



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**HIDROGENAÇÃO SELETIVA DO BIODIESEL DE SOJA EM
SISTEMA BIFÁSICO UTILIZANDO O LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF₄**

Myller de Sousa Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF
Outubro de 2008

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**HIDROGENAÇÃO SELETIVA DO BIODIESEL DE SOJA EM
SISTEMA BIFÁSICO UTILIZANDO O LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF₄**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Myller de Sousa Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF
Outubro de 2008



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **Myller de Sousa Carvalho**, intitulada “**Hidrogenação Seletiva do Biodiesel de soja em sistema bifásico utilizando o líquido iônico BMI.BF4**” apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 13 de outubro de 2008.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Presidente (IQ-UnB)

Prof. Dr. Rafael Oliveira Rocha
Membro Titular (IQ-UnB)

Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
Membro Titular (UFAL)

Brasília, 13 de outubro de 2008.

Como pode Deus ser tão bom, mesmo quando achamos que a vida está tão atribulada? Fui gerado por duas mães e por um pai! Mas a falta do segundo foi suprida por vários anjos: Willer, Divina, Jenny, Cida, Rubão, Aldecy, Érica, etc, etc. Obrigado sempre a Deus e a Nossa senhora Aparecida.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer àqueles que de alguma forma contribuíram para a minha trajetória até aqui e àquelas que posso ter me esquecido nesta citação.

Ao professor Paulo Suarez

..... *pelos ensinamentos, orientação e pela amizade.*

À minha mãe (*in memoriam*)

..... *por acreditar que o estudo é a melhor forma de ser alguém melhor.*

Aos meus tios (pais)

..... *pela educação, pelo lar e pelo amor.*

Aos meus familiares

..... *por me mostrarem que o melhor jeito de viver é pelo caminho do bom humor*

À Érica, minha esposa

..... *pelo amor e entrega, sem a qual este trabalho não teria sido concretizado.*

À Raísa e ao João Paulo

..... *pela parceria voluntariosa neste trabalho e presença indiscutível.*

A todos os amigos do LAPREN

..... *Anderson, Betânia, Carla, Christian, Cristiano, Cynara, David, Eric, Fernando, Guilherme, Gustavo, Hugo, Ingrid, Karla, Leila, Luana, Moema, Oswaldo, Ricardo, Vianney, Vinícius.*

Ao casal Flávia e Melqui

.....*por tudo: amizade e parcerias no laboratório.*

Aos amigos do IQ e fora dele

..... *os orgânicos: Adolfo, Dênio, Erinaldo, Rafael, Leandro, Valério; os catalíticos: Erick, Fillipe, Júnia, Lucas Bolzon, Lucão; os funcionários: Inô, Theles, Reginaldo; os goianos: Carlos, Igor, Júnior, Thiago Naum, Thiago Miranda.*

Aos professores Rafael Oliveira Rocha, Mario Roberto Meneghetti e Marcos Juliano Prauchner

..... *que aceitaram participar da banca examinadora.*

À professora Inês Sabioni Resck, José Alves Dias, Peter Bakusis e outros

..... *pela formação Química*

Ao CNPQ

..... *pela bolsa que tornou viável a realização do meu mestrado.*

Resumo

Um dos principais problemas técnicos enfrentados pelo biodiesel é a sua suscetibilidade à oxidação pela ação do oxigênio atmosférico. A fim de melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel, eles podem ser hidrogenados. Neste sentido, foi desenvolvido no presente trabalho, um sistema catalítico bifásico eficiente e bastante seletivo para a hidrogenação do biodiesel, utilizando catalisador de Paládio dissolvido no líquido iônico BMI.BF₄. Com esse sistema foi possível hidrogenar o biodiesel com alta seletividade para formar produtos mono-hidrogenados, evitando a formação de produto saturado. 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. Foi possível reutilizar o catalisador na fase iônica por até três vezes sem perda de seletividade e atividade considerável. Medidas de espectrometria de absorção atômica (AAS) revelaram a ótima separação do catalisador, que permaneceu com mais de 97 % na fase iônica. Foram avaliados os efeitos da temperatura, pressão de hidrogênio, concentração de catalisador e tempo de reação. Além disso, foi desenvolvido um método de cromatografia líquida (HPLC), utilizando calibração externa com 34 min de corrida total, capaz de separar e quantificar todos os componentes do biodiesel.

Abstract

An important drawback in biodiesel is its low oxidative stability. One approach to improve the oxidative stability of soybean oil biodiesel is its partially hydrogenation. In this sense, it was developed in this work an efficient two-phase catalytic system using palladium acetate dissolved in BMI.BF₄ ionic liquid. Using this system it was possible to partially hydrogenate biodiesel into mono-hydrogenated compounds avoiding the formation of saturated compounds. This catalytic system was compared with the traditional heterogeneous Pd/C system, showing higher selectivity. It was possible to recuperate and reuse the ionic phase containing the catalyst up to three times without any losses in its catalytic performance. Indeed, atomic absorption spectroscopy (AAS) showed an excellent recuperation of the catalyst, which stayed in the ionic phase (more than 97 %). Several parameters, such as temperature, hydrogen pressure, metal concentration and reaction time, were evaluated. Besides, it was also developed a liquid chromatography (HPLC) method, using an external calibration curve, able to separate and quantify all the fatty acid esters involved in the reaction in 34 minutes.

Índice

INTRODUÇÃO GERAL	1
1 Introdução	2
OBJETIVOS	4
2 Objetivos	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3 Revisão Bibliográfica.....	7
3.1 Óleos e gorduras.....	7
3.1.1 Classificação e propriedades.....	7
3.1.2 Oxidação dos óleos	9
3.2 Biodiesel	13
3.3 Hidrogenação dos óleos	14
3.3.1 Objetivos e importância da hidrogenação.....	14
3.3.2 Processo de hidrogenação convencional do óleo de soja.....	15
3.3.3 Condições utilizadas: reator e catalisadores.....	15
3.3.4 Mecanismo da reação de hidrogenação	17
3.3.5 Solventes alternativos para a hidrogenação de óleos	21
3.4 Líquidos iônicos	22
3.4.1 Conceito, propriedades físico-químicas e estrutura.....	22
3.4.2 Uso dos líquidos iônicos em catálise	27
PARTE EXPERIMENTAL	30
4 Experimental	31
4.1 Reagentes.....	31
4.2 Preparação do biodiesel de soja	31
4.3 Preparação do líquido iônico (BMI.BF ₄)	32
4.4 Hidrogenação do biodiesel de soja	33
4.5 Caracterização dos produtos formados	35
4.6 Criação das curvas de calibração no HPLC: método 2.....	36

RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5 Resultados e Discussão.....	44
5.1 Estudos preliminares sobre atividade e seletividade.....	44
5.2 Estudo da influência do tempo na hidrogenação do biodiesel	51
5.3 Reciclo da fase iônica	55
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	58
REFERÊNCIAS	61
ANEXOS	65

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

ASTM: American Standard Testing Methods
DAI: Dialquilimidazólio
EMAG: Éster Metílico de Ácido Graxo
EN: European Normalization
EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FTIR: Fourier Transformate Infrared
HPLC: High Performance Liquid Chromatography
IV: Iodine Value
LD: Limite de detecção
LI: Líquido Iônico
Pd(OAc)₂: Acetato de Paládio
SD: Standard Deviation
TOF: Turnover Frequency
UV: Ultravioleta

Lista de tabelas

Tabela 1. Composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras.....	8
Tabela 2. Porcentagem de isômero <i>trans</i> na hidrogenação com Pd/C e Ni comercial.....	17
Tabela 3. Influência das condições reacionais sobre velocidade da hidrogenação, concentração de catalisador, seletividade do 18:2 e isomerização.....	21
Tabela 4. Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos baseados no cátion 1-alkil-3-metil-imidazol e ânion X.....	24
Tabela 5. Solubilidade do H ₂ em solventes orgânicos e em líquidos iônicos,	28
Tabela 6. Parâmetros a, b e r da reta ^a $Y = aX + b$	37
Tabela 7. Faixa de concentração e tempo de retenção de cada EMAG.....	37
Tabela 8. Porcentagem dos EMAGs no biodiesel com concentração de	42
Tabela 9. Hidrogenação do biodiesel a 50 °C e pressão inicial de 10 atm por catalisadores de Paládio	44
Tabela 10. Hidrogenação do biodiesel de soja com catalisador Pd(OAc) ₂ dissolvido em 2 mL de BMI.BF ₄ em diversas condições reacionais.....	46
Tabela 11. Hidrogenação do biodiesel de soja de 0 a 5760 min. Condições reacionais: p _{H₂} = 10 atm; mol % = 0,01; T = 50 °C; 2 mL de BMI.BF ₄	52
Tabela 12. Hidrogenação do biodiesel de soja com a mesma fase iônica.	55

Lista de figuras

Figura 1. Principais ácidos graxos óleo de soja.	7
Figura 2. Estruturas de ressonância do radical alílico 18:2 e 18:1. X é o agente iniciador da oxidação do óleo de soja (figura 2a).	9
Figura 3. Esquema geral das reações envolvidas na autooxidação onde X é o iniciador. .	10
Figura 4. Mecanismo de ataque radicalar do peróxido ao ácido graxo.	11
Figura 5. Formação de oxigênio singlete.	11
Figura 7. Reação de transesterificação do triglicerídeo.	13
Figura 8. Rota simplificada da hidrogenação do linolenato de metila	18
Figura 9. Mecanismo de hidrogenação ¹³ com catalisador de Níquel.	19
Figura 10. Exemplos de líquidos iônicos, representados por BMI.X, onde BMI é o cátion 1-butil-3-metil-imidazol e X é o ânion.	23
Figura 11. Estrutura tridimensional simplificada dos líquidos iônicos mostrando os canais do cátion e o arranjo dos ânions (esferas).	26
Figura 12. Modelo bidimensional simplificado do arranjo supramolecular ao arranjo de pares iônicos na diluição infinita.....	27
Figura 13. Esquema geral das reações envolvidas na síntese do BMI.BF ₄	32
Figura 14. Vista frontal do procedimento utilizado nas reações de hidrogenação.	34
Figura 15. Cromatograma do biodiesel obtido pelo método 1.....	36
Figura 16. Cromatograma do biodiesel obtido pelo método 2.....	32
Figura 17. Espectro ¹ H-RMN da mistura 18:1 e 16:0 coletada do HPLC.	40
Figura 18: Imagens da entrada 7 obtida por MET com escala de 100 nm.....	45
Figura 19. Cromatograma do biodiesel (preto), reação 11 (vermelho) e reação 17 (azul). Na expansão, os picos do 18:0.	47
Figura 20. Efeito da pressão de hidrogênio na formação de 18:1 <i>trans</i>	48
Figura 21. Porcentagem dos EMAG em função do tempo.	53
Figura 22. Índice de iodo calculado em função do tempo.	54
Figura 23. Rendimento da hidrogenação do biodiesel em aumento (+) e diminuição (-) de EMAG nas reações 33-38.	56

INTRODUÇÃO GERAL

1 Introdução

Em 2003, surgiu no Brasil o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (Decreto Presidencial de 23/12/03, PNPB), que pretendia prevenir a carência energética através da ampliação gradativa da presença de fontes renováveis na matriz energética brasileira. Esse programa também pretendia diminuir gastos na importação de diesel que poderá atingir uma economia de cerca de US\$ 425 milhões, reduzindo o nível de desemprego e melhorando a distribuição de renda no país com a adoção do biodiesel.¹

O biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres de ácidos graxos produzidos pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, sendo mais utilizados os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs).¹ O biodiesel surgiu como uma alternativa à diminuição da dependência dos derivados de petróleo e um novo mercado para as oleaginosas. Ele apresenta muitas vantagens sobre o diesel de petróleo, tais como menor emissão de poluentes, biodegradabilidade, alto ponto de fulgor e semelhante índice de cetano.²

Entre outras propriedades, é preciso melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Um alto teor de cadeias alquílicas poliinsaturadas contribui para o aumento da instabilidade oxidativa do biodiesel.³ Esses compostos poliinsaturados aceleram a autooxidação devido à presença de posições alílicas e dialílicas em suas cadeias carbônicas, que estabilizam o intermediário radicalar.³

Visando aplicações tecnológicas, é de suma importância que o biodiesel seja estabilizado antes da sua comercialização.^{4,5} Vários podem ser os métodos, mas a hidrogenação é a mais utilizada. No processo de hidrogenação, parte das duplas ligações é saturada, enquanto algumas duplas são isomerizada de *cis* para *trans*. A hidrogenação de óleos vegetais em escala industrial, que utiliza altas temperaturas e uma dispersão de Ni finamente dividido, produz de 15 a 30 % de isômeros *trans*.⁴ Assim, a isomerização e a baixa saturação influenciam diretamente nas propriedades físicas do produto hidrogenado (fluidez, viscosidade, ponto de fusão, etc).⁴

Inúmeras publicações e patentes, desde o início do século XX, sobre hidrogenação de óleos foram publicados e aplicados à indústria. Diversos catalisadores, reatores, solventes, etc, foram testados. Porém, poucos obtiveram alta atividade associada à alta seletividade em evitar a formação de produto saturado e isomerizado na forma *trans*.³

Uma das alternativas é modificar o solvente utilizado. Como será dito mais adiante, a baixa concentração de hidrogênio disponível para reagir e a baixa solubilidade desse gás no óleo, provoca resistência à transferência de massa na fase líquida.⁶ Esses fatores conduzem a baixas taxas de reação e alta isomerização.⁷

Os líquidos iônicos (LIs) têm despontado como excelentes solventes para a catálise bifásica por compostos de metais de transição como níquel, cobalto e paládio.⁸⁻¹¹ Além disso, esse sistema permite separar facilmente os produtos ao final da reação, podendo os catalisadores serem recuperados e reutilizados, com baixa geração de subprodutos e ausência de solventes orgânicos.^{12,13} Dentre as vantagens de se utilizar os líquidos iônicos destacam-se as baixas temperaturas de transição de fase, condutividade relativamente alta, larga janela eletroquímica (> 6 V) e pressão de vapor desprezível.¹⁴

Além disso, os LIs foram reconhecidos como excelentes solventes para reações que utilizam metais de transição, estabilizando espécies que, em solventes convencionais, seriam instáveis.¹⁰ Neste sentido, os LI apontam ser o meio ideal para a realização de reações promovidas por catalisadores de paládio na hidrogenação do biodiesel.

