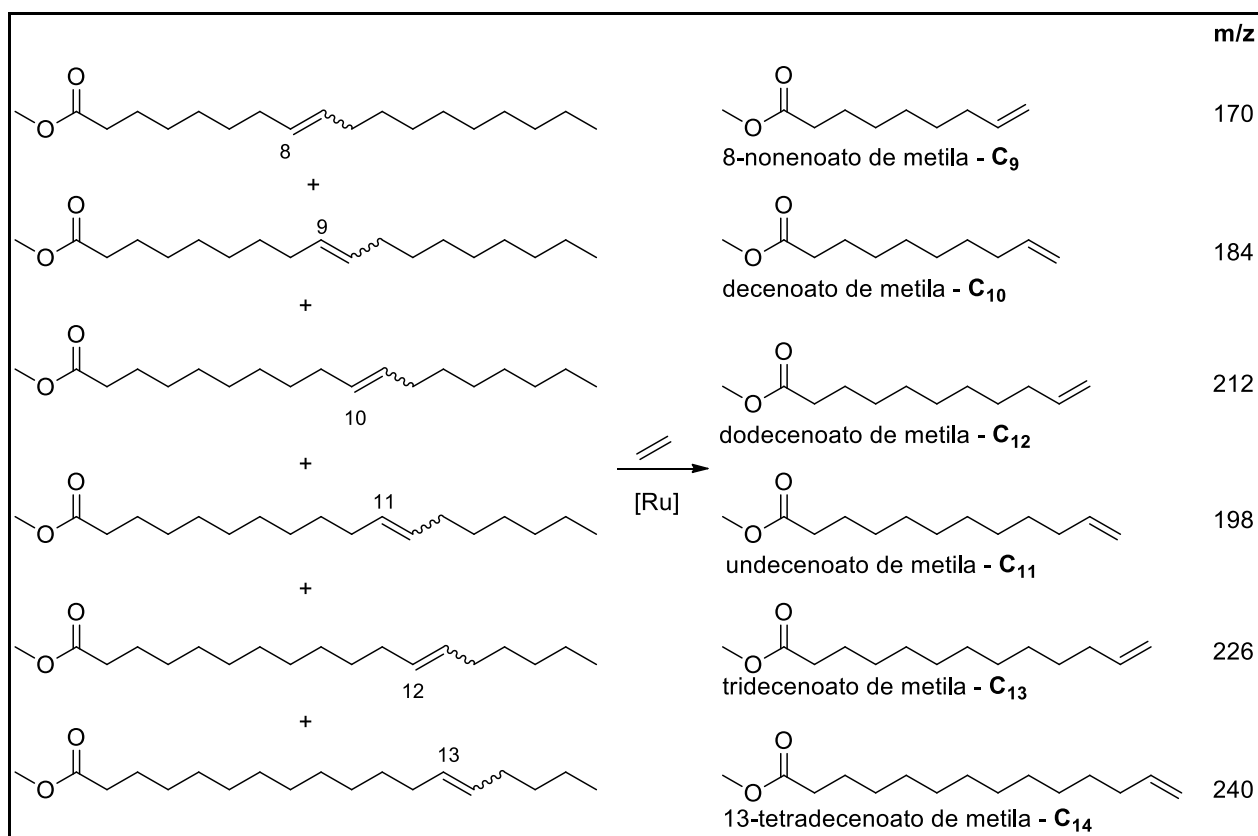


Figura 34 – Reação de etenólise do FAME-PH como estratégia para verificar a seletividade de posição na hidrogenação dos componentes poli-insaturados do biodiesel de soja

#### 4.7.1 Otimização das condições reacionais para minimização da isomerização utilizando a técnica de derivatização por metátese

Foi realizada reação de hidrogenação com os catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C e Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas seguintes condições: FAME de soja (22,0 mL.), 0,005 mmol de Pd, 700 rpm, 15 bar e 80 °C. Todos os FAME-PH sintetizados foram testados na reação de etenólise para avaliação da ocorrência de isomerização. (Tabela 13, Testes 48-50)

Pode-se observar pela etenólise realizada com os testes 48 a 50 (Tabela 13) que o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apesar de apresentar uma melhor seletividade para hidrogenar C<sub>18</sub>:3

e C18:2 a C18:1, foi o catalisador que mais apresentou a ocorrência de reações de isomerização por posição e geométrica. Pela tabela 13, observa-se que a quantidade de isômeros *trans* formado, utilizando o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é de 40% (Tabela 13, Teste 50) contra 20% utilizando o catalisador de Pd/C (Tabela 13, Teste 48). Além disso, pela etenólise feita com o FAME-PH utilizando esses três catalisadores, observa-se que a hidrogenação utilizando o Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultou em baixa quantidade de C18:1 com insaturação na posição 9 (cerca de 32%) e alta quantidade de C18:1 com insaturação nas posições 10 e 11 (cerca de 16 e 14%, respectivamente) (Tabela 13, Testes 50), observados pelos resultados da etenólise. Além disso, observou a presença de C18:1 com insaturações nos carbonos 8 e 13 (C<sub>9</sub> = 8% e C<sub>14</sub> = 7%), também evidenciados pela reação de etenólise. Já os catalisadores de Pd/C e Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram baixa ocorrência de isomerização geométrica e de posição. Pela Tabela 13, observa-se que a quantidade de isômeros *trans*-C18:1 formado foi de aproximadamente 20% (Tabela 13, Testes 48 e 49). Isso evidencia que esses catalisadores são menos propensos à ocorrência de reações de isomerização *cis/trans* apesar de serem menos seletivos em relação a quantidade de duplas hidrogenadas. Além disso, esses catalisadores mostraram baixas quantidades de isômeros de posições (Tabela 13, Testes 48 e 49).

Observa-se que nas mesmas condições de hidrogenação (15 bar de H<sub>2</sub> e 80 °C), o catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulta na maior quantidade de produtos de migração da ligação dupla C=C em comparação aos catalisadores Pd/C e Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabela 13 - Testes 50, 48 e 49, respectivamente). Apesar de ser o catalisador que mais promove esta reação indesejada, o catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é também aquele que apresenta os melhores resultados de hidrogenação, o que justifica uma otimização de condições para minimizar a isomerização. O catalisador Pd/C resulta em conversão incompleta do C18:2 e a formação de maiores quantidades do éster saturado estearato de metila (C18:0). O catalisador Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resulta em conversão comparável ao catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém necessita de um período de indução em temperatura ou pressão de H<sub>2</sub> altas.

Para minimizar a isomerização foi realizado uma otimização das condições reacionais variando a temperatura e a pressão utilizando o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabela 13, Teste 50 até Teste 53).

Segundo análise feita por cromatografia a gás, a queda de temperatura de 80°C para 20°C reduziu a quantidade de isômeros *trans*-C18:1 de 40% para 18% e aumentou a quantidade de isômeros *cis*-C18:1 de 25% para 42% (Tabela 13, Teste 53 versus Teste 50). Conforme mencionado anteriormente, a velocidade da reação de hidrogenação nas condições investigadas

é limitada por efeitos difusionais. A maior migração das ligações duplas C=C pelo catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode então estar associada a maior atividade deste catalisador conjuntamente a uma baixa taxa de adsorção de H<sub>2</sub> ao catalisador. A diminuição da temperatura de reação de 80 até 20 °C (Tabela 13 - Testes 50-53) resultou na menor migração da ligação dupla C=C conforme evidenciado pela distribuição de produtos na reação de etenólise, desfavorecendo as reações de isomerização de posição e geométrica. Além disso, pela etenólise realizada com essas reações, ficou evidenciado uma queda na taxa da reação por isomerização de posição. Assim, ao diminuir a temperatura de reação a quantidade de isômero de posição, analisada pela derivatização por etenólise, diminuiu de 45% para 9%, apresentados pela soma de C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> e C<sub>14</sub> (Tabela 13, Teste 53 versus 50).

