



HIDROGENAÇÃO DO BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADORES A BASE DE COBRE

Isabelle Basso Teixeira de Macedo (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Luiz Mario de Matos Jorge (Participante), Sérgio Henrique B. De Faria (Orientador), e-mail: shbfaria@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia/Maringá, PR.

Engenharias - Engenharia Química

Palavras-chave: Hidrogenação, biodiesel, estabilidade oxidativa

Resumo:

Sabe-se que o biodiesel é suscetível à oxidação e deve ser estabilizado antes de comercializado. A fim de melhorar a estabilidade oxidativa, o presente trabalho apresenta o estudo da reação de hidrogenação do biodiesel com catalisador a base de cobre, sendo realizadas reações em diferentes condições de pressão, quantidade de catalisador e concentração de biodiesel. A fim de caracterizar os produtos, estes foram analisados quanto à estabilidade oxidativa à 110°C, índice de iodo e viscosidade. Os resultados indicam que a hidrogenação do biodiesel nas condições experimentais exploradas não favoreceu uma melhora significativa na sua estabilidade oxidativa.

Introdução

O biodiesel é um combustível vantajoso, um dos motivos é o fato de poder ser produzido a partir de diferentes matérias-primas, as quais incluem a maioria dos óleos vegetais. Dependendo da matéria prima utilizada para a produção, este pode apresentar qualidades diferentes. Um de seus problemas é que sofre oxidação, o que dificulta a armazenagem. O principal motivo da instabilidade oxidativa é o alto teor de cadeias alquílicas poli-insaturadas que aceleram a autooxidação.(Carvalho, M. de Sousa, 2008). Visando aplicações tecnológicas, é importante que o biodiesel seja estabilizado antes da sua comercialização. Dentre os métodos para estabilização, tem-se a hidrogenação. Neste processo, parte das duplas ligações são saturadas, enquanto algumas duplas são isomerizadas de cis





para trans. É necessário o controle do processo de hidrogenação para obter as propriedades desejadas.

A hidrogenação do biodiesel altera suas propriedades físicas e químicas, modificando sua viscosidade, tensão superficial e seu ponto de fusão, entre outros. Um outro parâmetro de qualidade, é o índice de iodo, que verifica a quantidade de ácidos graxos insaturados e depende apenas da origem do óleo vegetal. Está relacionado com a estabilidade do biodiesel, pois as insaturações, são suscetíveis a reações de oxidação. Isso pode levar a formação de depósitos e a deterioração do óleo lubrificante, influenciando diretamente no desempenho do motor. (Ferrari, R. A.; et al, 2005).

Na hidrogenação, há vários catalisadores que podem ser utilizados. Estudos realizados como o de HE et al (2013) apontam para a possibilidade da utilização com sucesso de catalisadores a base de Cu no processo de hidrogenação de diferentes moléculas orgânicas de origem vegetal.

Os objetivos do presente trabalho foram estudar a possibilidade do uso de catalisadores a base de cobre no processo de hidrogenação seletiva do biodiesel, analisar as propriedades físicas e caracterizar o biodiesel resultante e definir parâmetros ótimos para a reação de hidrogenação catalisada por cobre.

Materiais e métodos

O equipamento utilizado para o processo de hidrogenação é constituído basicamente de duas partes, um sistema de alimentação de gás reagente (BRGDS fabricado pela Autoclave Engineer) e por um reator do tipo autoclave (PARR) com agitação. Para realizar as reações propostas, primeiramente, foi realizada a ativação do catalisador a base de cobre, R-120, em leito fixo à 300°C e 4h. O metanol foi escolhido como solvente devido a sua alta solubilidade em H₂ (Linke e Seidell, 1958).

Portanto, o solvente, catalisador e o biodiesel foram devidamente pesados e colocados dentro do vaso reacional. Foram realizadas reações para diferentes condições de pressão, concentração de biodiesel e também foi alterado as quantidades de catalisador em massa de biodiesel adicionado. Mantendo-se constante o tempo de reação (3h) e a temperatura (200 °C). O biodiesel utilizado foi fornecido gentilmente pela empresa BsBios.

Foram realizadas 20 reações experimentais, nas 10 primeiras foi utilizado biodiesel na proporção aproximada de 1:10 de metanol em massa, onde foi feita a adição de 10g de biodiesel. Nas restantes (11-20) utilizou-se 1:1, onde se adicionou 50g de biodiesel. As quantidades adicionadas de





catalisador em massa e a pressão foram variáveis, portanto segue abaixo tabela 1 com as condições discriminadas para cada ensaio.