Foram encontradas na literatura várias técnicas cromatográficas de análise de EMAGs, das quais a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi considerada a mais adequada. Essa técnica possui a vantagem de utilizar baixa temperatura de análise, permitir coleta de frações do eluente para posterior análise e alta seletividade, gerando ótimas separações.^{15,16} Vários métodos já foram propostos, mas pouco sobre análise de biodiesel com detecção no ultravioleta (UV).¹⁷

OBJETIVOS

2 Objetivos

O primeiro objetivo deste trabalho é desenvolver um método cromatográfico capaz de separar e quantificar todos os EMAGs presentes no biodiesel.

O segundo objetivo é avaliar a performance do catalisador Pd(OAc)₂ dissolvido no líquido iônico BMI.BF₄ na hidrogenação parcial do biodiesel em sistema catalítico bifásico. Dessa maneira, o objetivo de se empregar o LI na hidrogenação é melhorar a atividade catalítica quando comparado a sistemas homogêneos tradicionais.

O objetivo maior deste trabalho é obter alta seletividade na remoção completa dos EMAGs poliinsaturados (18:3 e 18:2), convertendo-os em produtos monohidrogenados (18:1), preferencialmente na forma *cis*, além de evitar a formação do produto saturado (18:0).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Óleos e gorduras

3.1.1 Classificação e propriedades

Uma primeira classificação dos lipídeos é a que os divide em lipídeos simples e lipídeos complexos.³ Óleos e gorduras são lipídeos simples, compostos por ésteres de ácidos graxos. Estes, geralmente, são ácidos monocarboxílicos de cadeia normal, saturada ou insaturada, linear ou ramificada.³

Vale ressaltar que na natureza predominam os isômeros *cis* (Z). Na Figura 1 são mostradas algumas estruturas dos principais ácidos graxos naturais, com exceção do elaídico (artificial), disposto na configuração *trans* (E).

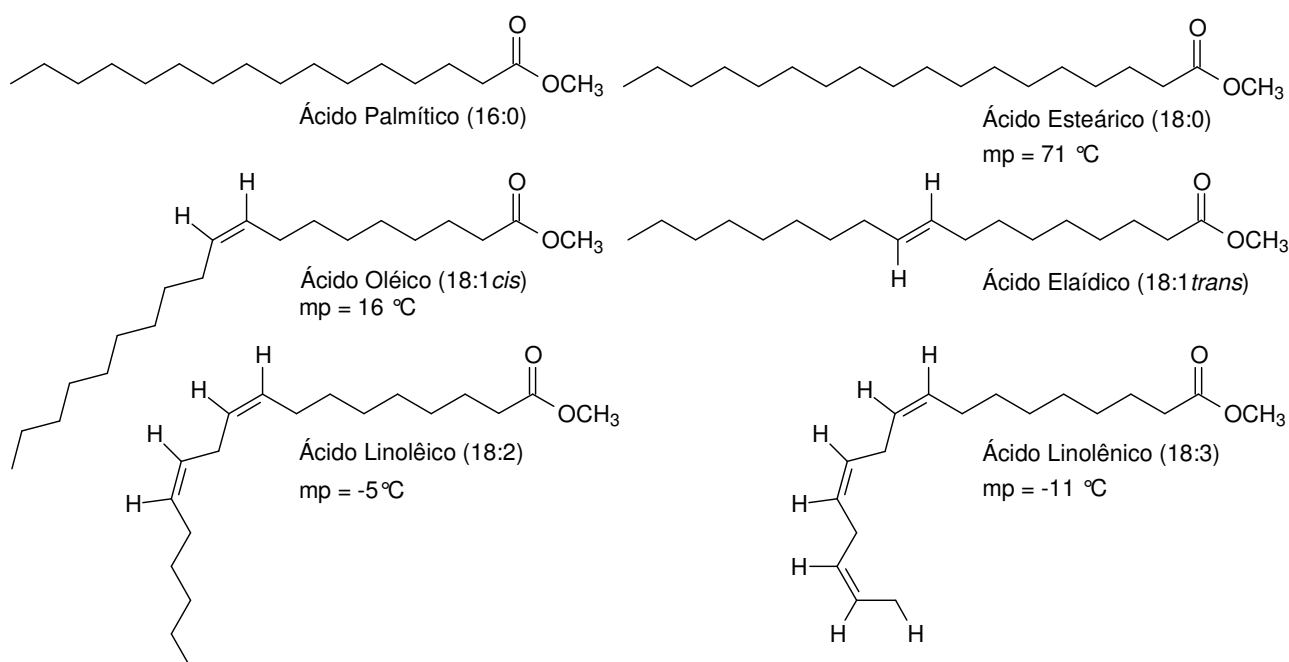


Figura 1. Principais ácidos graxos óleo de soja.

A estrutura de um ácido graxo pode ser indicada mediante uma notação simplificada, na qual se escreve o número de átomos de carbono seguido de dois pontos e depois o número que indica quantas insaturações existem na cadeia carbônica. O

ácido oléico, por exemplo, pode ser representado por 18:1, o qual possui apenas uma dupla ligação numa cadeia de 18 carbonos contados a partir da carbonila. Desta forma, na Tabela 1 está representada a composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras.

Tabela 1. Composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras.¹⁸

Fonte	Ácidos graxos (%m/m)					Saturação total (%)	
	16:0	18:0	18:1 <i>cis</i>	18:2	18:3	Saturados	Insaturados
Canola	4	2	60	21	11	6	92
Girassol	5	3	34	56	<1	8	90
Soja	8	4	23	54	7	12	84
Gordura de Piqui	40	2	47	4		42	51
Banha de porco	24	10	51	11	<1	37	62
Gordura de frango	22	6	40	20	2	30	62

Uma outra classificação importante é a que divide os lipídeos simples em óleos e gorduras. A diferença básica entre eles é que os óleos são líquidos em condições ambientes (25 °C), enquanto as gorduras são sólidas ou pastosas nestas condições.¹⁹ Esta propriedade é devida, principalmente, à composição dos óleos que são formados, em grande parte, por ácidos graxos insaturados, enquanto as gorduras por ácidos saturados (Tabela 1).

Uma cadeia carbônica longa e saturada permite que as cadeias vizinhas interajam mediante forças de van der Waals e formem uma estrutura organizada.²⁰ Este “empacotamento” das cadeias carbônicas aumenta o ponto de fusão das gorduras, tornando-as sólidas à temperatura ambiente. A presença de uma insaturação *cis* “dobra” a cadeia carbônica do ácido graxo, prejudicando a interação entre as cadeias carbônicas. Essa irregularidade dificulta o “empacotamento” nesses lipídeos, sendo responsável pelo aspecto líquido dos óleos à temperatura ambiente. Por outro lado, a presença de dupla ligação na forma *trans* tem pouco efeito sobre a configuração da cadeia, visto que as cadeias carbônicas têm maior facilidade para interagir umas com as outras. Dessa forma, a dupla em *trans* gera comportamento semelhante ao lipídeo saturado.

Como se pode depreender da Tabela 1, existem muitas fontes de óleos com alta porcentagem de ácidos graxos poliinsaturados. Esses ácidos graxos são muito mais suscetíveis à oxidação do que os monoinsaturados.²¹ Por exemplo, as taxas relativas de autoxidação⁴ do 18:1, 18:2 e 18:3 são, respectivamente, 1, 41 e 98.²¹

As duplas ligações dos ácidos graxos poliinsaturados (18:2, 18:3, por exemplo) estão dispostas na forma não conjugada, separadas por grupos metilênicos (CH₂). Esses hidrogênios metilênicos são extremamente reativos, podendo ser removidos por espécies radiculares ou nucleofílicas, por exemplo. No processo de oxidação dos lipídeos, esses hidrogênios são perdidos, formando um intermediário radicalar. A dupla ligação estabiliza o radical mediante um sistema de conjugação radical alílico, mostrado na Figura 2. Portanto, quanto mais duplas ligações, maior será a estabilidade do radical alílico e maior será a reatividade do ácido graxo.²²

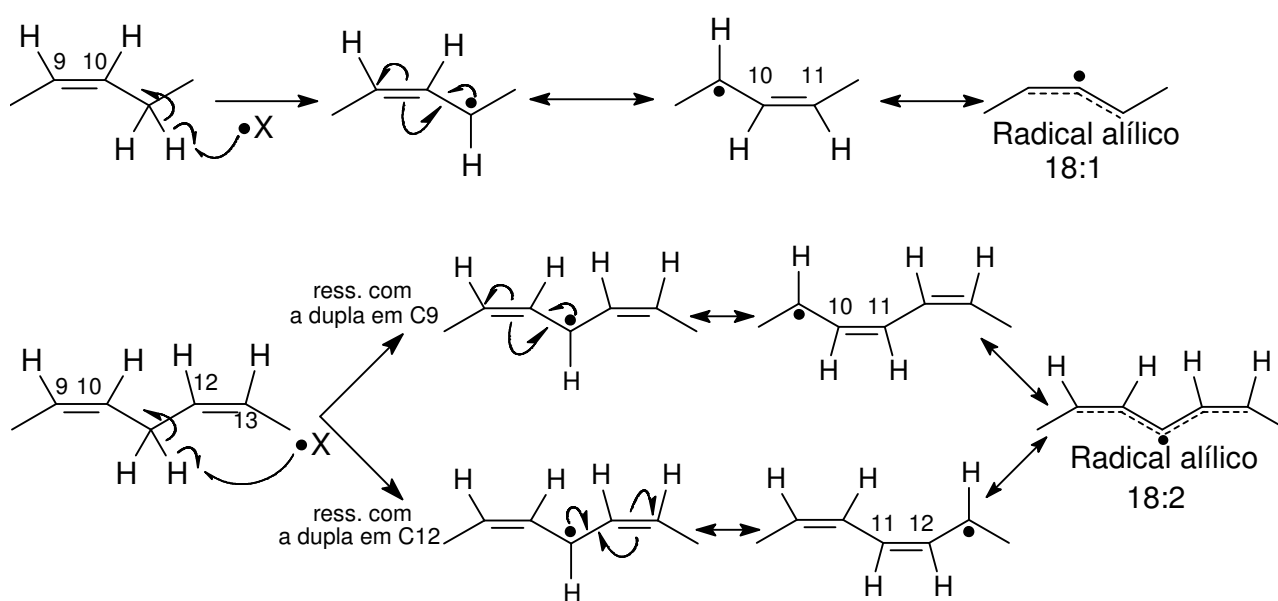


Figura 2. Estruturas de ressonância do radical alílico 18:2 e 18:1. X é o agente iniciador da oxidação do óleo de soja (Figura 3).²²

3.1.2 Oxidação dos óleos

A oxidação dos óleos reduz o valor econômico do material e o torna menos aceitável no mercado. Odores indesejados, alteração na cor original e produtos tóxicos

são gerados nesse processo. A oxidação dos óleos e gorduras é, geralmente, detectado pelo aparecimento do ranço.

Existem dois tipos principais de oxidação de óleos: a hidrolítica e a oxidativa.⁵ No primeiro caso são produzidos ácidos graxos pela ação de enzimas lípases presentes nas sementes das oleaginosas ou lípases de origem microbiana. A rancidez hidrolítica também pode ocorrer de forma não enzimática, como ocorre nos processo de fritura, cuja alta temperatura produz os ácidos graxos livres. Já na rancidez oxidativa, também chamada de autoxidação, o lipídeo é degradado pela ação do oxigênio atmosférico que reage com as duplas ligações dos ácidos graxos. Nesse processo são formados peróxidos e hidroperóxidos.

O mecanismo dessa reação tem sido estudado⁵ e a seqüência das reações é apresentada em três estágios: iniciação, propagação e terminação, típicos de reações radicalares. Como mostrado na Figura 3, na etapa de iniciação (a) um átomo de hidrogênio do carbono alfa a dupla ligação é perdido para o agente iniciador X, formando um pequeno número de moléculas muito reativas que possuem um elétron desemparelhado, os radicais livres. Nas reações de propagação, o oxigênio atmosférico reage com os radicais livres gerando radicais peróxido (b). O radical livre possui estruturas ressonantes que o estabilizam e aumentam seu tempo de vida. Os radicais peróxido reagem com outros ácidos graxos insaturados, formando hidroperóxidos e outro radical (c). Eventualmente, a concentração de radicais livres atinge um ponto que eles começam a reagir entre si formando produtos estáveis e finalizando o processo (e).

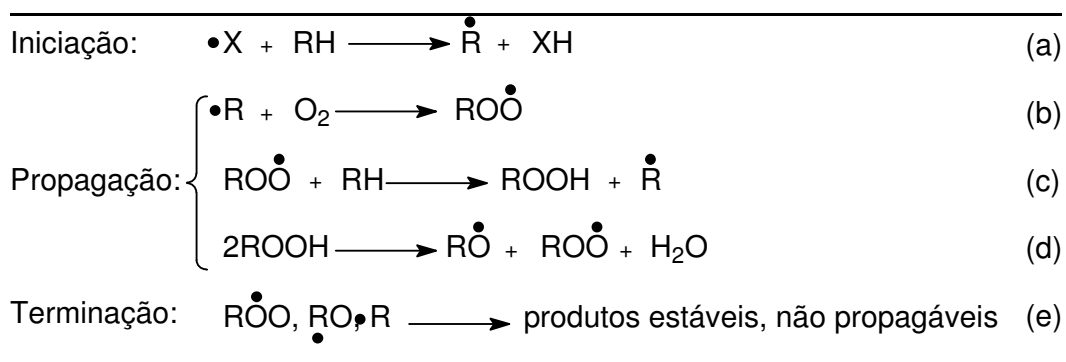


Figura 3. Esquema geral das reações envolvidas na autoxidação onde X é o iniciador.⁵

Como dito, todas as reações citadas envolvem mecanismos radicalares. Como esclarecimento, na Figura 4 está indicado um exemplo de mecanismo estendido da reação (c) da Figura 3.

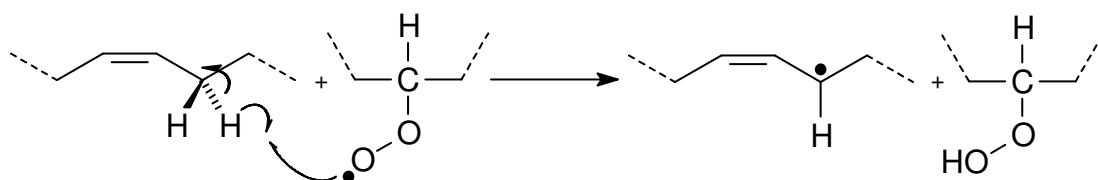


Figura 4. Mecanismo de ataque radicalar do peróxido ao ácido graxo.²¹

Até recentemente, não se sabia o real motivo do aparecimento do primeiro radical livre na reação de iniciação (X). Contudo, hoje é largamente aceito na literatura que a reação de iniciação envolve uma forma de oxigênio de alta energia, de vida muito curta, mas muito reativo, conhecido como oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$).^{5,21} Os pigmentos vegetais (clorofila) ou animais (compostos de hematina: hemoglobina, mioglobina e citocromo), servem de sensibilizadores para transformar, sob a ação da luz, o oxigênio tripleto (estado normal) num estado singlete (estado excitado). O oxigênio sofre inversão de spin (Figura 5) de um dos elétrons do orbital antiligante (HOMO), passando a ter dois elétrons emparelhados e um orbital vazio. Esta configuração corresponde ao oxigênio singlete com 23 cal mol^{-1} a mais (menos estável).