Esse efeito do aumento do número de isômeros com a temperatura durante a hidrogenação ocorre por causa de dois fatores. Primeiramente, porque durante a hidrogenação, a etapa de migração do hidreto ligado ao metal para o carbono β é reversível. Com isso podem ocorrer dois tipos de isomerizações, a de posição ou a geométrica, que possuem o mesmo mecanismo. Essas isomerizações ocorrem devido a eliminação do hidrogênio ligado ao carbono β. Caso a eliminação ocorra com o mesmo carbono que recebeu o hidreto adsorvido ao metal, porém com conformação *trans*, será presenciado uma isomerização *cis/trans*. No entanto, se a eliminação acontecer com o outro carbono adjacente ao carbono α, ocorrerá uma isomerização de posição (migração da dupla) (Figura 35).<sup>38</sup>

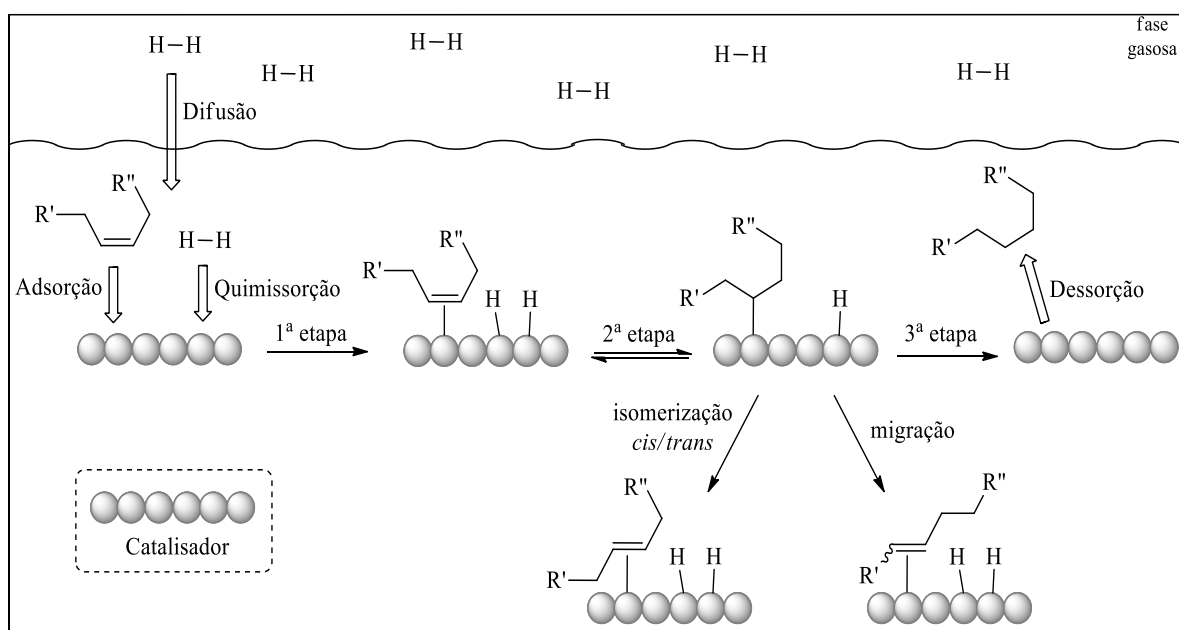


Figura 35 – Processo de difusão seguido pelas etapas do mecanismo da hidrogenação e possíveis ocorrências de isomerização

O segundo fator que intensifica a isomerização com o aumento da temperatura é a elevada energia de ativação das reações de isomerizações (eliminação  $\beta$ ) em comparação à energia de ativação da terceira etapa da reação de hidrogenação (eliminação reductiva). Com isso, elevadas temperaturas fazem com que a energia média das moléculas seja igual ou maior do que a energia de ativação da reação de isomerização. Logo, mais isômeros serão formados.<sup>38</sup>

Outro fator analisado foi a pressão de reação. Na melhor condição (15 bar de  $H_2$  e 20 °C), foram obtidos apenas 3 e 4% dos produtos  $C_{11}$  e  $C_{12}$ , respectivamente, e 1% para cada um dos produtos  $C_9$  e  $C_{14}$ . Estes produtos servem como ‘sondas’ para indicar a presença da ligação dupla nos carbonos  $C_8-C_9$  ( $C_9$ ),  $C_{10}-C_{11}$  ( $C_{11}$ ),  $C_{11}-C_{12}$  ( $C_{12}$ ) e  $C_{13}-C_{14}$  ( $C_{14}$ ) respectivamente, nos produtos da reação de hidrogenação (Tabela 13, Teste 53). Ou seja, a presença destes compostos como produtos nas respectivas reações de etenólise comprova a ocorrência de migração da ligação dupla  $C=C$ .<sup>34,53</sup>

O aumento da pressão de  $H_2$  de 15 para 80 bar (nestas condições, a reação foi interrompida após serem consumidos 16 bar de  $H_2$ ) resultou na diminuição da quantidade dos produtos  $C_9$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{14}$  (4% no total) (Tabela 13 - reações 54 e 55). Particularmente interessante, foi o aumento na formação do produto  $C_{10}$  para 67% (sonda para a presença de oleato de metila e elaidato de metila) quando a reação de hidrogenação foi realizada à 20 °C e 80 bar de  $H_2$ .

Pressões mais elevadas desfavorecem a ocorrência de isomerização de posição e geométrica. Assim, quando a reação de hidrogenação foi conduzida a 80 bar, a quantidade de isômeros *trans* passou de 18% para 10% (Tabela 15, Teste 54 e 55). Além disso, a quantidade de isômeros de posição reduziu de 9% para 4%.

O aumento da pressão desfavorece a ocorrência das reações de isomerizações porque quanto maior a pressão, maior será a taxa de difusão do hidrogênio no substrato. Assim, quanto maior a quantidade de hidrogênio difundido ao substrato, a quantidade de hidretos quimissorvidos ao catalisador também aumenta, desfavorecendo assim a eliminação  $\beta$  uma vez que o catalisador já estará saturado com hidretos quimissorvidos.

Durante a hidrogenação, se não houver migração da ligação  $C=C$ , todo o oleato de metila deve permanecer inalterado (desconsiderando isomerização *cis/trans*), mantendo a ligação dupla  $C=C$  na posição  $C_9-C_{10}$ . Para o linoleato de metila, se não houver migração de nenhuma das ligações  $C=C$  e se não houver preferência de hidrogenação para nenhuma das duas ligações duplas  $C=C$ , o  $C_{18:2}$  irá contribuir com 32% para aumentar a composição dos ésteres monoinsaturados contendo a insaturação nos carbonos  $C_9-C_{10}$ , e aumentar a composição

dos ésteres monoinsaturados contendo a insaturação nos carbonos C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> também em 32%. De maneira análoga, o C18:3 irá aumentar a composição dos ésteres monoinsaturados contendo a insaturação nos carbonos C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> e C<sub>15</sub>-C<sub>16</sub> em 2, 2 e 2%, respectivamente. Desta forma, não havendo nenhuma migração da ligação C=C e não havendo nenhuma preferência do catalisador de hidrogenação em relação a posição da dupla a ser hidrogenada, a quantidade máxima de éster metílico contendo a dupla na posição C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> é de 63%, na posição C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> de 34% e na posição C<sub>15</sub>-C<sub>16</sub> de 2%. Composição de produtos similar foi obtida quando a hidrogenação foi realizada com o catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pressão de H<sub>2</sub> de 80 bar e temperatura de 30 °C (Tabela 13 - Teste 55), mostrando ser a melhor condição obtida.

Assim, após toda análise efetuada, observou-se que o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é viável para realizar as reações de hidrogenação seletiva sem aumentar a quantidade de C18:0. Além disso, em altas pressões e baixas temperaturas evitou quase que completamente as reações de isomerização. Com isso, obteve-se um biodiesel com menor grau de insaturação e baixa quantidades de isômeros *trans* e isômeros de posição. Logo, obteve-se um provável biodiesel com alta estabilidade oxidativa.

Tabela 13 – Análise cromatográfica e etenólise de FAMES de soja parcialmente hidrogenados em diferentes condições

Teste	Hidrogenação <sup>a</sup>											Etenólise <sup>b</sup>						
	Cat.	P (bar)	T (°C)	Tempo de retenção (min)								Conv. <sup>c</sup> (%)	Distribuição de produtos <sup>d</sup> (%)					
				18,6 C <sub>16:0</sub>	29,1 C <sub>18:0</sub>	31,5 <i>t</i> -C <sub>18:1</sub>	32,6 <i>c</i> -C <sub>18:1</sub>	33,2 -	33,7 -	34,2 -	38,6 C <sub>18:2</sub>		C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>
	FAME de soja			14	6	0	23	0	0	0	51							
48	Pd/C	15	80	13	22	20	31	3	8	0	3	41	2	62	5	6	23	2
49	Pd-Ag/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	80	13	11	21	39	2	14	0	0	48	1	55	3	5	34	1
50	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	80	12	16	40	25	3	4	1	0	35	8	32	16	14	23	7
51	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	50	---	---	---	---	---	---	---	---	45	2	55	6	8	27	2
52	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	30	12	11	17	42	2	15	0	1	49	1	57	3	5	34	1
53	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	20	12	11	18	42	2	15	0	0	47	1	56	3	4	35	1
54 <sup>e</sup>	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	20	13	12	10	41	2	16	0	7	47	0	67	1	3	29	0
55 <sup>e</sup>	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	30	13	12	9	45	1	19	2	0	51	0	62	1	3	33	0

**Condições:** <sup>a</sup> Hidrogenação do FAME de soja = FAME de soja (22,0 mL.), 0,005 mmol de Pd, 700 rpm. <sup>b</sup> Etenólise: e FAME de soja parcialmente hidrogenado (10 mL), G-I (10,0 mg), tolueno (4,5 mL), eteno (4,0 bar), 50 °C, 4h, 500 rpm. <sup>c</sup> Conversão, calculada por cromatografia a gás usando a área do palmitato de metila como padrão interno. <sup>d</sup> Considerando apenas os produtos contendo uma função éster. <sup>e</sup> Pressão inicial de 80 bar e a reação foi interrompida após o consumo de 16 bar de H<sub>2</sub>.

