

Hidrogenação seletiva do biodiesel de soja utilizando nanopartículas de paládio geradas *in situ* líquido iônico BMI.BF₄

Myller S. Carvalho¹ (TC), Raísa A. Lacerda¹ (IC), João P. B. Leão¹ (IC), Jackson D. Scholten² (PG), Brenno A. D. Neto² (PQ), Paulo A. Z. Suarez¹ (PQ)*. *psuarez@unb.br

¹Laboratório de Materiais Combustíveis, IQ - UnB, ²Laboratório de Catálise Molecular, IQ – UFRGS

Palavras Chave: biodiesel, catálise bifásica, hidrogenação seletiva, líquidos iônicos, nanopartículas.

Introdução

O biodiesel surgiu nas últimas décadas como uma solução elegante ao aumento da demanda de energia e da conscientização ambiental. O biodiesel é largamente definido como uma mistura de ésteres metílicos (EMAG) ou etílicos derivados de ácidos graxos.¹ Os principais ácidos graxos presentes no óleo de soja são o oléico, linoléico e linolênico.

Um dos principais problemas técnicos enfrentados pelo biodiesel é a sua suscetibilidade à oxidação pela ação do oxigênio atmosférico.² A fim de melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel, ele pode ser hidrogenado³. Neste sentido, foi desenvolvido um sistema catalítico bifásico eficiente e bastante seletivo para a hidrogenação do biodiesel, utilizando catalisador de Paládio dissolvido no líquido iônico BMI.BF₄.

Resultados e Discussão

O BMI.BF₄ e o biodiesel foram preparados conforme a literatura.^{4,5} O biodiesel foi hidrogenado e analisado por HPLC, apresentando a seguinte composição inicial em EMAG: 6, 47, 23 e 4 % (18:3, 18:2, 18:1 *cis* e 18:0, respectivamente). O sistema reacional proposto foi comparado ao sistema heterogêneo tradicional de hidrogenação que não utiliza solvente e emprega Pd/C, sendo evidenciada uma seletividade bem superior no caso do sistema bifásico. Diferentes sistemas catalíticos foram testados a fim de avaliar a influência da presença do líquido iônico. Os resultados estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1. Hidrogenação do biodiesel em diferentes condições catalíticas a 50 °C e 10 atm de H₂ usando 15 mL de Biodiesel e 0,045 mmol de Pd.

EMAG	Pd/C ¹	Pd(OAc) ₂ ²	Pd(OAc) ₂ ³
18:3	0	0	0
18:2	0	0	7
18:1 <i>cis</i>	0	0	39
18:1 <i>trans</i>	0	6	27
18:0	88	76	17

¹Reação sem solvente em 2 h, ²Reação sem solvente em 24 h, ³Reação em BMI.BF₄ em 24 h.

O efeito da variação da pressão na seletividade e atividade da reação esta ilustrado na Figura 2.

32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Como pode ser notado, a formação do isômero *trans* aumenta de 1 a 50 atm, e é inibida a pressões maiores. Uma possível explicação para isto é a formação de nanopartículas de Pd que consome grande quantidade do hidrogênio disponível. Em pressões baixas, a quantidade de hidrogênio disponível na superfície não é suficiente para promover a hidrogenação. Dessa maneira, ocorre a rotação do fragmento CH₂R ao redor da ligação C-C, seguido pela eliminação de um átomo de hidrogênio e formação da ligação C=C na forma *trans*. Por outro lado, em elevadas pressões, a difusão do hidrogênio não compromete sua disponibilidade nos sítios catalíticos e a isomerização torna-se menos importante que a hidrogenação.

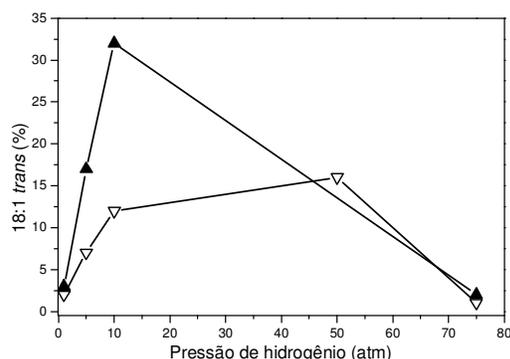


Figura 2. Efeito na pressão na formação do 18:1 *trans* a 50 °C (■) e 80 °C (△).

Conclusões

Foi desenvolvido um novo, limpo, seletivo e eficiente método para a hidrogenação parcial do biodiesel de soja. A presença do BMI.BF₄ permitiu inibir a isomerização e promover a hidrogenação.

Agradecimentos

- 1 Pousa, G. P. A. G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z.; *History and Policy of Biodiesel in Brazil. Energy Policy*, **2007**, 35, 5393.
- 2 Frankel E. N.: *Lipid Oxidation*. 2nd Edn. The Oily Press, Bridgewater (UK) **2003**.
- 3 Moser, B. R.; Haas, M.J.; Winkler, J. K.; Jackson, M. A., Erhan, S. Z.; List, G. R.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, 109, 17.
- 4 Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 243
- 5 Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **61**, **1984**, 1638.