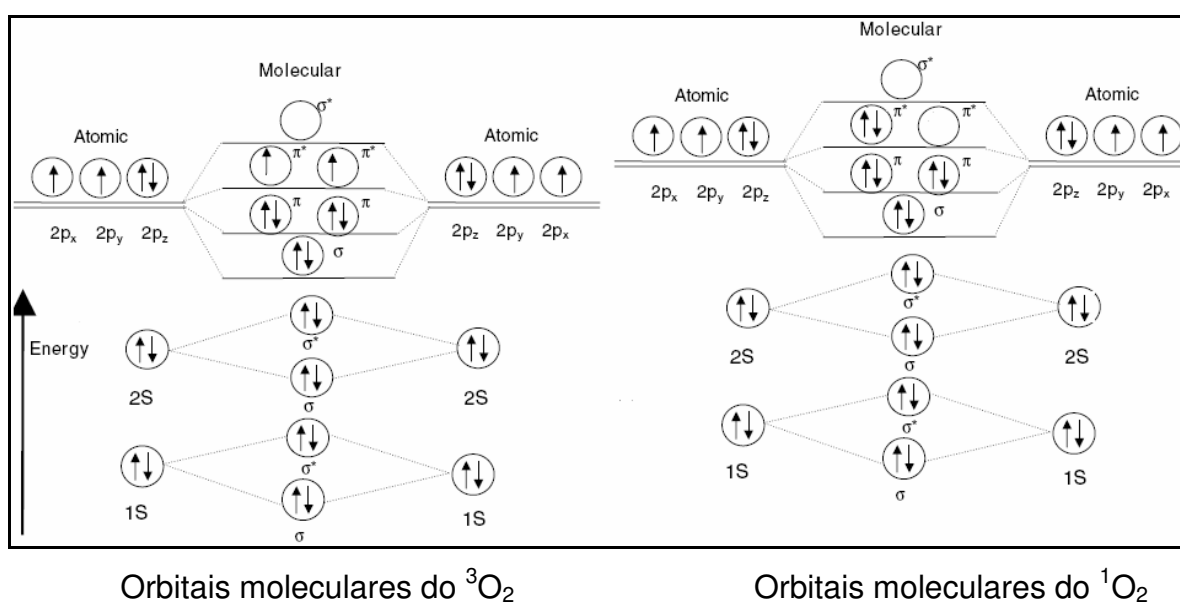


Figura 5. Formação de oxigênio singlete.²¹

Assim, o oxigênio singlete pode reagir com as duplas ligações dos ácidos graxos, como ilustrado na Figura 6a, para formar hidroperóxidos.

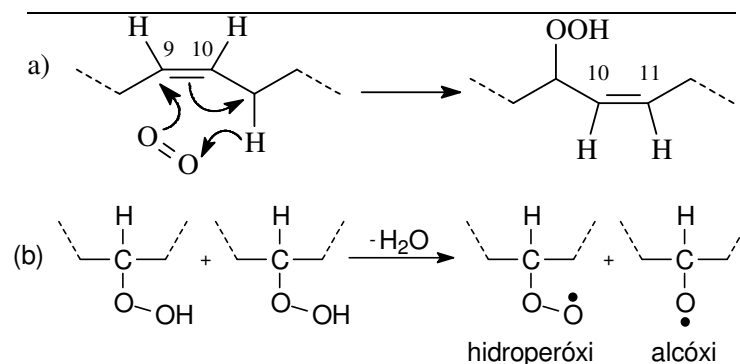


Figura 6. Reação do oxigênio singlete com o ácido graxo (a) e decomposição dos hidroperóxidos (b).⁵

Na reação da Figura 6a, a ligação dupla pode mudar sua configuração de *cis* para *trans* ao mesmo tempo em que pode se mover ao longo da cadeia. O hidroperóxido é estável em determinadas condições (temperatura amena e ausência de metais), mas a autoxidação propriamente dita se inicia quando esses primeiros hidroperóxidos se decompõem em radicais hidroperóxi e alcóxi (reações d da Figura 3 e b da Figura 6). Eles são reativos o suficiente para remover os hidrogênios ligados ao carbono alfa da insaturação (Figura 3a) e, com maior velocidade, os hidrogênios ligados ao carbono entre duas duplas ligações (hidrogênios alílicos). Por exemplo, a energia necessária para remover o hidrogênio em C11 do ácido linoléico é de 75 kcal mol^{-1} , enquanto que no C14 do ácido linolênico requer 50 kcal mol^{-1} .²¹

À medida que se prossegue a reação em cadeia, a formação de produtos de oxidação se torna progressivamente importante. Os radicais alcóxi dão origem a aldeídos, cetonas e álcoois, assim como continuam a fornecer os radicais livres. Os cátions dos metais de transição (pequenas quantidades estão inevitavelmente presentes em óleos processados, armazenados ou utilizados em recipientes metálicos) são catalisadores importantes na quebra dos hidroperóxidos. Esses aldeídos, formados na clivagem da cadeia carbônica, dão origem ao odor característico de gordura rançosa. Podem ser formados vários tipos de polímeros quando o óleo ou gordura é exposto por um longo período a agentes oxidantes (luz, temperatura, etc). Estas reações não serão

exploradas neste trabalho, visto que o objetivo de discutir aqui a rancificação foi apenas compreender como ocorre a degradação do material.

3.2 Biodiesel

A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) definiu biodiesel como ésteres de cadeias longas derivados de ácidos graxos oriundos de lipídios renováveis (fontes não fósseis) como óleo vegetal ou gordura animal. Como fonte alternativa de combustível, tem se tornado bastante atrativo em relação ao diesel em decorrência dos seus benefícios ambientais. Atualmente, pode ser usado na sua forma pura ou misturado ao diesel derivado do petróleo.²

O biodiesel é tradicionalmente produzido pela transesterificação catalítica de óleos vegetais para reduzir a sua viscosidade (Figura 7).^{23,24} Podem ser usados como catalisadores uma base forte (NaOH²³, KOH^{23,25}, etc), um ácido forte (H₂SO₄²³, HCl²⁶) ou uma enzima (por exemplo, lípase²⁷). Como alternativa, podem ser usados complexos metálicos dos metais Sn, Pb, Cd e Hg coordenados, por exemplo, ao ligante 3-hidroxi-2-metil-4-pironato.²⁸

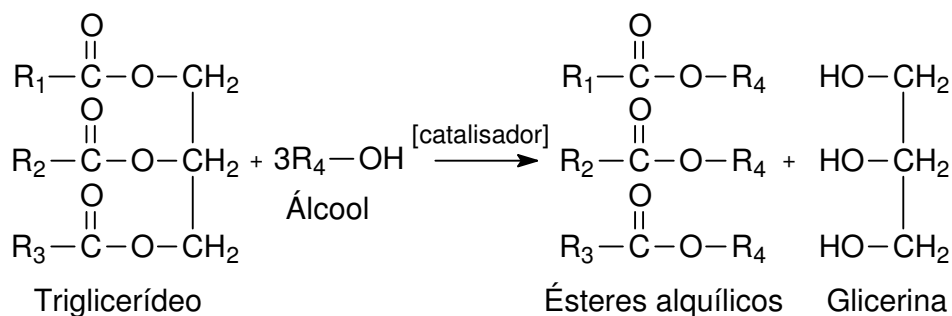


Figura 7. Reação de transesterificação do triglicerídeo.

Formam-se os ésteres alquílicos derivados dos ácidos graxos. Como a reação não é completa, formam-se também monoglicerídeos, diglicerídeos e, parte do triglicerídeo, (óleo) permanece sem reagir.

Como a reação de transesterificação não altera a cadeia carbônica do triglicerídeo, as cadeias denominadas de R₁, R₂ e R₃ na Figura 7 são as mesmas

cadeias dos ácidos graxos ilustrados na Figura 1. Logo, o processo de oxidação explicado anteriormente para óleos é semelhante ao processo de degradação do biodiesel. Portanto, o biodiesel também é carente de estabilidade oxidativa e é passível de ser hidrogenado para aumentar sua longevidade tanto no transporte, armazenamento e queima no motor a diesel.

A hidrogenação do biodiesel altera suas propriedades físicas, modificando sua viscosidade, tensão superficial e, principalmente, seu ponto de fusão. A eliminação gradual das insaturações e a formação de 18:0 e 18:1trans elevam o ponto de fusão do biodiesel. Assim, o conhecimento sobre o processo de hidrogenação parcial das insaturações permite controlar as propriedades físicas do produto hidrogenado. O biodiesel hidrogenado precisa permanecer líquido após a reação, devendo possuir boa porcentagem de produto mono-hidrogenado na forma cis e baixa porcentagem de 18:0.

A produção de biodiesel depende das características climáticas e culturais de cada região.^{29,30} Na Europa, o biodiesel produzido do óleo de canola é predominante. Nos países tropicais predomina o óleo de palma, enquanto que nos Estados Unidos e no Brasil prevalece o biodiesel de soja. Para cada região também varia as normas e leis impostas à regulamentação do uso do biodiesel combustível. Na Europa, a norma padrão EN 14214 inclui o índice de Iodo (IV), que é uma medida direta do número de ligações duplas existentes na amostra, máximo de 120 mg de I₂ por grama de óleo. Já a norma americana ASTM D6751 não tem nenhuma restrição com relação ao IV do óleo de soja.³⁰

Pela Tabela 1, nota-se que os óleos de soja e girassol possuem alta porcentagem de 18:2. Já o óleo de canola, o ácido graxo 18:1 predomina com 60 % da composição total. Portanto, a alta porcentagem de ácidos graxos poliinsaturados contribui para a redução da estabilidade oxidativa do óleo de soja e girassol.

3.3 Hidrogenação dos óleos

3.3.1 Objetivos e importância da hidrogenação

As condições de armazenamento dos óleos devem evitar agentes oxidantes como luz, ar, altas temperaturas e contaminantes cataliticamente ativos à oxidação (metais,

por exemplo).⁴ Como dito anteriormente, é indispensável que o lipídeo seja estabilizado antes de ser comercializado. Aqueles óleos (Tabela 1), com alto teor de ácidos graxos poliinsaturados, devem ser submetidos ao processo de hidrogenação.

O objetivo da hidrogenação é aumentar a estabilidade oxidativa e ajustar o ponto de fusão do óleo a um valor desejado. Além disso, a hidrogenação permite prolongar as suas propriedades originais quando o produto é estocado por longa data, mantendo suas propriedades lépticas e aromáticas.³

Para se ter uma idéia da importância da hidrogenação, quando a porcentagem de 18:3 é reduzida por hidrogenação de 7,2 para 3,5 % e a de 18:2 reduzido de 52,6 para 40,2, a estabilidade oxidativa aumenta em 171 %²⁹ (essa estabilidade é medida por um aparelho próprio para análise de estabilidade de óleos a 60 °C e é definida como o período de tempo em que o material é exposto a condições oxidantes e seu grau começa a aumentar abruptamente (AOCS OSI Cd 12b-92)).³¹

A aplicação da hidrogenação à conversão química dos óleos foi a mais importante e a mais significativa de todas as melhorias químicas verificadas na indústria.⁴

3.3.2 Processo de hidrogenação convencional do óleo de soja

Um exemplo de produto obtido pelo processo convencional é a margarina, que é obtida pela hidrogenação catalítica de óleos vegetais. A produção de margarina utiliza reatores de alta pressão, sem fluxo contínuo de hidrogênio. São utilizadas temperaturas de 373 a 423 K, dispersão de Ni finamente dividido como catalisador e pressões inferiores a 1 MPa.³² Nesse processo, parte das duplas ligações é saturada, enquanto boa porcentagem é isomerizada de *cis* para *trans*. Em escala industrial, a formação de isômeros *trans* varia entre 30 e 40 %.³²

3.3.3 Condições utilizadas: reator e catalisadores

O reator deve possuir um sistema de aquecimento eficiente e homogêneo, de modo que todo o reator seja mantido à mesma temperatura. Visto que a reação de hidrogenação é exotérmica, todos os pontos do reator devem ser mantidos na mesma temperatura para que não haja gradientes de temperatura que afetem no estudo cinético

do processo. Industrialmente, a hidrogenação é realizada sobre fluxo descontínuo de hidrogênio (batelada) e deve cumprir os seguintes requisitos:³³

- A agitação deve ser bastante eficiente para que a distribuição de catalisador no óleo seja a mais homogênea possível;
- O reator deve ser hermeticamente fechado por questões de segurança;
- O hidrogênio deve dissolver e dispersar na mistura o óleo/catalisador;
- O calor fornecido ao reator deve ser fornecido de maneira homogênea mantendo a temperatura do meio reacional constante durante a reação.

Para que a reação ocorra, é necessário que o hidrogênio gasoso, óleo líquido e catalisador estejam juntos a uma pressão e temperatura adequados. Trata-se de uma catálise heterogênea, na qual o catalisador não entra em solução, mas catalisa uma reação entre um gás e um líquido.

Atualmente, a hidrogenação de óleos e gorduras na indústria de alimentação é realizada quase que exclusivamente por catalisadores de Ni, devido seu baixo custo e alta atividade.³² Porém, a sua alta toxicidade,³⁴ que representa um aumento nos custos do processo de filtragem, vem aumentando o interesse dos pesquisadores em investigar outros metais.

Os catalisadores mais empregados em catálise homogênea são complexos dos metais de transição solúveis no óleo. Em catálise heterogênea, utilizam-se metais como Pd, Pt, Cu, Ag, Rh, Ir, Os e Ru suportados em sílica,³⁵ alumina,³⁶ e carbono,³⁷ por exemplo. Normalmente, o suporte aumenta a superfície catalítica e promove a atividade do catalisador. Isto permite que esses catalisadores de metais nobres sejam utilizados em menor proporção. O alto custo desses metais exige que eles possam ser facilmente recuperados após a reação e reutilizados várias vezes, mantendo sua atividade e seletividade.