## 5 CONCLUSÃO

A reação de hidrogenação parcial e seletiva foi realizada sob catálise heterogênea, utilizando como catalisador o paládio em três composições diferentes: Paládio suportado em carvão (Pd/C), paládio dopado com prata e suportado em alumina (Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e paládio suportado em alumina (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Assim, foi feito um estudo para determinar qual dos três catalisadores de paládio apresenta uma maior seletividade para hidrogenar os ésteres metílicos poli-insaturados a monoinsaturados sem formar ésteres metílicos saturados. Para isso realizou-se alguns testes como variação de pressão e de temperatura com os três catalisadores para descobrir qual deles é mais seletivo na hidrogenação. Após, foi feita uma otimização nas condições reacionais com o catalisador mais seletivo para hidrogenar uma quantidade de 35,34 mmol de FAMES. Assim, as seguintes condições reacionais foram variadas: pressão, temperatura, e massa de catalisador. Além disso, fez-se também o reuso deste catalisador para determinar sua eficiência. Por fim, foi feito outro estudo para identificar qual dos três catalisadores evita mais a ocorrência de reações paralelas de isomerização e qual a condição reacional para que haja menor quantidade de isômeros após a hidrogenação. Para esse estudo utilizou-se o método da derivatização por etenólise para identificar a quantidade de isômeros de posição formada e o método de cromatografia a gás com uma coluna de 100 m para descobrir a quantidade de isômeros *trans* formada. Assim, algumas respostas foram obtidas.

De todos os catalisadores testados, o catalisador de paládio em alumina (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi o que apresentou maior seletividade, em relação a quantidade de insaturações, para hidrogenar os ésteres metílicos poli-insaturados a ésteres metílicos monoinsaturados. Foi obtido uma quantidade de 80% de C18:1 de forma a aumentar em apenas 4% a quantidade de C18:0. Uma das explicações para essa seletividade está na melhor interação que os ésteres poli-insaturados realizam com o catalisador, sendo, assim, hidrogenados de forma mais rápida do que os ésteres metílicos monoinsaturados.

Além disso, observou-se que a seletividade, em relação a quantidade de duplas, para o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser delimitada por quantidade estequiométrica de hidrogênio. Assim, colocando uma quantidade de hidrogênio de 7,5 bar (quantidade de H<sub>2</sub> necessário para hidrogenar todo C18:3 e C18:2, presentes em 35,34 mmol de FAMES, a C18:1 sem formar C18:0), nem a temperatura, nem a massa de catalisador e nem o catalisador reutilizado afetaram a seletividade deste catalisador durante a reação. No entanto a temperatura de reação afetou na velocidade de reação (quanto maior temperatura, maior a velocidade de reação), a massa de

catalisador também interferiu na velocidade de reação, quando a hidrogenação acontecia em baixas temperaturas devido a fatores difusionais do hidrogênio ao substrato. Foi constatado também que o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> continua sua reatividade e seletividade mesmo após 9 reusos. Isso mostra a vantagem da utilização dos catalisadores heterogêneos, que, além de ser facilmente separado do meio reacional, suportam altas pressões e elevadas temperaturas sem perder sua eficiência.

No entanto, o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o que mais propiciou a ocorrência de isomerização, tanto de posição quanto isomerização *cis/trans*. Foi constatado que utilizando uma condição de 15 bar e 80 °C para hidrogenar 22 mL de FAMES, para o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a quantidade de isômeros *trans* formado, detectado por cromatografia a gás e utilizando uma coluna de 100 m, foi de 40%, e a quantidade de isômeros de posição, detectado por derivatização, foi de 45%, já os catalisadores de Pd/C e Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produziram baixas quantidades de isômeros.

No entanto, devido a maior seletividade encontrada para o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na hidrogenação de ésteres poli-insaturados a monoinsaturados, foi analisado o efeito da temperatura e da pressão para diminuir a ocorrência de isomerização. Assim, constatou-se que em elevadas pressões e baixas temperaturas o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produziu baixas quantidades de isômeros.

Assim, para melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel sem prejudicar as propriedades de fluxo a frio, o sistema reacional mais recomendado é com a utilização de catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além disso, deve-se efetuar a reação de hidrogenação sob altas pressões e baixas temperaturas para evitar a ocorrência de isomerização.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bovornseripatai P, Osuwan S, Butnark S, Jongpatiwut S. Effect of Biomass Feedstocks on the Production of Hydrogenated Biodiesel over Pd/TiO<sub>2</sub> Catalyst. 2012;6(4):253-254. doi:10.3850/978-981-07-1445-1\_448
2. Borges ME, Díaz L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2012;16(5):2839-2849. doi:10.1016/j.rser.2012.01.071
3. Adu-Mensah D, Mei D, Zuo L, Zhang Q, Wang J. A review on partial hydrogenation of biodiesel and its influence on fuel properties. *Fuel.* 2019;251(March):660-668. doi:10.1016/j.fuel.2019.04.036
4. Asia E, Summit A. ERIA Energy project : Benchmarking of Biodiesel Fuel Standardization in East Asia. *Sci Technol.* 2009;(8).
5. Sítio da Organização das Nações Unidas (ONU). united nations. <https://www.un.org/english/>. Published 2019. Acesso em Dez/2019.
6. Thunyaratchatanon C, Luengnaruemitchai A, Chollacoop N, Yoshimura Y. Catalytic upgrading of soybean oil methyl esters by partial hydrogenation using Pd catalysts. *Fuel.* 2016;163:8-16. doi:10.1016/j.fuel.2015.09.026
7. Thunyaratchatanon C, Jitjamnong J, Luengnaruemitchai A, Numwong N, Chollacoop N, Yoshimura Y. Influence of Mg modifier on cis-trans selectivity in partial hydrogenation of biodiesel using different metal types. *Appl Catal A Gen.* 2016;520:170-177. doi:10.1016/j.apcata.2016.04.019
8. Ramos LP, Kucek KT, Domingos AK, Wilhelm HM. Biodiesel. *Rev Biotechnol ciência e Desenvolv.* 2003;31:28-37.
9. Bezerra Silva G. Estudo da influência de antioxidantes na avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel pelo método PetroOXY. *Universidade Federal do Espírito Santo Centro de ciências exatas - programa pós-graduação em química.* 2015.
10. Gottens L. Brasil deve continuar como superpotência das oleaginosas. *Revista Rural.* <https://www.revistarural.com.br/2019/04/18/brasil-deve-continuar-como-superpotencia-das-oleaginosas/>. Published 2019. Acesso em Jan/2020.
11. Liu W, Lu G. Partial hydrogenation of sunflower oil-derived fames catalyzed by the efficient and recyclable palladium nanoparticles in polyethylene glycol. *J Oleo Sci.* 2017;66(10):1161-1168. doi:10.5650/jos.ess16206
12. Liu W, Xu L, Lu G, Zhang H. Selective partial hydrogenation of methyl linoleate using highly active palladium nanoparticles in polyethylene glycol. *ACS Sustain Chem Eng.* 2017;5(2):1368-1375. doi:10.1021/acssuschemeng.6b01823
13. Joelianingsih, Putra P, Hidayat AW, Fajar R. Partial hydrogenation of calophyllum inophyllum methyl esters to increase the oxidation stability. *J Eng Technol Sci.* 2015;47(5):508-521. doi:10.5614/j.eng.technol.sci.2015.47.5.4
14. Carvalho MS, Lacerda RA, Leão JPB, Scholten JD, Neto BAD, Suarez PAZ. In situ generated palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquids: A versatile