Tabela 1 – Condições Reacionais

Amostras	Catalisador (%)	Pressão (Psi)	Amostras	Catalisador (%)	Pressão (Psi)
1	0	500	11	0	500
2	2		12	1	
3	4		13	2	
4	6		14	3	
5	8		15	4	
6	0	750	16	0	750
7	2		17	1	
8	4		18	2	
9	6		19	3	
10	8		20	4	

Os produtos da reação foram preparados para as análises retirando o solvente e o catalisador, através de secagem, centrifugação e lavagem com água e ácido clorídrico.

Analisou-se quanto ao índice de iodo (metodologia segundo Wijs), estabilidade oxidativa (segundo a especificação EN14112), propriedades físicas, como cor, ponto de fluidez (PF), névoa (PN) e viscosidade pelo viscosímetro de bolas. Os resultados foram comparados àqueles do biodiesel não-hidrogenado. As 10 amostras iniciais não foram analisadas quanto à viscosidade e estabilidade oxidativa pois não continham uma quantidade suficiente para tal análise.

Resultados e Discussão

As amostras de 1 a 10 não apresentaram problemas com a coloração, conforme pode-se constatar na análise visual, a cor se aproximou muito ao do biodiesel inicial. Quanto às amostras de 11 a 20, estas se apresentaram escuras após a reação devido a quantidade de catalisador adicionado. Após a lavagem conforme citado anteriormente, as amostras se mostraram límpidas e de acordo com o esperado.

Os resultados obtidos para estabilidade oxidativa à 110°C não foram satisfatórios, visto que o valor de todas as amostras se apresentaram num





intervalo de 0,04 a 0,11 h, portanto foram muito inferiores ao da amostra sem hidrogenação (8,7h).

Quanto á análise de viscosidade cinemática à 40 °C, o biodiesel da BsBios apresentou o seguinte valor: 3,54 mm²/s. A amostra 14 teve o menor valor analisado, sendo de 3,18 mm²/s e a 12 obteve o maior valor de viscosidade 3,32 mm²/s. O restante da amostras se mostraram dentro desse intervalo, neste ponto a reação realizada se mostrou favorável já que o valor da viscosidade em todas as amostras decaiu do valor inicial.

Para o índice de iodo, os cálculos foram devidamente efetuados. As amostras também foram submetidas as análises de ponto de névoa (PN) e fluidez (PF), bem como a amostra inicial fornecida, resultando em PF: 0 °C, PN: 8 °C, Índice de iodo:68,64. Os resultados encontrados estão na tabela 2.

Tabela 2 – Ponto de névoa, fluidez e índice de iodo obtidos

Amostras	PN (°C)	PF (°C)	Índ. de iodo (%massa)	Amostras	PN (°C)	PF (°C)	Índ. de iodo (%massa)
1	7	1	144,92	11	7	0	143,43
2	8	2	151,12	12	6	1	153,35
3	7	-1	141,65	13	8	1	135,47
4	7	2	136,26	14	9	0	155,96
5	8	0	148,56	15	7	-1	165,10
6	8	1	143,99	16	7	0	150,15
7	7	0	138,73	17	7	2	162,00
8	8	-1	167,77	18	7	0	151,76
9	7	-1	153,85	19	7	1	163,92
10	8	2	151,61	20	8	0	151,72

Comparando-se os dados, não houve grandes variações nos PN e PF, visto que a metodologia para tal análise é visual e pode conter erros. Quanto ao índice de iodo os valores foram muito maiores em relação a amostra inicial, sendo que quanto maior o grau de insaturações do óleo, maior o índice de iodo e isto vem de encontro ao fato da estabilidade oxidativa ter se mostrado baixa. Apesar das amostras de 1 a 10 não terem sido submetidas a tal análise, por comparação, acredita-se que também não apresentariam resultados satisfatórios.





Conclusões

O trabalho se mostrou promissor apesar dos resultados obtidos mostrarem que a reação de hidrogenação não promoveu melhora significativa sobre as propriedades do biodiesel, revelando a necessidade do aprofundamento dos estudos nesta área a fim de se obter as condições ótimas de hidrogenação e eliminar os possíveis fatores prejudiciais à este processo.

Agradecimentos

Ao CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo apoio financeiro e concessão de bolsa, aos orientadores e ao Departamento de Engenharia Química.

Referências

- 1- Carvalho, Myller de Sousa. **Hidrogenação seletiva do biodiesel de soja em sistema bifásico utilizando líquido iônico BMI.BF4**. 2008. 71 f. Dissertação(Mestrado em Química)- Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- 2- HE, L., CHENG, H., LIANG, G., YU, Y., ZHAO, F., **Effect of structure of CuO/ZnO/Al₂O₃ composites on catalytic performance for hydrogenation of fatty acid ester**. Applied Catalysis A: General, v. 452, p. 88-93, 2013.
- 3- Linke, W.F., Seidell, A., 1958. **Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds, vol. 1**. American Chemical Society. p.1075
- 4- Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A. **Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters**. Sci. agric., v.62, n.3, pp. 291-295, 2005.