Estudos de Grau³⁸ e Zajcew³⁹ permitem avaliar as propriedades de cada metal em relação ao produto esperado:

- Atividade: Pd > Rh > Pt > Ir > Ru
- Isomerização das posições das duplas ligações: Pd > Rh > Ru > Ir > Pt
- Isomerização *cis/trans*: Pd > Rh > Ru ~ Pt
- Seletividade: Pd > Rh > Pt > Ru >> Ir

Os catalisadores de Pd e Pt são mais seletivos em evitar a formação de isômeros *trans* em relação ao Ni.³⁸ Esses catalisadores são bastante ativos na reação de hidrogenação a temperaturas amenas (323-363K),³⁸ enquanto os catalisadores de Ni exigem maior gasto com temperatura (423-493K).³² Comparando catalisadores de Pd/C e Ni comercial, Tabela 2, percebemos essa maior seletividade do Pd em relação ao Ni.

Tabela 2. Porcentagem de isômero *trans* na hidrogenação com Pd/C e Ni comercial.⁴⁰

Catalisador	Índice de lodo	% <i>trans</i>
Ni	94	35
Pd	90	6.5

O progresso da hidrogenação do óleo depende, entre outros, das propriedades texturais do catalisador. Área superficial, tamanho e volume de poro são bastante importantes no andamento da reação. Além disso, inibidores podem ser adsorvidos pelo catalisador e interromper o processo de adsorção dos reagentes. O óleo deve estar livre de enxofre, proveniente da oleaginososa, e o hidrogênio deve ser de alta pureza (grau analítico, 99.999 %).⁴

3.3.4 Mecanismo da reação de hidrogenação

Quando um alceno é colocado para hidrogenar na presença de catalisador, paralelamente ocorrem reações de isomerização. Para simplificar, na Figura 8 estão representadas as reações de hidrogenação e isomerização apenas do 18:3. As reações no sentido vertical são de hidrogenação, nas quais dois átomos de hidrogênio são adicionados ao reagente; as reações na vertical são de isomerização, nas quais a insaturação tem sua posição ou geometria modificada.

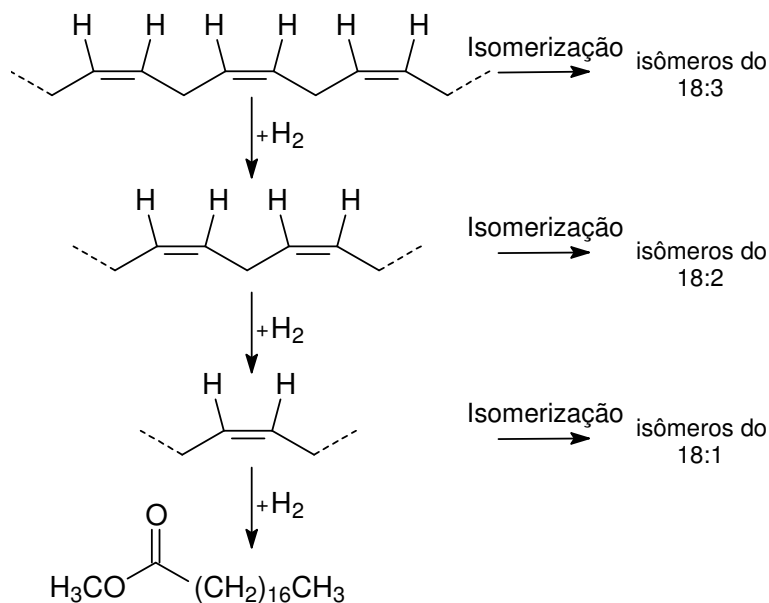


Figura 8. Rota simplificada da hidrogenação do linolenato de metila.⁴¹

Investigando detalhadamente o porquê desses produtos, faz-se necessário compreender o mecanismo da reação de hidrogenação dos derivados dos ácidos graxos. No mecanismo da reação, os reagentes, hidrogênio e substrato, devem interagir com o metal. A chave desta interação vem do fato de que os metais possuem orbitais 3d deficientes de elétrons. Isto faz com que a superfície do metal seja suscetível a ataques nucleofílicos de outras moléculas. Muitas das moléculas de hidrogênio são dissociadas quando interagem com a superfície metálica⁴² A interação entre o ácido graxo e o metal pode ser simétrica ou assimétrica.⁴³ Na primeira, o orbital π da dupla ligação interage com o metal; na segunda, apenas um átomo de carbono ou um átomo de hidrogênio interage com o metal. Na primeira interação, a ligação π será quebrada e a molécula pode girar livremente ao redor da ligação sigma C-C.

Existem vários mecanismos que podem ser adotados para explicar as observações experimentais, tais como taxa de reação, seletividade, isomerização geométrica e de posição. Porém, o mais aceito foi o proposto por Coenen.⁴⁴ A molécula adsorvida (Figura 9), na forma de um intermediário semi-hidrogenado, pode passar por quatro rotas mecanísticas: ela pode desorver sem nenhuma mudança, reagir com outro átomo de hidrogênio e desorver na forma saturada, isomerizar de *cis* para *trans* ou isomerizar a posição da dupla ligação.

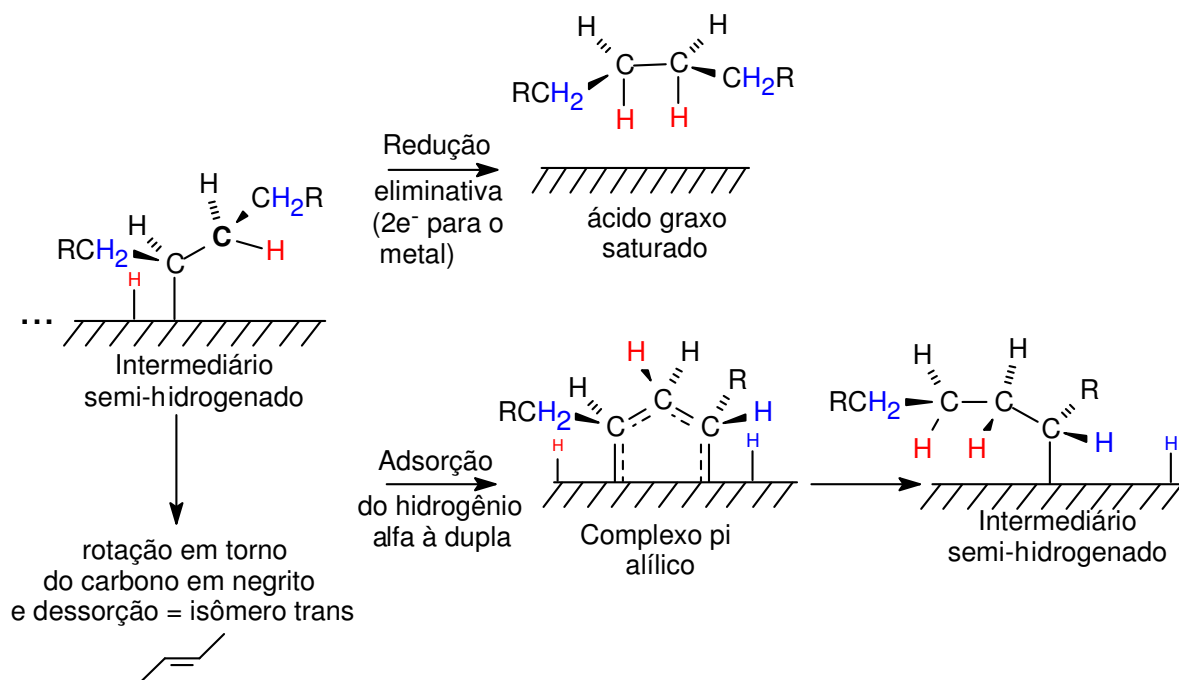


Figura 9. Mecanismo de hidrogenação com catalisador de Níquel.⁴⁶

São formas de isomerização:

a) Isomeria de posição: é o deslocamento da dupla ligação pela cadeia carbônica. Desta forma, se os átomos de hidrogênios na cor azul forem perdidos para o metal, o isômero é formado. A nova dupla ligação será localizada uma posição adjacente à original. Esse processo pode se repetir várias vezes e a dupla pode percorrer toda a cadeia carbônica.

b) Isomeria *cis/trans*: Se, no estado semi-hidrogenado, o hidrogênio na cor vermelha for adsorvido à superfície do metal, a cadeia sofrerá rotação para uma conformação mais estável, formando o isômero *trans*. A formação de isômeros *trans* é resultante das condições de hidrogenação e da natureza da superfície do catalisador. A forma de explicar isso é assumindo que nem todos os sítios ativos do catalisador foram ocupados por átomos de hidrogênio. O tempo de vida do intermediário semi-hidrogenado dependerá da concentração de átomos de hidrogênio adsorvidos. Se eles estão presentes em grande quantidade, o intermediário será hidrogenado completamente e dessorverá da superfície do metal na forma saturada. Assim, a isomerização será

suprimida. Se em pequena concentração de hidrogênio, o intermediário semi-hidrogenado estará sujeito à isomerização.

Coenen⁴⁴ postulou que, inicialmente, todos os ácidos graxos são adsorvidos à superfície metálica por uma dupla ligação. Em baixas concentrações de hidrogênio, os poliinsaturados podem perder seu hidrogênio metilênico, ficando ligados ao metal por três átomos de carbono. Em seguida, a outra dupla ligação pode ser adsorvida, devido ao favorecimento geométrico. Dessa forma, ocorrerá uma monopolização da superfície metálica pelos ácidos graxos poliinsaturados, resultando numa maior seletividade desses em relação ao 18:1.

Esta teoria de Coenen pôde ser confirmada pelo trabalho de Hsu e colaboradores¹⁴. Neste trabalho, o óleo de canola foi hidrogenado com catalisador de Paládio suportado em carbono. Segundo os autores, a alta pressão de hidrogênio ocupa praticamente todos os sítios disponíveis na superfície do catalisador e impede que os ácidos graxos poliinsaturados alcancem o estado “poli-adsorvido”, citado no parágrafo acima. Desta forma, o estado inicial do 18:3, 18:2 e 18:1 foram idênticos. Porém, a pressões mais baixas, a teoria postulada por Coenen foi confirmada, de forma que o 18:3 e 18:2 reagiram primeiro que o 18:1, gerando um aumento deste no início da reação.⁴⁴

A seletividade do 18:2 foi definida como S_L , sendo a preferência de hidrogenação do 18:2 em detrimento do 18:1.⁴⁴ Em outras palavras, uma seletividade de 100 % para o 18:2 significa que ele será hidrogenado a 18:1 antes da primeira molécula de 18:1 ser hidrogenada a 18:0. Coenen explica que a seletividade é definida pela estrutura do poro do catalisador. Supondo que a primeira dupla ligação de um dieno seja hidrogenada, a presença de poros estreitos no catalisador fará com que haja uma baixa difusão da molécula do substrato, levando a um longo tempo de residência dentro do poro. Portanto, a chance dessa molécula ser hidrogenada será alta e a seletividade será baixa. Caso contrário, se o poro for volumoso, a seletividade será maior. Outro fator é que, se o metal está em baixa concentração de hidrogênio adsorvido em sua superfície, o 18:1 dessorverá sem ser saturado. Portanto, baixa disponibilidade de hidrogênio resultará em alta seletividade, como representado na Tabela 3.

Tabela 3. Influência das condições reacionais sobre velocidade da hidrogenação, concentração de catalisador, seletividade do 18:2 e isomerização *cis/trans*.⁴⁰

Parâmetro que aumenta	Efeito sobre...			
	Velocidade	[H ₂]	S _L	Isomerização
Pressão	+	+	-	-
Temperatura	+	-	+	+
Agitação	+	+	-	-
Concentração de catalisador	+	-	+	+

Como podemos ver, a concentração de hidrogênio disponível pode ser reduzida de duas formas: primeiro, pela diminuição da pressão e/ou pela menor intensidade de agitação; segundo, pelo aumento do consumo de hidrogênio, devido ao aumento da taxa de reação. Isto pode ser efetivado pelo aumento da temperatura e da concentração de catalisador.

As reações de isomerização e saturação das duplas ligações são fundamentais nas propriedades físicas (fluidez, viscosidade, ponto de fusão, etc) do produto hidrogenado. Quanto maior a porcentagem de isômeros *trans* e 18:0, maior será o ponto de fusão.

3.3.5 Solventes alternativos para a hidrogenação de óleos

A hidrogenação dos óleos é um processo centenário e já foi bastante desenvolvido e estudado. Atualmente, existem inúmeras formas para melhorar a estabilidade oxidativa, sendo que vários catalisadores, solventes e reatores já foram desenvolvidos. Porém, no quesito de Química verde, existem muitos pontos a serem desenvolvidos para tornar a hidrogenação menos agressiva ao meio ambiente. O desenvolvimento de solventes “ecologicamente corretos” pode ser citado como uma área a ser melhorada.⁴⁶

A velocidade de hidrogenação é limitada pela concentração de hidrogênio na superfície catalítica e pela baixa solubilidade do gás no óleo, gerando forte resistência à

transferência de massa na fase líquida.⁴⁷ Esses fatores conduzem a baixas taxas de reação e alta isomerização.⁴⁸

Um dos exemplos de solventes alternativos são os solventes supercríticos. Podemos citar propano e CO₂ supercrítico. A hidrogenação com esses solventes pode envolver um sistema homogêneo (com uma fase). Pode também, ser heterogêneo com uma mistura de dois solventes supercríticos na presença da fase líquida óleo/catalisador.

Os benefícios da hidrogenação em meio supercrítico são evidentes, tanto do ponto de vista ecológico como econômico. Eles são facilmente separáveis dos produtos ao final da reação, permitindo o reciclo da fase catalítica.⁴⁶ Para interromper a reação, basta despressurizar gradualmente o reator. Outra vantagem é que os solventes supercríticos evitam o uso de solventes orgânicos na sua preparação.⁴⁶ Embora sejam apontadas muitas vantagens, o uso de solventes supercríticos é limitado pela sua baixa solubilidade no óleo.³³ Este comportamento é bastante semelhante aos solventes metanol, água e acetona, utilizados no processo convencional.

Uma classe de solventes mais atraentes são os líquidos iônicos. Porém, não há relatos na literatura que envolva o uso de líquidos iônicos na hidrogenação de óleos e gorduras, tampouco biodiesel.