- medium for an efficient and selective partial biodiesel hydrogenation. *Catal Sci Technol*. 2011;1(3):480-488. doi:10.1039/c0cy00028k
15. Deliy I V., Maksimchuk N V., Psaro R, et al. Kinetic peculiarities of cis/trans methyl oleate formation during hydrogenation of methyl linoleate over Pd/MgO. *Appl Catal A Gen*. 2005;279(1-2):99-107. doi:10.1016/j.apcata.2004.10.017
  16. Ramos LP, Da Silva FR, Mangrich AS, Cordeiro CS. Tecnologia de produção de biodiesel. *Revista Química Virtual*. 2011;3(5):385-405. doi:10.5935/1984-6835.20110043
  17. Suarez PAZ, Santos ALF, Rodrigues JP, Alves MB. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química Nova*. 2009;32(3):768-775.
  18. Cordeiro CS, Da Silva FR, Wypych F, Ramos LP. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*. 2011;34(3):477-486. doi:10.1590/S0100-40422011000300021
  19. Schuchardt U, Sercheli R, Matheus R. Transesterification of Vegetable Oils : a Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes. *J Braz Chem Soc*,. 1998;9(1):199-210. doi:10.1590/S0103-50531998000300002
  20. Canakci M, Van Gerpen J. Biodiesel production via acid catalysis. *Trans Am Soc Agric Eng*. 1999;42(5):1203-1210. doi:10.13031/2013.13285
  21. Gomes MM. Produção do biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe. *URFJ*. 2009.
  22. Knothe G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Process Technol*. 2007;88(7):669-677. doi:10.1016/j.fuproc.2007.01.005
  23. Ramalho VC, Jorge N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*. 2006;29(4):755-760. doi:10.1590/s0100-40422006000400023
  24. ARAÚJO JMA. Química de alimentos Teoria e prática. *Química Aliment Teor e prática*. 2008:1-596.
  25. Karavalakis G, Stournas S. Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. *Energy and Fuels*. 2010;24(6):3682-3686. doi:10.1021/ef1004623
  26. T. W. Graham Solomons CBF. *Química Orgânica*. (LTC, ed.); 2000.
  27. Bacha K, Ben-Amara A, Vannier A, Alves-Fortunato M, Nardin M. Oxidation stability of diesel/biodiesel fuels measured by a petrooxy device and characterization of oxidation products. *Energy and Fuels*. 2015;29(7):4345-4355. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b00450
  28. BALEN M, TANOBE VOA, YAMAMOTO CI. Aditivos Para a Melhoria Das Propriedades De Escoamento Do Biodiesel a Frio. 2015;(February):5759-5766. doi:10.5151/chemeng-cobeq2014-1135-20801-152057
  29. D6371-17a A. Método de Teste Padrão para o Ponto de Ligação a Filtro Frio de

- Combustíveis a Diesel e Aquecimento. *ASTM Int.* 2017. <https://www.astm.org/Standards/D6371.htm>.
30. ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. ANP. <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2008/marco&item=ranp-7--2008>. Publicado em 2008. Acesso em Jan/2020.
  31. DIN. Combustíveis para aquecimento doméstico e a diesel - Determinação do ponto de entupimento do filtro a frio - Método do banho de resfriamento gradual. Engineering 360. <https://standards.globalspec.com/std/10378698/DIN EN 116>. Publicado em 2018. Acesso em Jan/2020.
  32. KNOTHE G, Gerpen J V., Krahl J, Ramos LP. *Manual de Biodiesel*. (Edgard Blücher, ed.). São Paulo; 2006.
  33. Sierra-Cantor JF, Guerrero-Fajardo CA. Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2017;72(December 2016):774-790. doi:10.1016/j.rser.2017.01.077
  34. Rylander PN. *Hydrogenation Methods*. Vol 301. (Press A, ed.). London; 1985. doi:10.1016/0022-328X(86)80053-5
  35. Shriver DF, Atkins PW. *Química Inorgânica*. 3rd ed. (Bookman, ed.). São Paulo; 2003.
  36. Knothe G, Gerpen J V., Krahl J. *The Biodiesel Handbook*. (Press A, ed.). Illinois; 2005.
  37. Bouriazos A, Sotiriou S, Vangelis C, Papadogianakis G. Catalytic conversions in green aqueous media: Part 4. Selective hydrogenation of polyunsaturated methyl esters of vegetable oils for upgrading biodiesel. *J Organomet Chem.* 2010;695(3):327-337. doi:10.1016/j.jorganchem.2009.10.045
  38. Gómez G, Belelli PG, Cabeza GF, Castellani NJ. A theoretical view of 1,3-butadiene selective hydrogenation toward cis-2-butene on Pd-Ni layered catalyst. *Appl Surf Sci.* 2015;353:820-828. doi:10.1016/j.apsusc.2015.06.127
  39. Belkacemi K, Boulmerka A, Arul J, Hamoudi S. Hydrogenation of Vegetable Oils with Minimum trans and Saturated Fatty Acid Formation Over a New Generation of Pd-catalyst. *Top Catal.* 2006;37(2-4):113-120. doi:10.1007/s11244-006-0012-y
  40. Koritala S. Selective hydrogenation with copper catalysts: V. Kinetics and mechanism at high pressure. *J Am Oil Chem Soc.* 1980;57(9):293-298. doi:10.1007/BF02662210
  41. Christy AA. Evidence in the formation of conjugated linoleic acids from thermally induced 9t12t linoleic acid: a study by gas chromatography and infrared spectroscopy. *Chem Phys Lipids.* 2009;161(2):86-94. doi:10.1016/j.chemphyslip.2009.07.002
  42. Christy AA. Thermally induced isomerization of trilinolein and trilinoelaidin at 250 °C: Analysis of products by gas chromatography and infrared spectroscopy. *Lipids.* 2009;44(12):1105-1112. doi:10.1007/s11745-009-3363-x
  43. Christy AA. Isomerization of 9c11t/10t12c CLA in Triacylglycerols. *Lipids.* 2010;45(8):733-741. doi:10.1007/s11745-010-3452-x
  44. Hu C, Creaser D, Siahrostami S, Grönbeck H, Ojagh H, Skoglundh M. Catalytic hydrogenation of CC and CO in unsaturated fatty acid methyl esters. *Catal Sci*

- Technol.* 2014;4(8):2427-2444. doi:10.1039/c4cy00267a
45. Halket JM, Zaikin VG. Derivatization in mass spectrometry - 5. Specific derivatization of monofunctional compounds. *Eur J Mass Spectrom.* 2005;11(1):127-160. doi:10.1255/ejms.712
  46. Ando T, Yamakawa R. Analyses of lepidopteran sex pheromones by mass spectrometry. *Trac - Trends Anal Chem.* 2011;30(7):990-1002. doi:10.1016/j.trac.2011.03.010
  47. Shibamoto S, Murata T, Yamamoto K. Determination of Double Bond Positions and Geometry of Methyl Linoleate Isomers with Dimethyl Disulfide Adducts by GC/MS. *Lipids.* 2016;51(9):1077-1081. doi:10.1007/s11745-016-4180-7
  48. Selva M, Perosa A, Fabris M, Canton P. The metathesis of  $\alpha$ -olefins over supported Re-catalysts in supercritical CO<sub>2</sub>. *Green Chem.* 2009;11(2):229-238. doi:10.1039/b815121k
  49. Spekrijse J, Sanders JPM, Bitter JH, Scott EL. The Future of Ethenolysis in Biobased Chemistry. *ChemSusChem.* 2017;10(3):470-482. doi:10.1002/cssc.201601256
  50. Bidange J, Fischmeister C, Bruneau C. Ethenolysis: A Green Catalytic Tool to Cleave Carbon–Carbon Double Bonds. *Chem - A Eur J.* 2016;22(35):12226-12244. doi:10.1002/chem.201601052
  51. Mustafa Z, Yordanov D, Milina R. Gas chromatography analysis of biodiesel blends. *Oxid Commun.* 2016;39(4-II):3324-3335.
  52. Allahverdyan AE, Galstyan A. Le Chatelier's principle in replicator dynamics. *Phys Rev E - Stat Nonlinear, Soft Matter Phys.* 2011;84(4):1-11. doi:10.1103/PhysRevE.84.041117
  53. Atkins P, Paula J De. Físico-Química - Volume 1. *Química.* 2009:239-241. doi:10.1021/ed056pA260.1
  54. Fogler HS. *Elementos de Engenharia Das Reações Químicas.* 4th ed. (LTC, ed.). Ann Arbor; 2009.
  55. Giorgetti MF. *Fenômenos de Transporte Para Estudantes de Engenharia.*; 2015.
  56. Hu C, Shao M, Xiang M, Li S, Xu S. The role of hydrogen coverage and location in 1,3-butadiene hydrogenation over Pt/SiO<sub>2</sub>. *React Chem Eng.* 2019. doi:10.1039/C9RE00371A
  57. Bartholomow CH, Fuentes GA. *Catalyst Deactivation.* (Elsevier, ed.). Cancun; 1997.
  58. Kwon Y, Lee S, Oh DC, Kim S. Simple determination of double-bond positions in long-chain olefins by cross-metathesis. *Angew Chemie - Int Ed.* 2011;50(36):8275-8278. doi:10.1002/anie.201102634
  59. Frederico D, Brocksom U, Brocksom TJ. A reação de metátese de olefinas: Reorganização e ciclização de compostos orgânicos. *Química Nova.* 2005;28(4):692-702. doi:10.1590/s0100-40422005000400024
  60. Arabi AH, Deebajah M, Bazzi M, et al. The effect of ethnicity on semen parameters in men who present with infertility. *Fertil Steril.* 2018;110(4):e163. doi:10.1016/j.fertnstert.2018.07.483

## APÊNDICE A – IDENTIFICAÇÃO DE CADA PICO CROMATOGRÁFICO

Antes dos testes de hidrogenação seletiva dos ésteres metílicos insaturados C18:2 e C18:3 presentes no biodiesel de soja, o cromatograma do biodiesel de soja foi analisado pela utilização de dois padrões linoleato de metila e oleato de metila. Em seguida, foi feita uma reação de hidrogenação total do biodiesel de soja com objetivo de identificar os sinais correspondentes aos compostos C16:0 e C18:0.

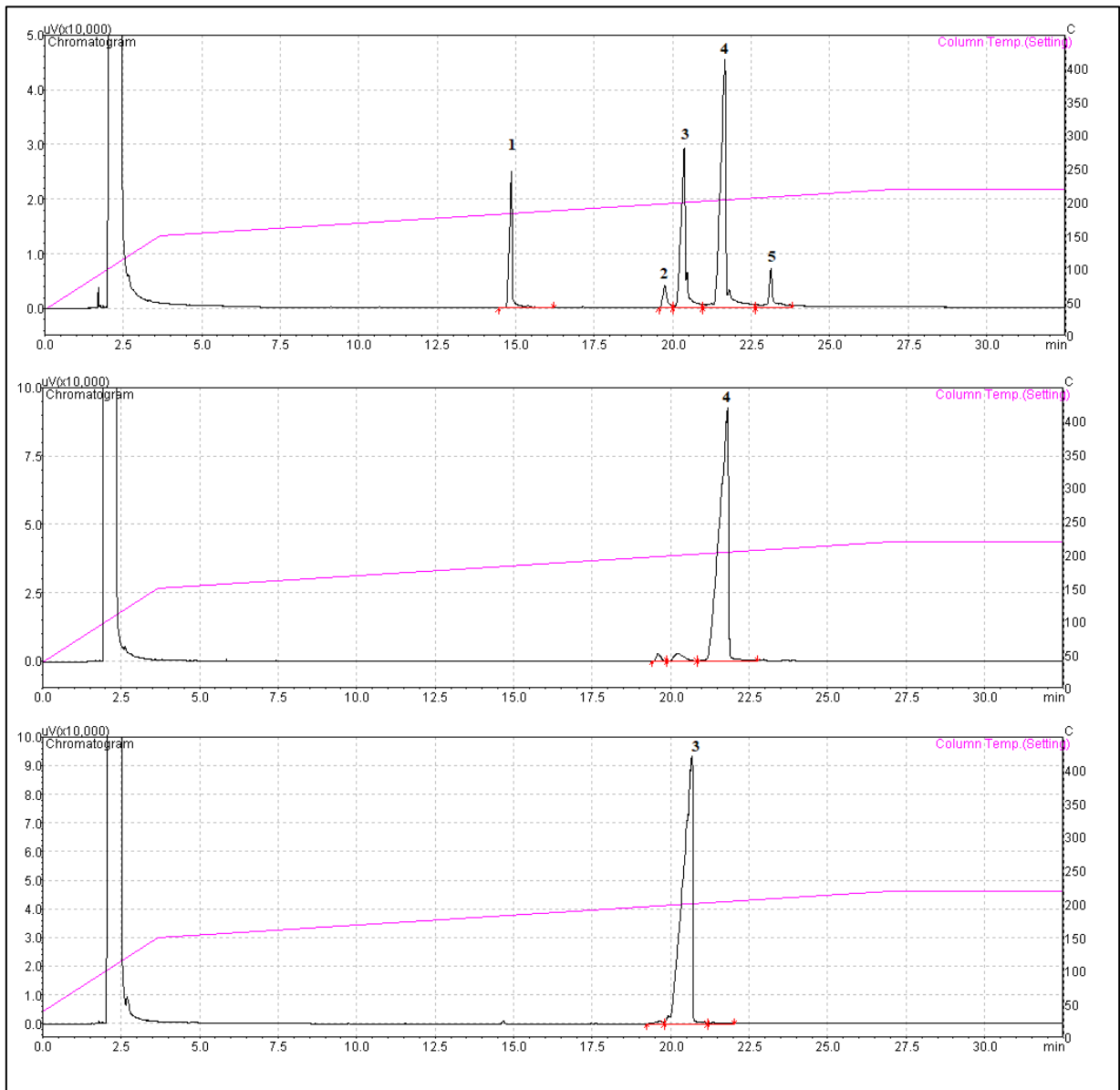


Figura 36 – a) Cromatograma do biodiesel de soja do CENPES. b) Cromatograma do linoleato de metila (padrão externo). c) Cromatograma do oleato de metila (padrão externo)

Pelos padrões externos, pode-se observar que os picos 3 e 4 correspondem-se aos ésteres O.M. (oleato de metila) e C18:1 (linoleato de metila) respectivamente.

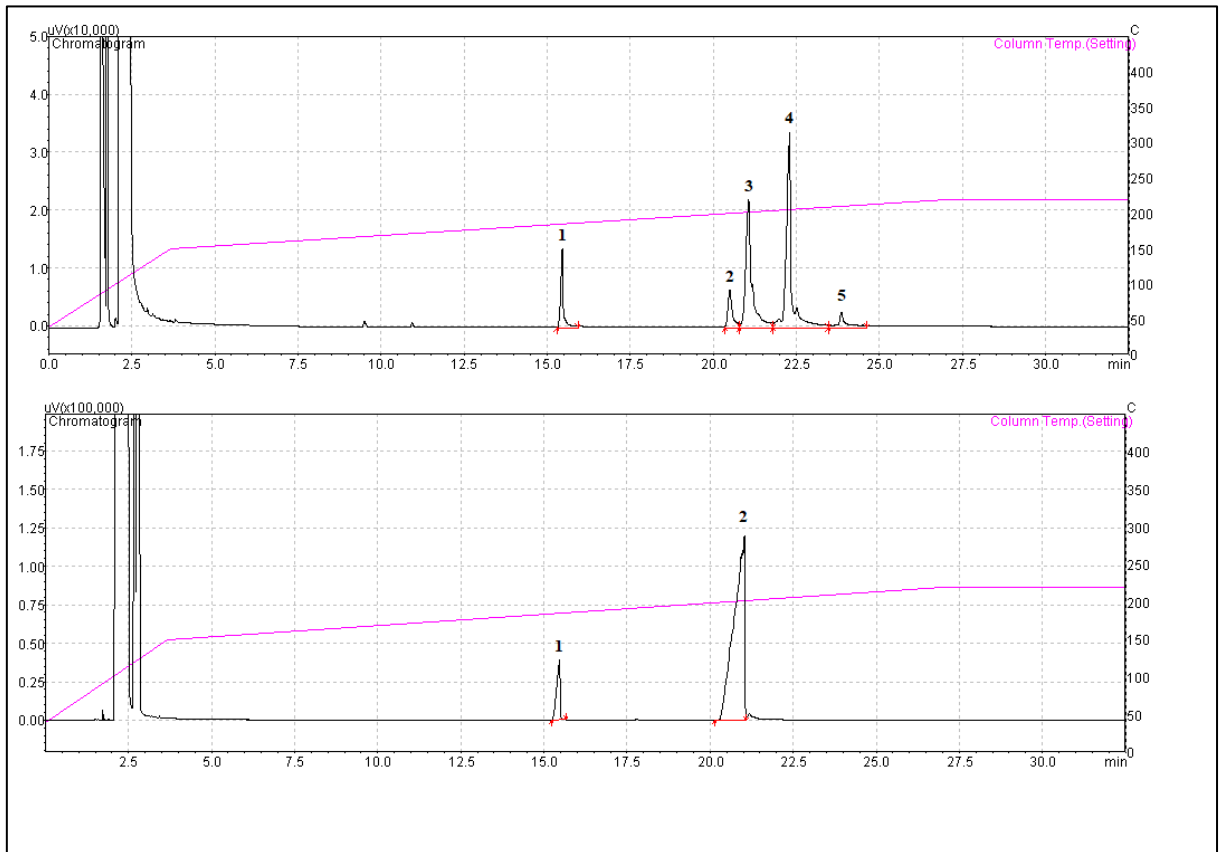


Figura 37 – a) Cromatograma do biodiesel de soja do CENPES; b) Cromatograma biodiesel de soja totalmente hidrogenado.