3.4 Líquidos iônicos

3.4.1 Conceito, propriedades físico-químicas e estrutura

Líquidos iônicos (LIs) são definidos como compostos iônicos com baixa temperatura de fusão.^{49,50} Devido a fraca atração inter-iônica e, conseqüentemente, baixa energia reticular, esses compostos são líquidos à temperatura ambiente, podendo ser usados como solventes em diversas reações químicas.^{49,50}

Os íons constituintes dos LIs são mantidos por forças de interação Coulombianas de longo alcance, medida pela distância entre as moléculas. Nos líquidos iônicos também estão envolvidas as seguintes interações: ligações de hidrogênio (C-H---X), onde X é o ânion, empilhamento *pi* entre os anéis aromáticos e interações do tipo van der Waals entre as cadeias alifáticas.^{49,51}

Os LIs são geralmente sais de cátions orgânicos, tais como os cátions tetraalquilamônio, n-alquilpiridínio, tetraalquilfosfônio, trialquilsulfônio e 1,3-dialquilimidazólio (DAI), sendo os derivados deste último os mais conhecidos.⁵²

Os LIs têm sido utilizados como solventes “limpos” preenchendo os princípios da tão difundida Química Verde.⁵²⁻⁵⁵ As propriedades inerentes dessa classe de solventes tem atraído muitos pesquisadores, elevando sua aplicabilidade do laboratório à indústria. Eles também permitem uma fácil separação dos produtos da reação por simples decantação ou destilação da fase orgânica e reutilização dos catalisadores, com baixa geração de subprodutos. Alguns LIs são estáveis a altas temperaturas (300 °C), propiciando um largo controle cinético da reação o que, associado com suas excelentes propriedades solventes, permite o uso de pequenos reatores.⁵⁶

A primeira geração de líquidos iônicos à base do cátion imidazólio utilizava como ânions derivados de ácidos de Lewis fortes, como o AlCl_3 .⁵⁷ Esses LIs são sensíveis ao ar e à água. Posteriormente, esses ânions foram substituídos por ânions fracamente coordenantes, como BF_4^- , PF_6^- , CF_3CO_2^- , entre outros.⁵⁴ Com isso, formou-se uma nova classe de LIs estáveis. Essa nova classe difundiu-se rapidamente nos mais diversos campos da Química, resultando em inúmeros estudos em catálise multifásica.^{54,55,58} Na Figura 10 são mostrados alguns exemplos de LIs.

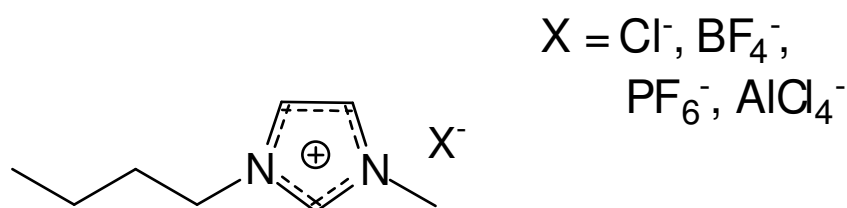


Figura 10. Exemplos de líquidos iônicos, representados por BMI.X, onde BMI é o cátion 1-butil-3-metil-imidazólio e X é o ânion.

Uma simples mudança do ânion ou da cadeia carbônica permite diferentes variações nas propriedades estruturais e físico-químicas do LI. Propriedades como hidrofobicidade, viscosidade, densidade e solvatação os diferenciam de solventes como

água e solventes orgânicos, a exemplo do BMI.BF₄ que é solúvel em água e diclorometano. Na tabela 4 são mostradas algumas dessas propriedades.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos baseados no cátion 1-alkil-3-metil-imidazol e ânion X.

R ^a	X ⁻	T _g (°C) ^b	T _f (°C) ^c	T _d (°C) ^d	η (mPa.s) ^e	d (g.cm ⁻³) ^f	σ (mS.cm ⁻¹) ^g
Et	BF ₄	- 92	13	447	37	1,28	14
nPr	BF ₄	- 88	- 17	435	103	1,24	5,9
nBu	BF ₄	- 85	-80	435	180 (233)	1,21	3,5 (8,6)
nBu	PF ₆	- 61	10	—	219 (312)	1,37	1,6 (6,5)
nBu	AlCl ₄	- 88	—	—	(294)	1,23	(24,1)
nBu	CF ₃ SO ₃	— ^h	16	—	90	1,22	3,7
nBu	CF ₃ CO ₂	- 30	—	—	73	1,21	3,2

a) R é a cadeia alquílica ligada a N₁ da figura 8; b) T_g = temperatura de transição vítrea; c) T_f = ponto de fusão; d) T_d = temperatura de decomposição; e) η = viscosidade a 25 °C e, entre parênteses, a 30 °C; f) d = densidade a 25 °C; g) σ = Condutividade a 25 °C e, entre parênteses, a 60 °C. h) (—) valor não disponível na literatura.

Como regra geral, Wilkes⁵⁹ e colaboradores, para líquidos iônicos formados a partir da mistura de cloreto de di-alkylimidazólio e cloreto de alumínio com diferentes composições, observaram uma linearidade entre a variação das densidades com o aumento do número de átomos de carbonos no radical alquílico da posição 1 do anel imidazólio e com a fração molar em alumínio. Foi constatado que o aumento da cadeia alquílica diminui a densidade, observação válida para até 8 carbonos. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento dos graus internos de liberdade rotacional devido ao aumento da cadeia alquílica. Isto diminui o empacotamento entre as espécies iônicas e diminui a densidade. Por outro lado, o aumento da fração molar ou peso do ânion, eleva a densidade. Deve-se salientar aqui que o aumento na fração molar em alumínio aumenta o tamanho do ânion sem alterar de forma significativa as interações deste com o cátion, o que não é verdadeiro quando a natureza do cátion é alterada completamente. Ao passar para ânions mais pesados, se as forças de interação

forem semelhantes, o empacotamento das espécies também será semelhante, levando ao aumento na densidade.^{59,60}

Para a viscosidade, um aumento da cadeia alquílica R, comparando com o mesmo ânion, ocasiona num aumento da viscosidade devido ao aumento das interações de van der Waals entre essas cadeias, observação válida até 8 carbonos. Por outro lado, comparando mesma cadeia R com diferentes ânions, a regra geral é que quanto mais intensa a ligação de hidrogênio maior a viscosidade. Isso é devido à dificuldade de difusão das espécies pela rede cristalina.

Estudos revelam que para compreender propriedades macroscópicas e catalíticas, deve-se conhecer a estrutura dos LIs. Esses trabalhos revelam que os pares iônicos estão arranjados em estruturas oligoméricas e ligados por ligações de hidrogênio.⁶¹

Líquidos iônicos puros derivados do cátion (DAI) são definidos como estruturas poliméricas supramoleculares do tipo $[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+}[(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}$ mantidas por ligações de hidrogênio (X é o ânion).^{51,62,63}

Este padrão estrutural é mantido para os estados sólido, líquido e, aparentemente, para o estado gasoso.^{62,63} Passando do estado sólido para o líquido, há uma expansão de apenas 15 a 20 % no volume do LI, mantendo as distâncias íon-íon e átomo-átomo. Embora a interação de longa distância seja perdida na mudança de fase, as similaridades são mantidas devido à interação do tipo forças de Coulomb.⁶⁴ Estudos de infravermelho, Raman, Raios-X e espectrometria de massas permitiram chegar a essas conclusões.⁶⁵⁻⁶⁸

Uma investigação na literatura mais recente, revela que a estrutura dos LIs baseados no cátion DAI possui muitas regularidades. A estrutura monomérica é sempre constituída por um cátion imidazólio envolvido por pelo menos três ânions e, em torno de cada ânion, pelo menos três cátions imidazólios. O arranjo tridimensional é formado, geralmente, pelo empacotamento entre as moléculas formando colunas de cátions e ânions, conforme visualizado no modelo da Figura 11. Este modelo mostra os canais do cátion DAI onde os ânions são acomodados.

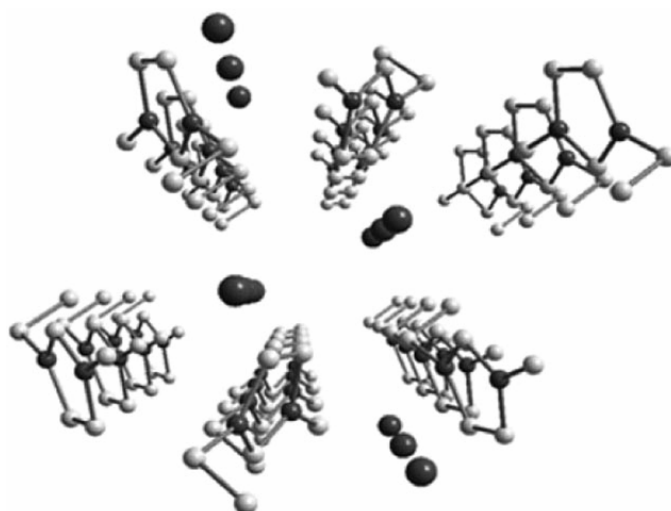


Figura 11. Estrutura tridimensional simplificada dos LIs mostrando os canais do cátion e o arranjo dos ânions (esferas).⁵¹

Essa estrutura depende da geometria do ânion e do arranjo interno ao longo das colunas do anel imidazólio, dependente dos *N*-alquil-substituintes.

Uma importante propriedade é que os LIs possuem uma baixa tensão superficial, permitindo que ele se adapte a outra fase. Isso resulta em alta taxa de nucleação e formação de pequenas partículas.⁶³

A incorporação de moléculas e macromoléculas na rede do LI pode provocar uma perturbação na sua rede de ligações de hidrogênio, podendo gerar, muitas vezes, nanoestruturas com regiões polares e apolares, onde compostos de inclusão podem ser formados. Estes compostos de inclusão podem ser moléculas (benzeno), macromoléculas (enzimas), metais de transição (Pd) e nanoestruturas. O processo é estabilizado, principalmente, pela nanoestruturas do tipo $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$.⁶⁹

Em condições de extrema diluição, o líquido iônico pode ser levado ao colapso e romper completamente sua estrutura supramolecular, conforme mostra a Figura 12.

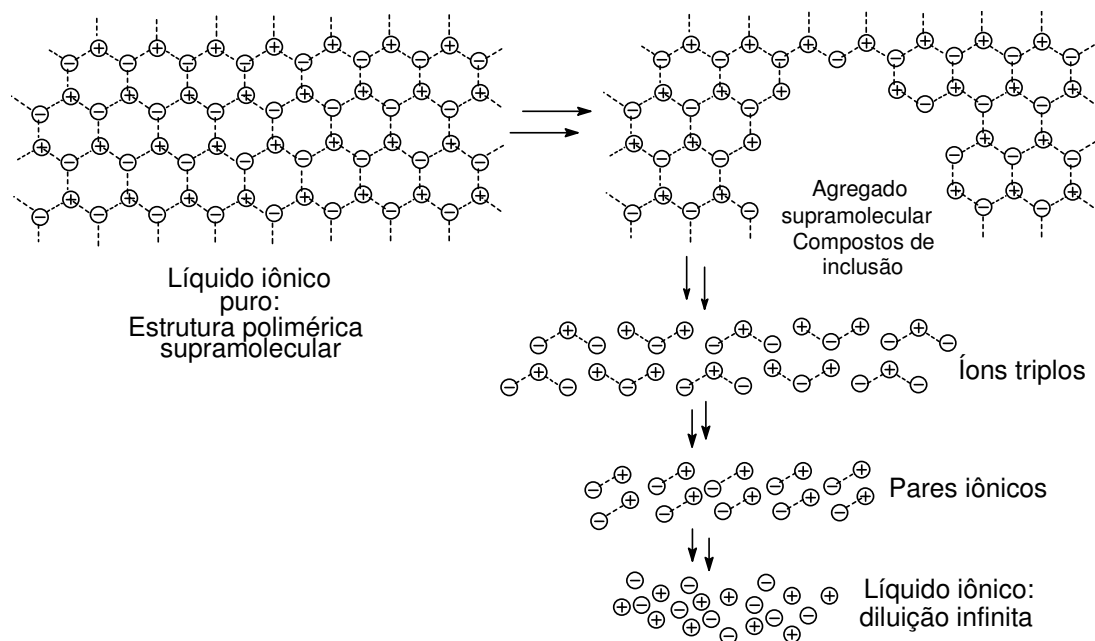


Figura 12. Modelo bidimensional simplificado do arranjo supramolecular ao arranjo de pares iônicos na diluição infinita (adaptado de 62).

3.4.2 Uso dos líquidos iônicos em catálise

A grande vantagem dos sistemas bifásicos é a sua atividade e seletividade semelhantes aos sistemas homogêneos e, ainda, a possibilidade de recuperação e reutilização dos catalisadores, assim como ocorre nos sistemas heterogêneos. Além disso, os sistemas bifásicos oferecem a simplicidade da decantação dos produtos ao final da reação, podendo separá-los facilmente do catalisador.

A natureza dos LIs estabiliza espécies catalíticas que seriam instáveis em outros solventes. Aquelas reações que envolvam intermediários com cargas separadas ou estados de transição, serão aceleradas pela diminuição da energia de ativação devido a presença dos LIs.⁵² Experimentos de EXAFS realizados *in situ* com BMI.PF₆ e Pd(OAc)₂ mostraram que os colóides formados na reação de Heck resistem à coalescência por meses.⁷⁰ A espécie ativa nesta reação é o paládio no seu estado de oxidação 0. No líquido iônico ela é formada e permanece cataliticamente ativa por várias recargas de substrato.⁷⁰⁻⁷²

Como mencionado no item 2.3.5, existe a necessidade de desenvolver novos solventes no processo de hidrogenação. Um ponto importante do uso dos líquidos

iônicos é a sua baixa solubilidade nos hidrocarbonetos saturados, que aumenta com o aumento da cadeia do substituinte no N1 do anel imidazólio.⁷³ Por outro lado, hidrocarbonetos insaturados são mais solúveis e, dentro de uma classe de hidrocarbonetos, os dienos são mais solúveis que os monoenos. Suarez et al determinaram que o 1,3-butadieno é 4 vezes mais solúvel que o buteno em BMI.BF₄ e o dobro em BMI.PF₆. Assim, a maior disponibilidade de dieno do que de monoeno desfavorece a formação de produtos totalmente saturados e do produto isomerizado. Em outras palavras, a seletividade do sistema em formar butenos é maior que a seletividade em formar produtos saturados.⁷⁴

A solubilidade do H₂ nos LIs também é um fator importante. Medidas usando RMN ¹H de alta pressão, forneceram os dados de solubilidade, permitindo comparar diversos solventes.⁷⁵ Em geral, a solubilidade do H₂ nos LIs é baixa em relação aos solventes orgânicos convencionais. Esses dados de solubilidade junto com os dados da hidrogenação do benzeno com catalisador de Ru são representados na Tabela 5.

Tabela 5. Solubilidade do H₂ em solventes orgânicos e em líquidos iônicos, e hidrogenação do benzeno a ciclohexano com catalisador de [H₄Ru₄(η⁶-C₆H₆)₄][BF₄]₂.⁷⁶

Solvente	Solubilidade do H ₂ 10 ³ [H ₂]/M	TOF mol mol ⁻¹ h ⁻¹
Metanol	3,8	210
Etanol	3,0	212
BMI.PF ₆	1,3	232
BMI.Tf ₂ N	1,4	244
BMI.SbF ₆	1,7	260
BMI.BF ₄	1,3	254

Tem sido proposto que a baixa concentração de H₂ nos LIs pode levar a problemas de transferência de massa nas reações de hidrogenação.⁷⁶ Porém, como mostrado na Tabela 5, a relativa baixa solubilidade do H₂ pouco influencia na atividade da hidrogenação. Por exemplo, mesmo o H₂ ser 3 vezes mais solúvel em metanol do que em BMI.PF₆, o TOF da reação no líquido iônico é 20 % maior.

Baseando-se apenas na solubilidade, poderíamos concluir que o uso dos LIs na hidrogenação torna o processo menos efetivo que com os solventes convencionais. Entretanto, as propriedades inerentes dos LIs, como explicado em parágrafos anteriores, aumentam a atividade da reação e tornam o uso dessa classe de solventes bastante viável.

PARTE EXPERIMENTAL

4 Experimental

4.1 Reagentes

Foram adquiridos os seguintes reagentes: KOH 85 %, MgSO₄ 98 %, Na₂S₂O₃, acetato de etila 99,5 %, ácido acético 99,7 %, *n*-butanol 99,4 %, *n*-hexano 97%, metanol 99,8 % e trietilamina 99,5 % da VETEC Química Fina LTDA. Para as análises cromatográficas foram obtidos também da VETEC os solventes com grau UV-espectroscópico: acetonitrila 99,5 %, álcool isopropílico 98 %, hexano 97 % e metanol 99 %. O cloreto de metanossulfonila 98 % foi obtido da Alfa Aesar. O metilimidazol 97 % e NaBF₄ 98 % da Acros Organic. Os catalisadores Pd(OAc)₂ e Pd/C, assim como os padrões dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (EMAG) foram obtidos da Aldrich: ácido linolênico (18:3), ácido linoléico (18:2), ácido oléico (18:1 *cis*), ácido esteárico (18:0), ácido palmítico (16:0) e ácido elaídico (18:1 *trans*). Da marca Merck foi obtido o KI, da Reagen o K₂Cr₂O₇, o amido solúvel da Synth e a solução de Wijs (ICl em ácido acético) da Riedel de Haen. O óleo de soja refinado da SOYA[®] foi adquirido em um comércio local. Os cilindros de hidrogênio grau analítico e o cilindro de nitrogênio grau industrial foram da White Martins.

4.2 Preparação do biodiesel de soja

O biodiesel foi produzido pela transesterificação em meio básico do óleo de soja²³. Neste procedimento, o KOH (1 g, 1 % em relação ao óleo) foi dissolvido em metanol (40 mL) para formar metóxido de potássio. Enquanto isso, o óleo de soja (100 g) foi seco em tubo Schlenk sob pressão reduzida. Em seguida, os dois conteúdos foram colocados para reagir por 2 h e a glicerina foi separada num funil de separação. O biodiesel foi lavado várias vezes com água destilada, depois tratado com MgSO₄ anidro e seco sob pressão reduzida. O biodiesel foi manipulado sob atmosfera inerte de N₂ e armazenado no congelador (-22 °C) quando não estava em uso.

4.3 Preparação do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄)

A síntese do BMI.BF₄ envolve as três reações da Figura 13, detalhadas no procedimento adaptado da literatura.⁷⁷

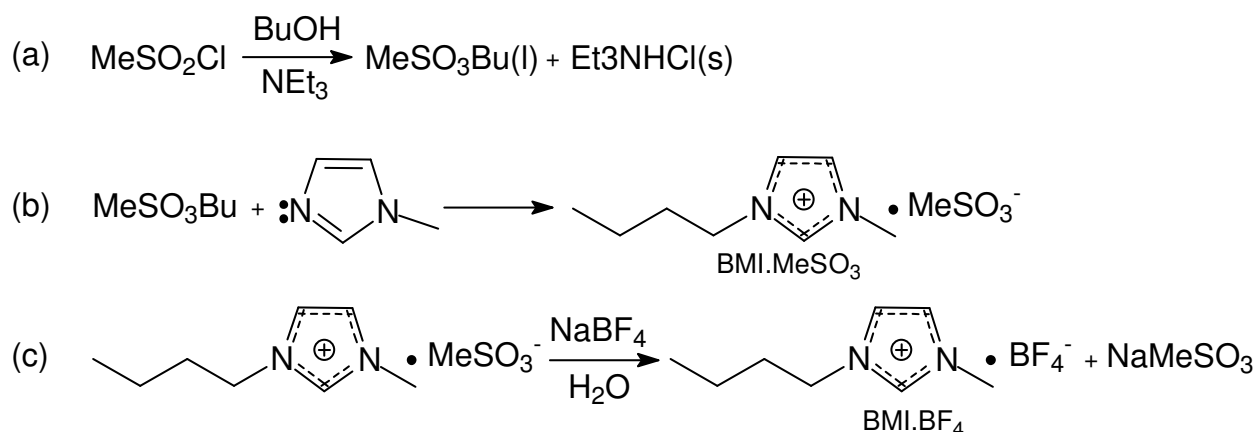


Figura 13. Esquema geral das reações envolvidas na síntese do BMI.BF₄.

O procedimento é detalhado nas etapas a, b e c.

a) Preparação do butilmetanosulfonila:

O cloreto de metanosulfonila (183,20 g, 1,60 mol) foi gotejado sob agitação vigorosa a uma solução de *n*-butanol (118,40 g, 1,60 mol), trietilamina (161,60 g, 1,60 mol) e diclorometano (1,50 L) a 5 °C mantidos por um banho de gelo. Depois de gotejar, deixou-se a reação sob agitação por mais 2 h. Em seguida, o cloreto de trietilamônio foi extraído com 300 mL de água. A fase orgânica foi lavada com frações de 200 mL de água e o produto formado foi seco e destilado sob pressão reduzida (86 - 88 °C). O butilmetanosulfonila foi reagido novamente com mais 70 mL de *n*-butanol e 110 mL de trietilamina por 24 h. Finalmente, o butilmetanosulfonila foi destilado sob pressão reduzida produzindo um líquido incolor.

b) Preparação do metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI.MeSO₃):

Reagiu-se o produto da etapa anterior (241,90 g, 1,59 mol) com metilimidazol (130,50 g, 1,59 mol) por 24 h a temperatura ambiente. A solução formada foi gotejada em acetato de etila com grãos de sínteses anteriores do BMI.MeSO₃. Essa etapa foi realizada lentamente a 5 °C mantidos por banho de gelo. O conteúdo desta etapa foi levado ao congelador por 24 h e os cristais formados foram lavados com acetato de etila até pH dos cristais levemente ácido. Assim, o BMI.MeSO₃ foi seco sob pressão reduzida formando pequenos cristais brancos e higroscópicos.

c) Preparação do tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI.BF₄):

Uma mistura de BMI.MeSO₃ (82 g, 350 mmol), tetrafluoroborato de sódio (42,50 g, 387 mmol) e 75 mL de água foi deixada em agitação vigorosa por 30 minutos. A fase aquosa (inferior) foi descartada e a fase orgânica foi seca sob pressão reduzida. Após tratamento com MgSO₄ anidro, filtração a vácuo e secagem sob pressão reduzida por 24 h, o líquido iônico BMI.BF₄ aparenta aspecto viscoso, límpido e translúcido.

4.4 Hidrogenação do biodiesel de soja

Todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera de N₂ e a hidrogenação do biodiesel sobre pressão de H₂ (grau analítico), utilizando banho termostático e agitação magnética. O reator de aço em batelada possui 100 mL de volume interno com uma válvula lateral (tipo agulha para regulagem de pressão) e três saídas superiores (poço para termopar, manômetro e uma válvula do tipo esfera para adição de reagentes). Um esboço desse reator é mostrado na Figura 14.

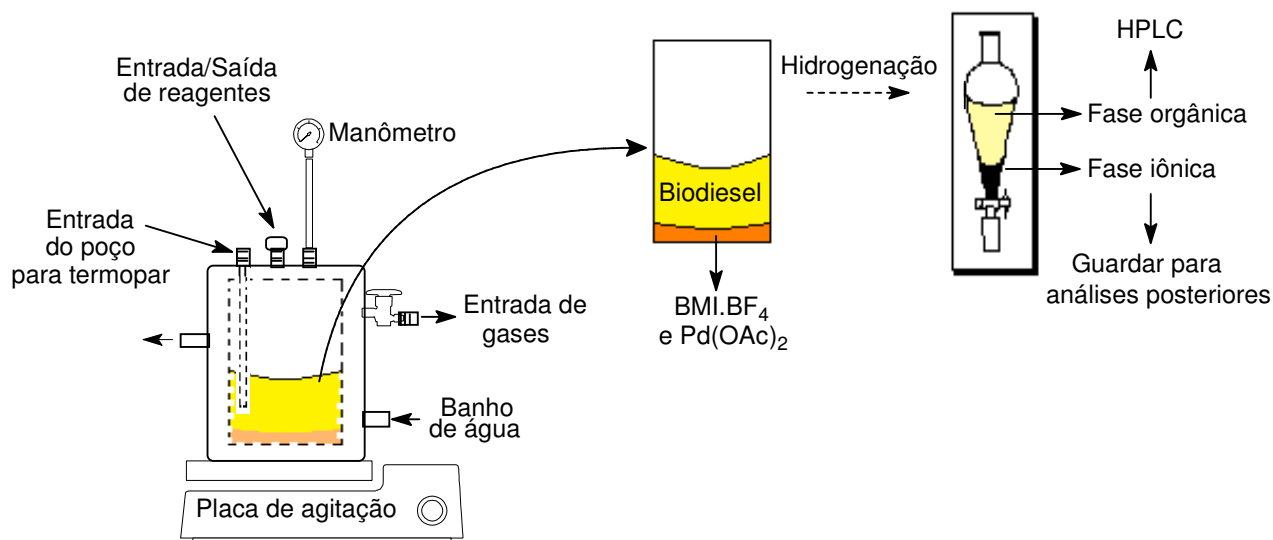


Figura 14. Vista frontal do procedimento utilizado nas reações de hidrogenação.

O procedimento experimental para os teste catalíticos foi adaptado da literatura.⁷⁴ Os reagentes líquidos (ou produtos) são adicionados (ou retirados) do reator via seringa. Uma desejada massa de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ foi medida em balança analítica e 2 mL de BMI.BF_4 foram adicionados ao reator sob atmosfera de N_2 . O reator foi deixado sob pressão reduzida por 30 min na temperatura desejada com intensa agitação para dissolver o catalisador no líquido iônico. Depois, 15 mL de biodiesel foram adicionados sob atmosfera de N_2 e o reator pressurizado com a pressão desejada de H_2 . A temperatura do reator foi mantida constante e inicia-se a reação com a agitação magnética do sistema. Após o tempo de reação, a agitação foi interrompida, o reator foi despressurizado e aberto para que as fases fossem separadas por simples decantação em um funil de decantação.

Formam-se duas fases, sendo a fase inferior (iônica), constituída pelo LI e pelo catalisador (antes da reação, aparenta coloração laranja; depois da reação, coloração preta). A fase superior (orgânica), é formada pelo biodiesel e, após a reação, seus produtos hidrogenados. No caso dos testes de avaliação de tempo de reação, o reator foi despressurizado para que as alíquotas fossem retiradas. Novamente o reator é pressurizado com H_2 e repete-se o procedimento anterior quantas vezes necessárias para o estudo. No caso de reciclo, toda a fase orgânica é retirada e uma nova recarga é injetada no reator para nova pressurização de H_2 .

4.5 Caracterização dos produtos formados

O Índice de Iodo (IV), que é uma medida direta do número de ligações duplas existentes na amostra, foi determinado pelo método titulométrico de Wijs. Pela mesma norma padrão, o IV também pôde ser calculado.⁷⁸

As medidas de infravermelho foram obtidas em um espectrômetro FTIR da Bomem Hartmann & Baun – Michelson MB – 100 com as frequências de absorção expressas em cm^{-1} . Foram janelas de NaCl e as varreduras foram entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram medidos usando um espectrômetro VARIAN (modelo *Mercury plus*, 7,04 T) com 300 MHz para os espectros de RMN ^1H e 75 MHz para os espectros de RMN ^{13}C . Foi utilizado CDCl_3 como solvente e os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm). Nos espectros de RMN ^1H , os deslocamentos químicos (δ) foram referenciados ao sinal dos hidrogênios metoxílicos com δ em 3,659 ppm, valor obtido na literatura.⁷⁹ Já os espectros de RMN ^{13}C foram referenciados ao clorofórmio (δ 77,00).⁷⁹

Todas as medidas de espectrometria de absorção atômica foram feitas usando espectrômetro AAS 5 EA da Analytik Jena AG, Alemanha, equipado com atomizador tubular de grafite transversal e com fonte contínua corretora de ruído. Essas medidas seguem procedimento padrão para determinação de Pd.⁸⁰

Os produtos reacionais foram quantificados por cromatografia líquida de alta performance (HPLC), conforme metodologia desenvolvida e descrita no item 3.6. Para análises quantitativas sobre o rendimento da reação de transesterificação e conclusivas sobre a presença de ácido graxo, foi utilizado o método 1.⁸¹ Esse método utiliza um cromatógrafo CTO-20A da Shimadzu com detector UV-VIS em 205 nm, equipado com uma coluna Shim-Pack VP-ODS (C18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno). Um volume de injeção de 10 μL e um fluxo de 1 mL min^{-1} foram usados em todos os experimentos. A temperatura da coluna foi mantida em 40 $^{\circ}\text{C}$. As amostras foram dissolvidas em 2-propanol/hexano (5:4, v:v) e injetadas diretamente na coluna sem prévia purificação. Um gradiente binário de 20 min foi empregado: 100 % de metanol e 0 % de 2-propanol/hexano (5:4, v:v) em 0 min; 50 % de metanol e 50 % de 2-propanol/hexano (5:4, v:v) em 10 min, mantidos isocriticamente até 20 min

Os teores de cada componente da mistura reacional (ácido graxo, biodiesel, mono, di e triglicerídeos) foram determinados comparando as áreas dos picos individuais com a soma total das áreas.

Na Figura 15 é representado um cromatograma típico obtido na análise dos produtos da metanólise do óleo de soja, sendo destacada as regiões dos principais componentes encontrados na mistura reacional e suas porcentagens relativas.