Através da hidrogenação total, os picos 3, 4 e 5 desapareceram e a área do pico 2 aumentou. Nesse sentido, constatou-se que o pico 2 equivale ao éster metílico C18:0 (estearato de metila) e o pico 1 ao éster metílico C16:0 (palmitato de metila).

Para complementar a análise do biodiesel, efetuou-se também uma injeção da amostra no CG acoplado em massas.

## APÊNDICE B – CÁLCULO DA PRESSÃO IDEAL PARA HIDROGENAR TODO C18:2 e C18:3 a C18:1

Para efetuar todos os cálculos, utilizou-se a composição em massa do biodiesel obtida pelo cromatógrafo a gás (Tabela 2).

Estipulando uma base de cálculo de 100 g de biodiesel, obtém-se a seguinte quantidade de massa: 15 g de palmitato de metila (16:0); 3 g de estearato de metila (18:0); 26 g de oleato de metila (C18:1); 49 g de linoleato de metila (C18:1) e 7 g de linolenato de metila. (C18:3). Sabendo a quantidade de massa de cada substância e conhecendo suas massas molares (Tabela 14), pode-se determinar a quantidade de mols de cada espécie presente em 100 gramas de biodiesel.

Tabela 14- Massa molar dos ésteres metílicos presentes no biodiesel de soja

<b>Massa molar</b>		
<b>MM C16:0</b>	270,45	g/mol
<b>MM C18:0</b>	298,5	g/mol
<b>MM C18:1</b>	296,48	g/mol
<b>MM C18:2</b>	294,47	g/mol
<b>MM C18:3</b>	292,45	g/mol

Assim, após realizar todos os cálculos, chega-se na seguinte composição molar do biodiesel, que é mostrado na Tabela 15.

Tabela 15 - Composição molar do biodiesel de soja

<b>Ésteres metílicos - Biodiesel CENPES</b>						
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Total
<b>mols em 100 g</b>	0,054	0,011	0,089	0,166	0,023	0,343
<b>Fração molar (Y)</b>	0,15721	0,03317	0,25931	0,48359	0,06672	1,0

Com isso, podemos constatar que em 100 g de biodiesel, tem-se 0,343 mols de ésteres metílicos. Logo, fica possível encontrar a massa molar média do biodiesel, ou seja, a  $\overline{MM}_{\text{biodiesel}}$

$$= \frac{m}{n} = \frac{100 \text{ g}}{0,343 \text{ mol}} = 291,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Com o intuito de hidrogenar aproximadamente 17,1 mmol de linoleato de metila a oleato de metila, foi necessário encontrar a densidade do biodiesel. Assim, pipetando 2,0 mL de biodiesel, obteve-se uma massa de 1,73878 g. Logo, pela relação entre a massa e o volume, a densidade do biodiesel de Soja do CENPES calculada foi de 0,869 g.mL<sup>-1</sup>. Como a fração molar

de linoleato de metila no biodiesel é de 0,484, uma quantidade de 0,0171 mols de linoleato, equivaleria a  $n_{biodiesel} = \frac{0,0171 \text{ mols}}{0,484} = 0,0353$  mols de biodiesel. Pela massa molar média do biodiesel isso equivale a 10,3 g de biodiesel, ou 11,84 mL de biodiesel.

Dessa forma, em todas as reações foram mantidos o volume de 11,84 mL de biodiesel e as condições de temperatura, pressão e quantidade de catalisador foram variadas com o intuito de determinar as melhores condições reacionais. Sabendo que em 11,84 mL tem-se aproximadamente 0,0353 mols de biodiesel, fica possível determinar a composição molar do biodiesel pelas frações molares das espécies presentes na solução. Isso será feito pela expressão:

$$n_i = y_i \cdot n_{total}$$

Assim, em 11,84 mL de biodiesel, tem-se a seguinte composição molar. (Tabela 16)

Tabela 16 – número de mols presente em 11,84 mL de biodiesel

<b>Ésteres metílicos - Biodiesel CENPES</b>						
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Total
<b>n mols em 11,84 mL</b>	0,0056	0,0012	0,0092	0,0171	0,0024	0,0353

Através da composição molar, e sabendo a estequiometria da reação para hidrogenar apenas uma dupla do linoleato e duas do linolenato, fica possível determinar a quantidade de hidrogênio necessária para hidrogenar todo linoleato e linolenato de metila a 18:1.

Assim, pelo coeficiente estequiométrico das duas equações e pela quantidade de mols de cada substância presente no biodiesel, se obtém o número de mols de hidrogênio pela expressão:  $n_{H_2} = n_{linoleato} + 2 n_{linolenato}$ .

Para 11,84 mL de biodiesel, ou 0,0353 mols de biodiesel, a quantidade de hidrogênio necessária para hidrogenar seletivamente o biodiesel será de:  $n_{H_2} = 0,0218 \text{ mols}$ .

Assim, sabendo o número de mols de hidrogênio, a temperatura de pressurização e volume do reator, fica possível encontrar a pressão de reação para hidrogenar todo o linoleato e linolenato a oleato de metila pela Equação 01:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad \text{Equação 01}$$

Sendo

n = número de mols de hidrogênio



R = constante dos gases ideais

V = volume reacional ocupado pelo hidrogênio

a e b = constantes de Van der Walls

O volume do reator ocupado pelo hidrogênio foi mensurado da seguinte maneira: primeiramente mediu as dimensões da base cilíndrica do reator para posterior cálculo de seu volume pela Equação 02:

$$V = \pi r^2 h \quad \text{Equação 02}$$

r = o raio da base do reator

H = altura do reator

Em seguida, as dimensões do copo de vidro, que era colocado dentro do reator para evitar a contaminação, foram coletadas. Através delas foi possível calcular o volume que o copo ocupava dentro do reator. Por fim, mediu-se o volume das conexões da tampa do reator (como o amostrador, a conexão de pressurização e conexão de alimentação) enchendo-a com água destilada e pesando a massa que ocupava o espaço vazio da tampa.

Por fim, o volume reacional de hidrogênio será dado pela soma do volume da base do reator com o volume de sua tampa subtraindo o volume do copo, o volume do amostrador e o volume do substrato usado durante a reação.

A tabela 17 mostra as medidas da dimensão do reator utilizado e a tabela 18 contém todos os dados da dimensão do copo utilizado nas reações. Através dessas informações, consegue-se obter o volume ocupado pelo hidrogênio dentro do reator.

Tabela 17 – Dimensão do reator utilizado durante as reações de hidrogenação

<b>Medidas do reator</b>					
<b>Base do reator</b>		<b>Tampa do reator</b>		<b>Amostrador</b>	
<b>Altura interna</b>	8,10 cm	Massa de água que ocupa a conexão de entrada de ar mais massa de água que ocupa a entrada de reagentes	8,54 g	Altura	6,85 cm
<b>Diâmetro interno</b>	4,00 cm	Densidade da água	0,995 g.mL <sup>-1</sup>	Diâmetro	0,33 cm
<b>Volume</b>	101,78 cm <sup>3</sup>	Volume de ar existente na tampa do reator	8,58 cm <sup>3</sup>	Volume	0,59 cm <sup>3</sup>

Tabela 18 – Dimensão do copo de vidro utilizado para evitar contaminação

<b>Dimensão do copo de vidro</b>		
<b>Altura externa</b>	7,77	cm
<b>Diâmetro externo</b>	3,97	cm
<b>Diâmetro interno</b>	3,46	cm
<b>Espessura do vidro</b>	0,24	cm
<b>Altura sem espessura do vidro</b>	7,60	cm
<b>Volume total do copo</b>	96,18	mL
<b>Volume reacional do copo</b>	71,45	mL