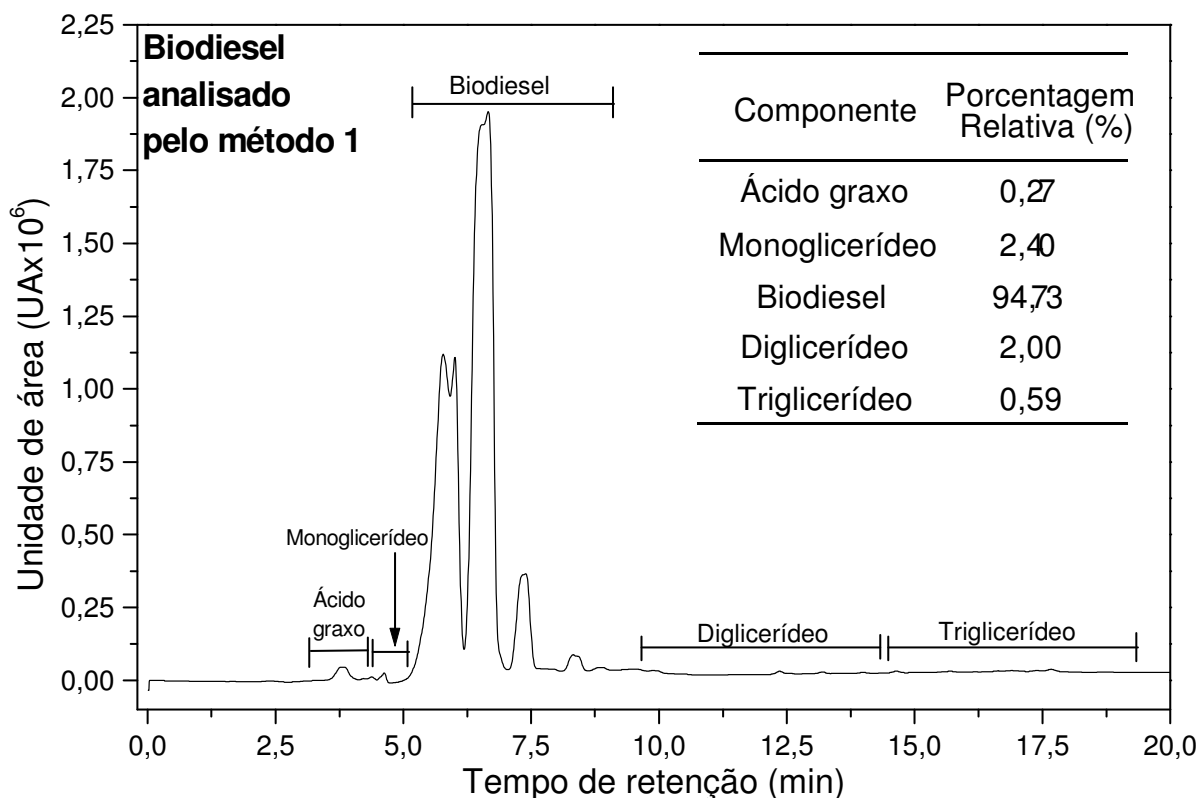


Figura 15. Cromatograma do biodiesel obtido pelo método 1.

4.6 Criação das curvas de calibração no HPLC: método 2

O método de análise cromatográfica do biodiesel (método 2) e dos produtos hidrogenados foi desenvolvido a partir do trabalho de Scholfield.⁸² O aparelho de análise utilizado foi o mesmo descrito em 3.5 para o método 1, mas com a diferença que foram utilizadas duas colunas em série ambas do mesmo modelo descrito no método 1. O método utiliza fluxo de 1 mL min^{-1} com eluição isocrática de acetonitrila por 34 min e volume de injeção de $10 \text{ }\mu\text{L}$. As amostras de biodiesel puro e hidrogenado foram diluídas em acetonitrila e injetadas diretamente na coluna sem prévia purificação.

Cada EMAG possui um fator de resposta no UV,⁸³ por isso, foi utilizado o método de calibração externa para a criação das curvas de calibração. A Tabela 6 mostra os parâmetros a, b e r obtidos na calibração do método (a, b e r são a inclinação da reta, coeficiente linear da reta e coeficiente de correlação, respectivamente).

Tabela 6. Parâmetros a, b e r da reta^a $Y = aX + b$.

EMAG	a ^b	b ^b	r
linolênico	$2,97 \times 10^{10}$	0	0,991
linoléico	$7,68 \times 10^9$	0	0,990
oléico	$3,54 \times 10^9$	0	0,995
palmítico	$2,17 \times 10^8$	0	0,999
elaídico	$4,84 \times 10^9$	0	0,996
esteárico	$1,83 \times 10^8$	0	0,996

a) X da equação é a concentração em g de amostra por g de acetonitrila; Y é a área correspondente ao pico do EMAG no cromatograma em unidade de área (UA). b) a e b são expressos em unidades de área (UA)

Para a criação de cada curva de calibração, a concentração do padrão foi regulada de acordo com o valor ótimo de concentração para cada amostra. Cada EMAG possui um determinado tempo de retenção, o que pode ser mostrado na Tabela 7, com suas respectivas faixas de concentração:

Tabela 7. Faixa de concentração e tempo de retenção de cada EMAG.

EMAG	Faixa de concentração ^a	Tempo de retenção (min)
18:3	$4,24 \times 10^{-6}$ a $1,21 \times 10^{-3}$	13,26
18:2	$6,88 \times 10^{-6}$ a $8,73 \times 10^{-3}$	16,33
18:1 <i>cis</i>	$3,32 \times 10^{-4}$ a $1,67 \times 10^{-1}$	21,06
16:0	$5,75 \times 10^{-3}$ a $5,57 \times 10^{-2}$	21,00
18:1 <i>trans</i>	$2,54 \times 10^{-4}$ a $3,17 \times 10^{-3}$	22,42
18:0	$4,24 \times 10^{-4}$ a $1,45 \times 10^{-3}$	30,46

a) Concentração expressa em g de amostra por g de H₃CCN

Na Figura 16 está ilustrado um cromatograma obtido pelo método 2 mostrando os EMAGs do biodiesel produzido pela transesterificação do óleo de soja, sendo destacado a identificação de cada pico. Os picos 18:3' e 18:2' são prováveis isômeros *trans* dos respectivos EMAGs, que não foram quantificados.

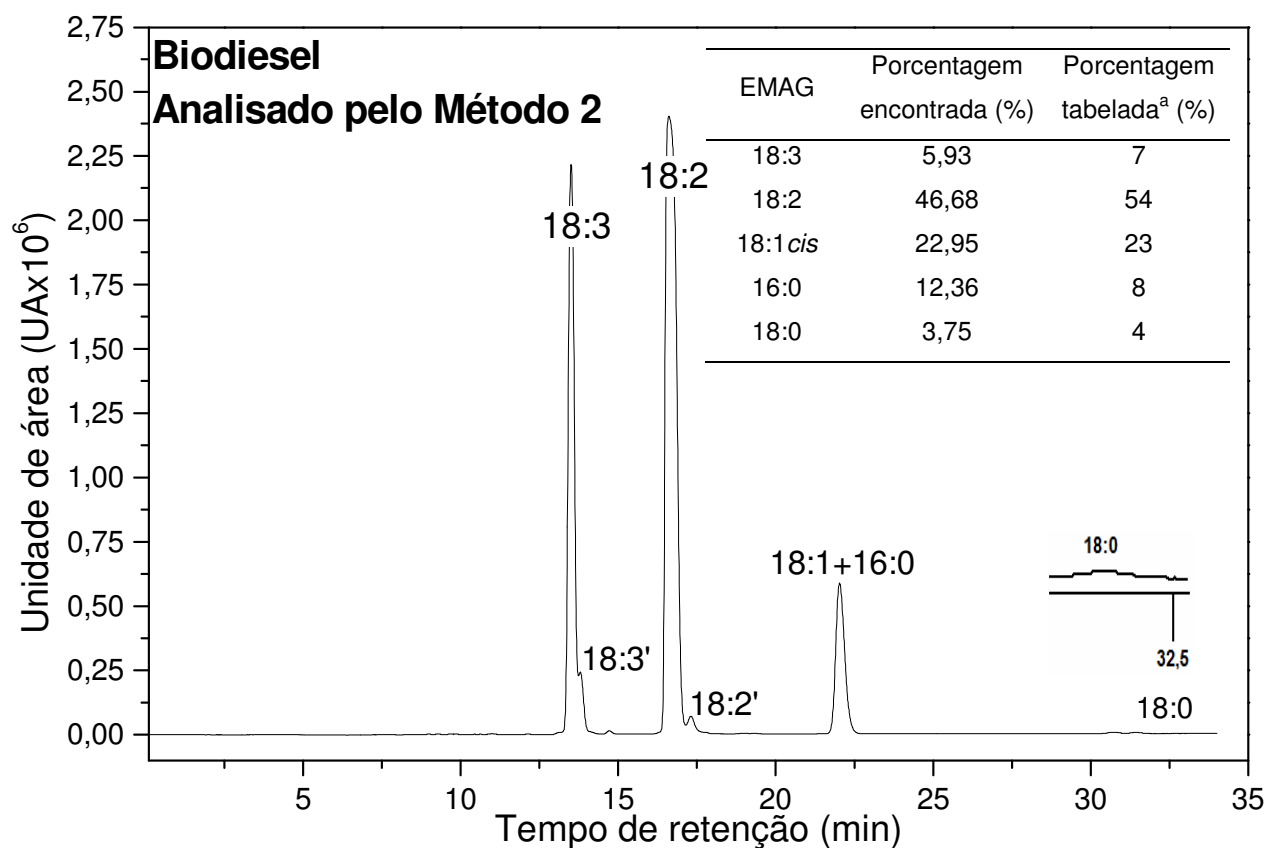


Figura 16. Cromatograma do biodiesel obtido pelo método 2. Na expansão, o pico do 18:0 e a porcentagem tabela se refere à tabela 1.

Com os valores das áreas de cada pico e com as curvas de calibração, pode-se calcular a concentração de cada EMAG e, em seguida, suas porcentagens. Como exemplo, é mostrado o cálculo envolvido na quantificação do 18:3:

- Área do 18:3 na Figura 16: 31007005,81
- Curva de calibração do 18:3: $Y_{18:3} = 2,78 \times 10^{10} X_{18:3} + 1,75 \times 10^6$
- Concentração de 18:3: $X_{18:3} = 1,05 \times 10^{-3}$ g de 18:3 por g de H₃CCN
- Porcentagem de 18:3 sabendo que essa amostra de biodiesel foi preparada pesando

0,0266 g de biodiesel e diluindo em 1,4972 g de H₃CCN:

$1,05 \times 10^{-3}$ g de 18:3.....1 g de H₃CCN

massa de 18:3.....1,4972 g de H₃CCN >>> m de 18:3 = 0,00157 g

Fazendo a porcentagem:

0,00157 g de 18:3.....0,0266 g de biodiesel

% de 18:3.....100 g de biodiesel >>> % de 18:3 = 5,93 %

Como reportado em trabalhos anteriores, o oleato e palmitato de metila co-eluem devido à semelhança de polaridade.⁸³ Para resolver esse pico problema, a fração relativa à mistura de 18:1 *cis* e 16:0 (21 min) foi coletada do HPLC, concentrada e diluída em CDCl₃ para análise de RMN ¹H (Figura 17) e RMN ¹³C.

Vale ressaltar que devido à pequena quantidade de amostra, não foi utilizado TMS e, por conseguinte, o espectro foi referenciado pelo sinal dos hidrogênios metoxílicos (B) com δ em 3,659 ppm (Figura 17).⁷⁹ A integração dos sinais foram feitas de duas formas: na primeira, todas as integrais do espectro foram referenciados pelo sinal dos hidrogênios metoxílicos (B) utilizando um valor aleatório de 6 hidrogênios; na segunda, as integrações dos sinais comparados foram feitas duas a duas, ou seja, os sinais comparados (A com B e C com D) foram integrados um relação ao outro. Não foi obtida diferença nessas duas formas de integração e, a primeira está mostrada na Figura 17. Foram propostas três soluções (a, b e c) para resolver o pico problema do HPLC:

a) Verificamos a possibilidade de relacionar os hidrogênios olefínicos (A) e os hidrogênios da metoxila (B), de tal forma que a integração desses sinais permita o cálculo da concentração relativa entre o 18:1 e 16:0. A integração indicada por 2,6 hidrogênios, relativa ao sinal A, é a integração dos hidrogênios olefínicos presente apenas no 18:1. A integração de 6,0 hidrogênios é relativa à contribuição dos hidrogênios da metoxila do 18:1 e 16:0. Sabemos por RMN ¹³C, que as metoxilas do 18:1 e 16:0 são idênticas. Dessa forma, se o 18:1 estivesse puro, a razão da integração dos hidrogênios B/A seria 3/2. Como o sinal A possui integração 2,6, a contribuição dos

hidrogênios B do 18:1 é de 3,9 (i.e. $2,6 \times 3/2$), restando 2,1 para os hidrogênios B do 16:0 (i.e. $6 - 3,9$). Logo, a concentração relativa entre os componentes do pico problema é de 1,857 (i.e. $3,9/2,1$).