Através desses valores, e sabendo que o volume reacional de biodiesel é de 11,84 mL, tem-se que o volume ocupado por hidrogênio dentro do reator foi de:

$$V = 101,78 + 8,58 - 0,59 - (96,18 - 71,45) - 11,84$$

$$V=73,21 \text{ mL}$$

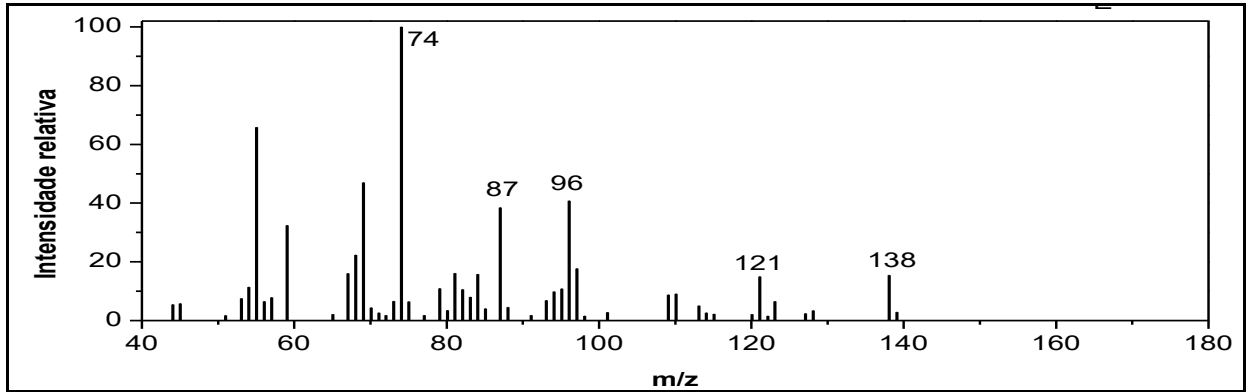
Portanto, considerando as condições reacionais - e sabendo que a temperatura de pressurização foi de 25 °C e as constantes de Van der Waals a, b, para o hidrogênio, valem respectivamente  $2,476 \times 10^7 \text{ m}^6 \cdot \text{Bar} \cdot \text{mol}^{-2}$  e  $2,66 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  - pela equação 01, obtém-se o seguinte valor de pressão para pressurizar o reator com uma pressão que hidrogene parcialmente todo linoleato e linolenato a 18:1.

$$P = \frac{0,0218 \text{ mols} * 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} * 298,15 \text{ K}}{7,321 \times 10^{-5} \text{ m}^3 - 0,0218 \text{ mols} * 2,66 \text{ E}^{-5} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}} - 2,476 \times 10^{-7} \text{ m}^6 \text{barmol}^{-2} \left( 0,0218 \frac{\text{mols}}{7,321} \times 10^{-5} \text{ m}^3 \right)^2$$

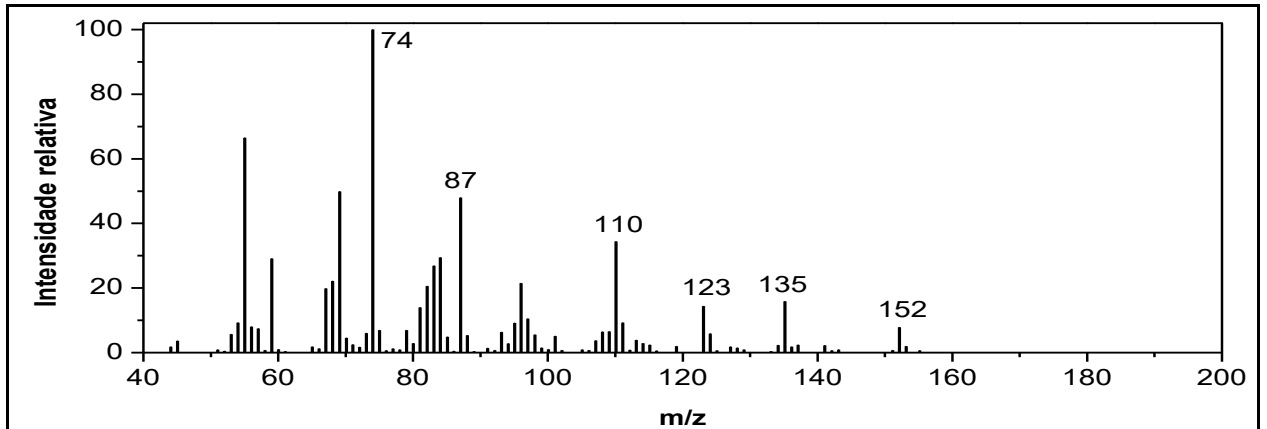
$$P = 7,44 \text{ Bar}$$

## APÊNDICE C – ESPECTROS DE MASSA

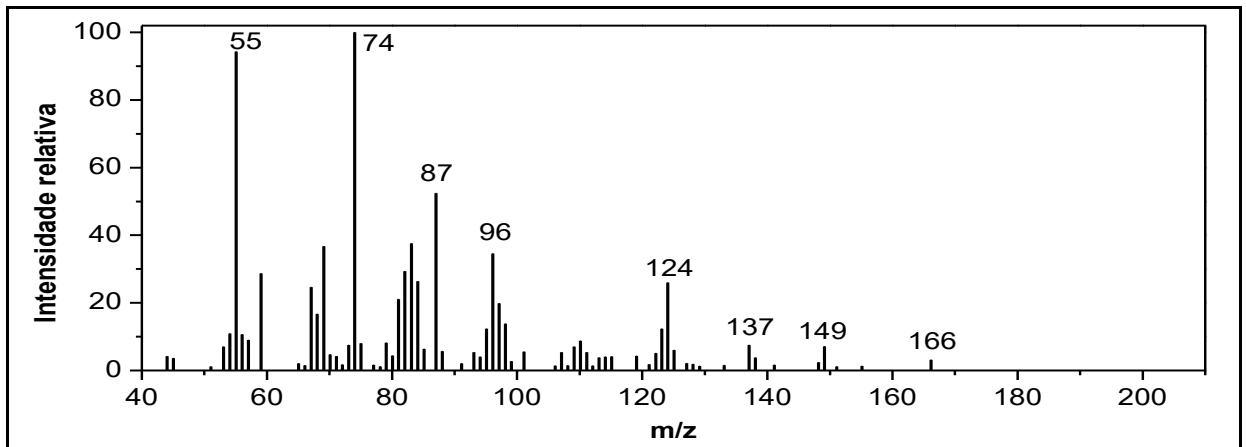
**Nonenoato de metila – C<sub>9</sub> (170 – 32 = 138)**



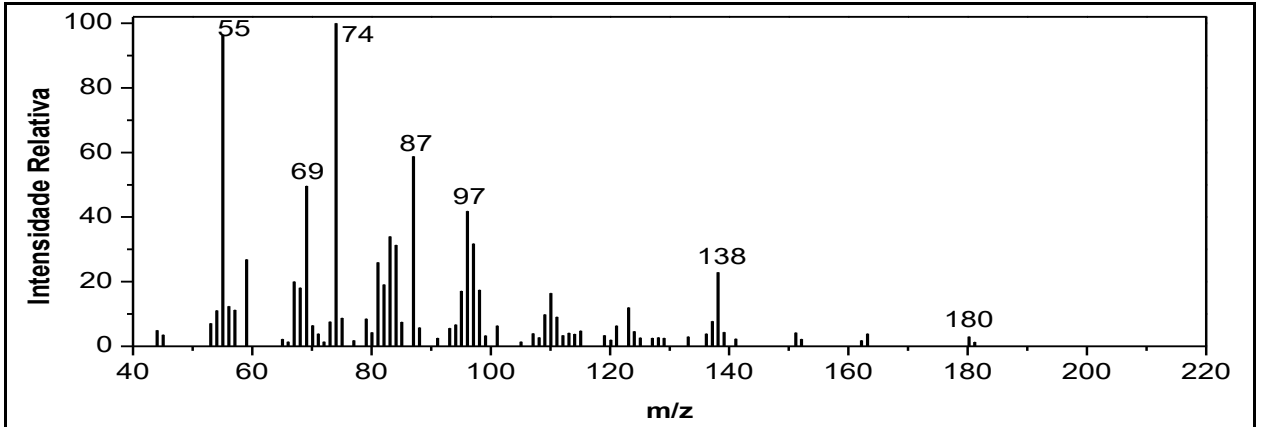
**Decenoato de metila – C<sub>10</sub> (184 – 32 = 152)**



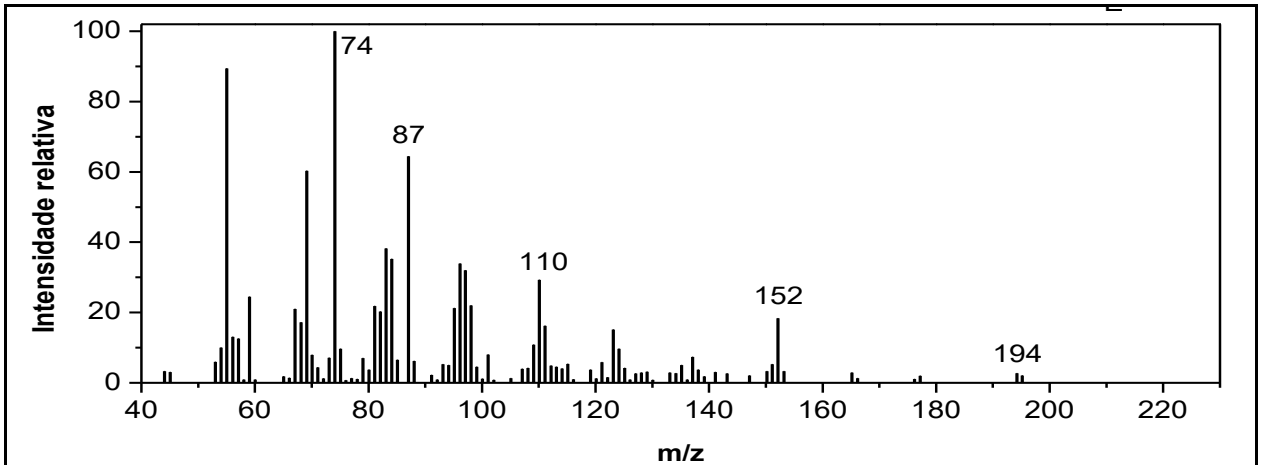
**Undecenoato de metila – C<sub>11</sub> (198 – 32 = 166)**



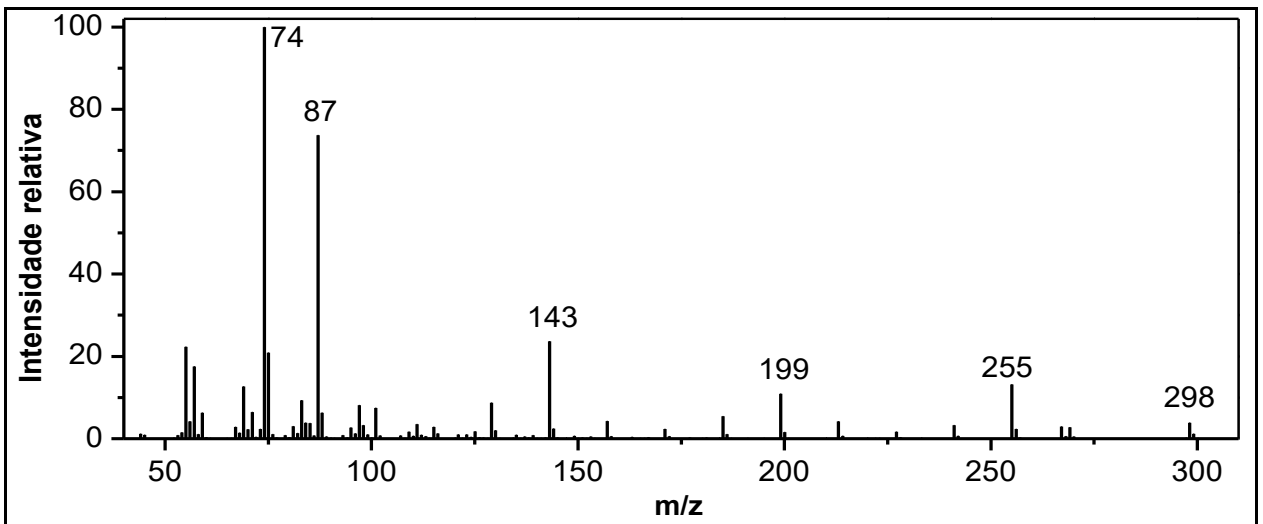
**Dodecenoato de metila – C<sub>12</sub> (212 – 32 = 180)**

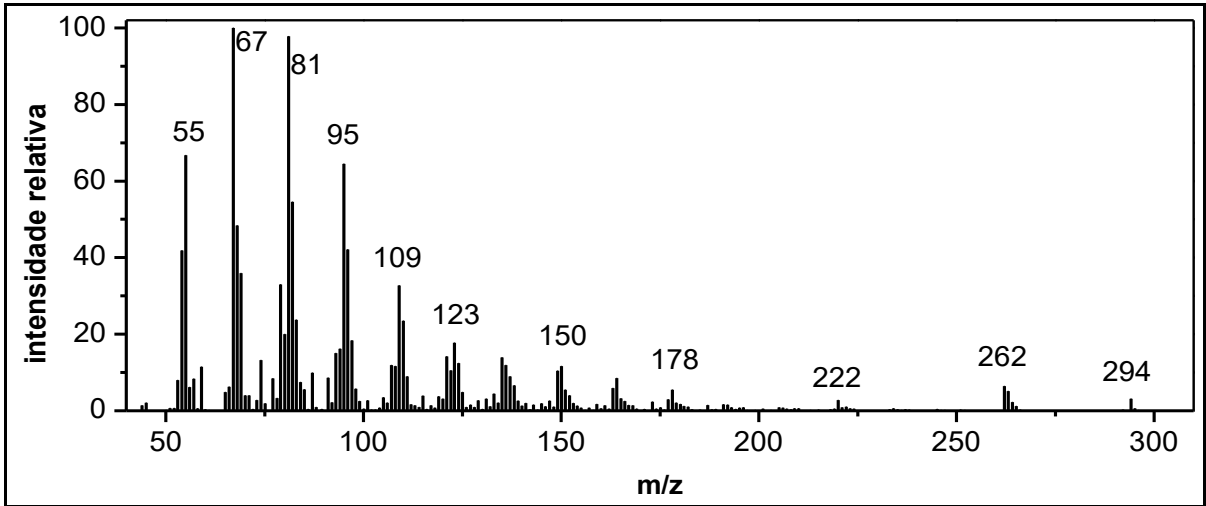
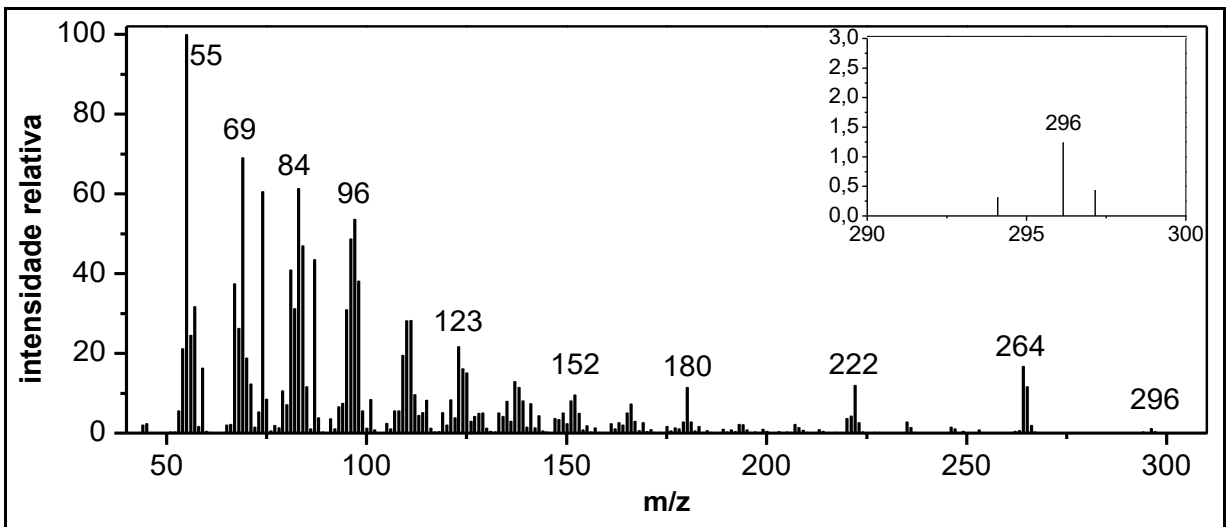


**Tridecenoato de metila – C<sub>13</sub> (226 – 32 = 194)**



**Estearato de metila**



**Linoleato de metila****Oleato de metila****Palmitato de metila**