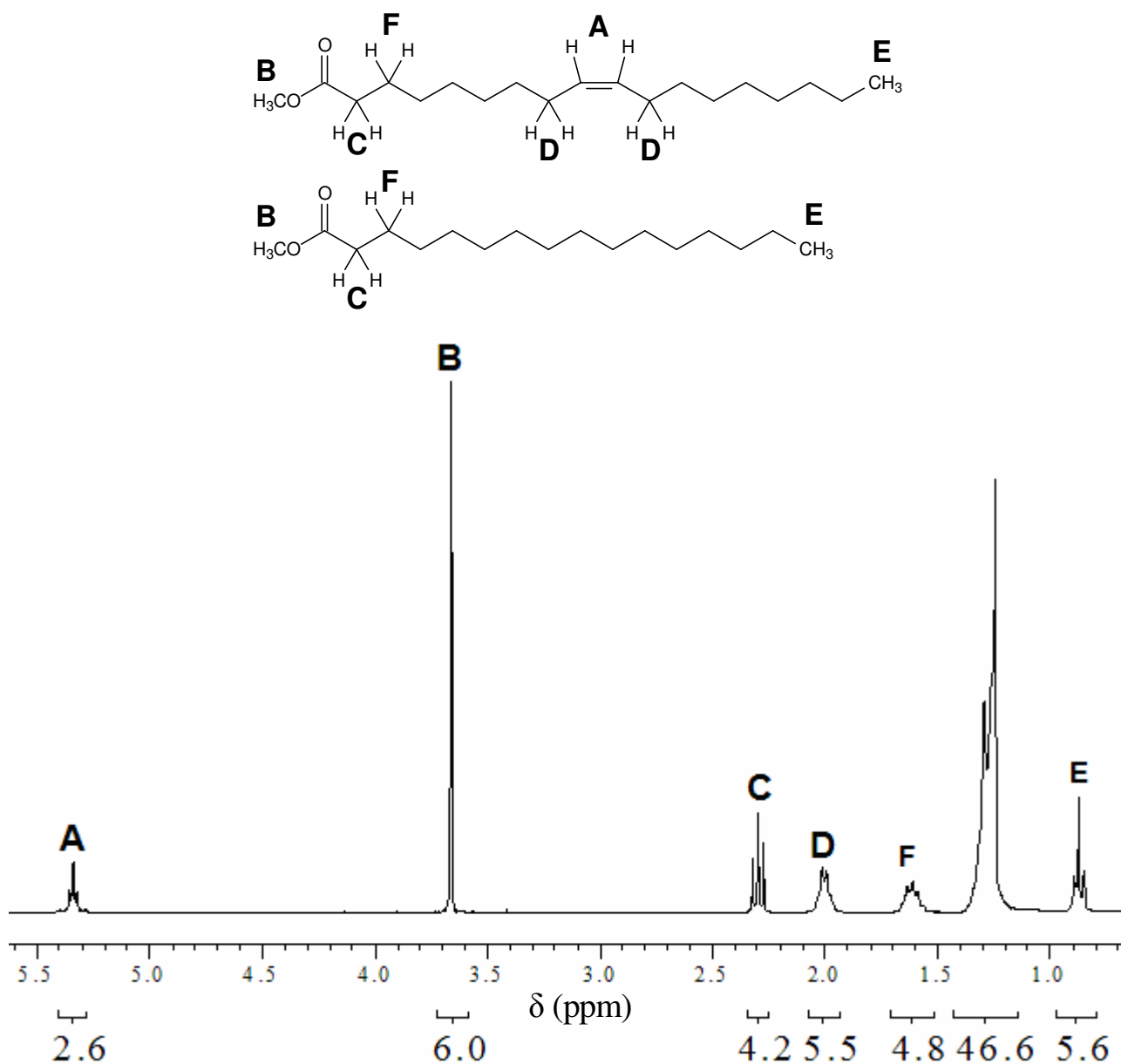


Figura 17. Espectro RMN ^1H da mistura 18:1 e 16:0 coletada do HPLC. As integrações dos sinais estão indicadas abaixo do espectro. O multiplete em 1,3 ppm é relativo aos hidrogênios metilênicos da longa cadeia carbônica do EMAG.

Associando esses resultados de RMN com os de HPLC, os componentes do pico problema podem ser quantificados:

- Integração do sinal A ($I_{A18:1\text{puro}}$) se o 18:1 estivesse puro = 2 hidrogênios;
- Integração do sinal B ($I_{B18:1\text{puro}}$) se o 18:1 estivesse puro = 3 hidrogênios;
- Integração do sinal B ($I_{B16:0\text{puro}}$) se o 16:0 estivesse puro = 3 hidrogênios;
- I_A dos hidrogênios olefinicos do 18:1 na Figura 17 = 2,6 hidrogênios;
- I_B na Figura 17: integração dos hidrogênios metoxilicos do 16:0 ($I_{B16:0}$) + integração dos hidrogênios metoxilicos 18:1 ($I_{B18:1}$) = 6
- Contribuição do hidrogênios metoxílicos apenas do 18:1 no sinal B:
 $I_{A18:1\text{puro}}$ (2 H)..... $I_{B18:1\text{puro}}$ (3H)
 I_A (2,6 H)..... $I_{B18:1}$ >>> $I_{B18:1} = (2,6 \times 3) / 2 = 3,9$
- $I_{B16:0} = I_B - I_{B18:1}$ >>> $I_{B16:0} = (6 - 3,9) = 2,1$
- $(I_{B18:1}) / (I_{B16:0}) = 3,9 / 2,1 = 1,857$. Este valor pode ser associado diretamente à porcentagem relativa de 18:1 e 16:0. Assim, a porcentagem absoluta de 18:1 e 16:0 pode ser calculada:
- Curva de calibração do 16:0: $Y_{16:0} = a_{16:0}X_{16:0} + b_{16:0}$ (1)
 Curva de calibração do 18:1: $Y_{18:1} = a_{18:1}X_{18:1} + b_{18:1}$ (2)
- Sabendo que $(Y_{18:1}) / (Y_{16:0}) = (I_{B18:1}) / (I_{B16:0})$, ou seja, 1,857;
 e ainda que $Y_{16:0} + Y_{18:1} = \text{área referente ao pico 18:1+16:0 na Figura 17}$,
 e tendo os valores $a_{16:0}$, $a_{18:1}$, $b_{16:0}$ e $b_{18:1}$ da Tabela 6
- Para resolver o sistema, somamos as equações 1 e 2 e resolvemo-las por simples substituição, já que são duas equações com duas incógnitas.
- Portanto:
 $Y_{18:1} = 14435203,04 \text{ UA}$ e $X_{18:1} = 0,00409 \text{ g de 18:1 por g de H}_3\text{CCN}$;
 $Y_{16:0} = 848182,264 \text{ UA}$ e $X_{16:0} = 0,00221 \text{ g de 16:0 por g de H}_3\text{CCN}$.

A partir da área obtida no cromatograma, dos parâmetros da curva de calibração e dos cálculos explicados anteriormente, a concentração absoluta de cada éster pode ser obtida, o que está representado na Tabela 8.

Tabela 8. Porcentagem dos EMAGs no biodiesel com concentração de $(1.77 \times 10^{-2} \text{ g de biodiesel}) (1 \text{ g de H}_3\text{CCN})^{-1}$.

EMAG	Área (UA)	Concentração (g/g)	Porcentagem (%)
18:3	31007005,81	$1,05 \times 10^{-3}$	5,93
18:2	62447384,35	$8,29 \times 10^{-3}$	46,68
18:1 <i>cis</i>	15283385,38 ^a	$4,09 \times 10^{-3}$	22,95
16:0		$2,21 \times 10^{-3}$	12,36
18:1 <i>trans</i>	0	0	0
18:0	116010,61	$6,66 \times 10^{-4}$	3,75

a) A área de 15283385,38 corresponde ao pico 18:1+16:0 na Figura 16.

b) Da mesma forma da solução a, os sinais C e D podem ser relacionados. Seguindo o mesmo raciocínio, se o 18:1 estivesse puro, a razão C/D seria 2/4. Como o sinal D, possui integração de 5,5 hidrogênios, a contribuição dos hidrogênios C do 18:1 neste pico foi de 2,75 (i.e. $5,5 \times 2/4$). Assim, a contribuição dos hidrogênios C neste sinal foi de 1,45 (i.e. $4,2 - 2,75$). Logo, a relação entre as concentrações de 18:1/16:0 foi de 1,896.

c) Por fim, a terceira solução foi hidrogenar o biodiesel completamente, ou seja, saturá-lo a ponto de restarem apenas 18:0 e 16:0. Para isso, foi utilizado Pd/C a 50 °C, pressão de 10 atm e 2 h de reação. As alíquotas foram retiradas até não mais ser observada diminuição do pico problema no HPLC. A área deste pico foi, ao final do processo, de 898.128 UA. Pela curva de calibração (Tabela 6), a concentração de 16:0 foi de Cromatograma do biodiesel obtido pelo método $2,21 \times 10^{-3} \text{ g de 16:0 por g de acetonitrila}$. A área total do pico problema foi de 15283385,3 UA, ou seja, restaram 14385257 UA para o 18:1 gerando concentração de $4,08 \times 10^{-3} \text{ g de 18:1 por g de acetonitrila}$. Finalmente, a razão entre as concentrações de 18:1 e 16:0 foi de 1,846.

Para os cálculos de concentração dos produtos preferiu-se a solução a. Assim que os EMAGs poliinsaturados são hidrogenados, mais 18:1 é formado, não alterando a composição total do 16:0. Assim sendo, com a porcentagem de 16:0 determinada, fixamos seu valor para as outras análises e obtivemos, por diferença, quanto de 18:1 estava presente na amostra (desde que seja usado o mesmo biodiesel).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 Resultados e Discussão

5.1 Estudos preliminares sobre atividade e seletividade

Para o estudo da hidrogenação do biodiesel, inicialmente foram utilizados diversos meios reacionais a fim de verificar a atividade e seletividade das reações. Na Tabela 9 aparecem os resultados obtidos.

Tabela 9. Hidrogenação do biodiesel de soja a 50 °C e pressão inicial de 10 atm por catalisadores de Paládio (mols de Biodiesel mols de acetato de paládio⁻¹ = 1010).

Entrada	Solvente	t (h)	Catalisador	Porcentagem de EMAG (%)				
				18:3	18:2	18:1 <i>cis</i>	18:1 <i>trans</i>	18:0
biodiesel	-	-	-	5,93	46,68	22,95	0	3,75
1	BMI.BF ₄	24	Pd(OAc) ₂	0	0,08	39,30	27,31	17,47
2	nenhum	15	Pd(OAc) ₂	0	0	0,53	13,33	72,18
3	nenhum	24	Pd(OAc) ₂	0	0	0,70	6,29	76,56
4	nenhum	2	Pd/C	0	0	0	0	88,17

Analisando os resultados da tabela 9, pode-se concluir que a presença do líquido iônico eleva a seletividade em formar produtos monoinsaturados (18:1*cis* e 18:1*trans* na reação 1). Quando a reação é feita diretamente com Pd(OAc)₂, verifica-se uma queda nessa seletividade (reações 2 e 3). Já no sistema com Pd/C, em apenas 2 h de reação, observa-se uma alta atividade e baixa seletividade, levando à hidrogenação total do biodiesel, resultando em uma porcentagem máxima de 18:0.

Em todas as reações foi observada a formação de um precipitado preto finamente dividido no final da hidrogenação do biodiesel. Este precipitado permanece disperso no líquido iônico, os quais foram analisados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Pelas imagens de MET, mostradas na Figura 18, pode-se concluir que o disperso formado é nanopartícula de Paládio.

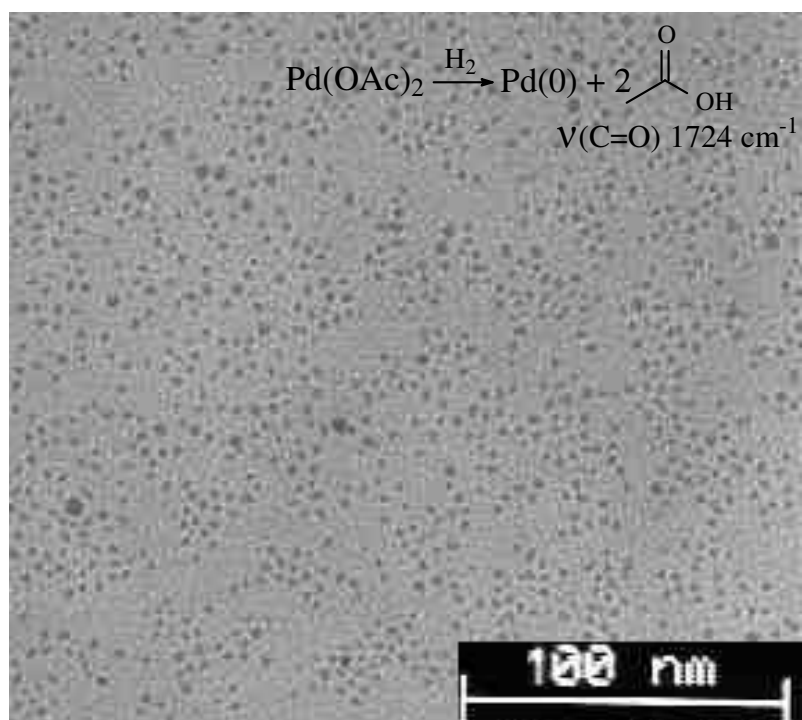


Figura 18: Imagem da entrada 7 obtidas por MET com escala de 100 nm.

A presença de ácido acético (estiramento C=O em 1725 cm^{-1}), gerado pela eliminação do acetato do catalisador, pôde ser confirmada por medidas de infravermelho (anexo). Pelas análises de HPLC, não foi possível eliminar a possibilidade da hidrogenólise dos EMAGs, levando à formação de ácido graxo. Pode-se propor que o catalisador $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ está decompondo produzindo ácido acético e Paládio metálico, que supomos ser nanopartículas.

Foram feitas diversas reações em BMI.BF_4 a fim de investigar o efeito das variáveis pressão de H_2 , temperatura e concentração de catalisador, como mostra a tabela 10.

Tabela 10. Hidrogenação do biodiesel de soja por 1 h com catalisador Pd(OAc)₂ dissolvido em 2 mL de BMI.BF₄ em diversas condições reacionais.

Entrada	[Pd] ^a	Temperatura (°C)	p ^b	Porcentagem de EMAG(%) ^c					IV ^d
				18:3	18:2	18:1 _{cis}	18:1 _{trans}	18:0	
biodiesel	-	-	-	5,93	46,68	22,95	0	3,75	131
5	0,25	25	5	4,73	46,79	26,87	1,79	3,99	115
6	0,10	25	5	4,74	46,48	25,52	1,01	3,77	120
7	0,10	25	10	2,92	44,23	30,73	4,74	4,16	111
8	0,25	50	5	1,02	36,75	31,46	12,20	4,13	108
9	0,25	50	10	0,17	29,86	36,18	16,04	4,30	106
10	0,10	50	1	5,56	48,00	25,37	2,02	3,78	126
11	0,10	50	5	2,40	39,54	26,42	6,61	4,01	117
12	0,10	50	10	0,59	35,47	34,96	11,63	4,18	110
13	0,10	50	50	0,86	9,91	44,28	15,51	5,90	90
14	0,10	50	75	0,45	7,59	48,57	0,91	6,63	73
15 ^e	0,10	50	10	1,39	43,92	7,56	38,32	4,36	119
16	0,25	80	5	0,56	35,18	34,09	18,67	4,79	107
17	0,25	80	10	0	0,03	19,60	48,53	9,08	70
18	0,10	80	1	5,08	45,25	24,59	2,76	4,22	125
19	0,10	80	5	0,22	32,93	31,76	17,12	4,33	107
20	0,10	80	10	0	0,58	38,47	32,43	5,07	81

a) mol % = n° de mols de Pd(OAc)₂ por 100 mols de biodiesel; b) atm; c) 1 h de reação; d) (mg de I₂) (g de biodiesel)⁻¹; e) reação sem BMI.BF₄.

Sas condições empregadas nas reações da tabela 10, aquela que produziu o melhor biodiesel hidrogenado, com alta estabilidade à oxidação e dentro dos parâmetros indicados nos objetivos, é a entrada 14.

A título de comparação das porcentagens individuais de cada EMAG, na Figura 19 estão representados os cromatogramas das reações 11 e 17 pelo método 2.

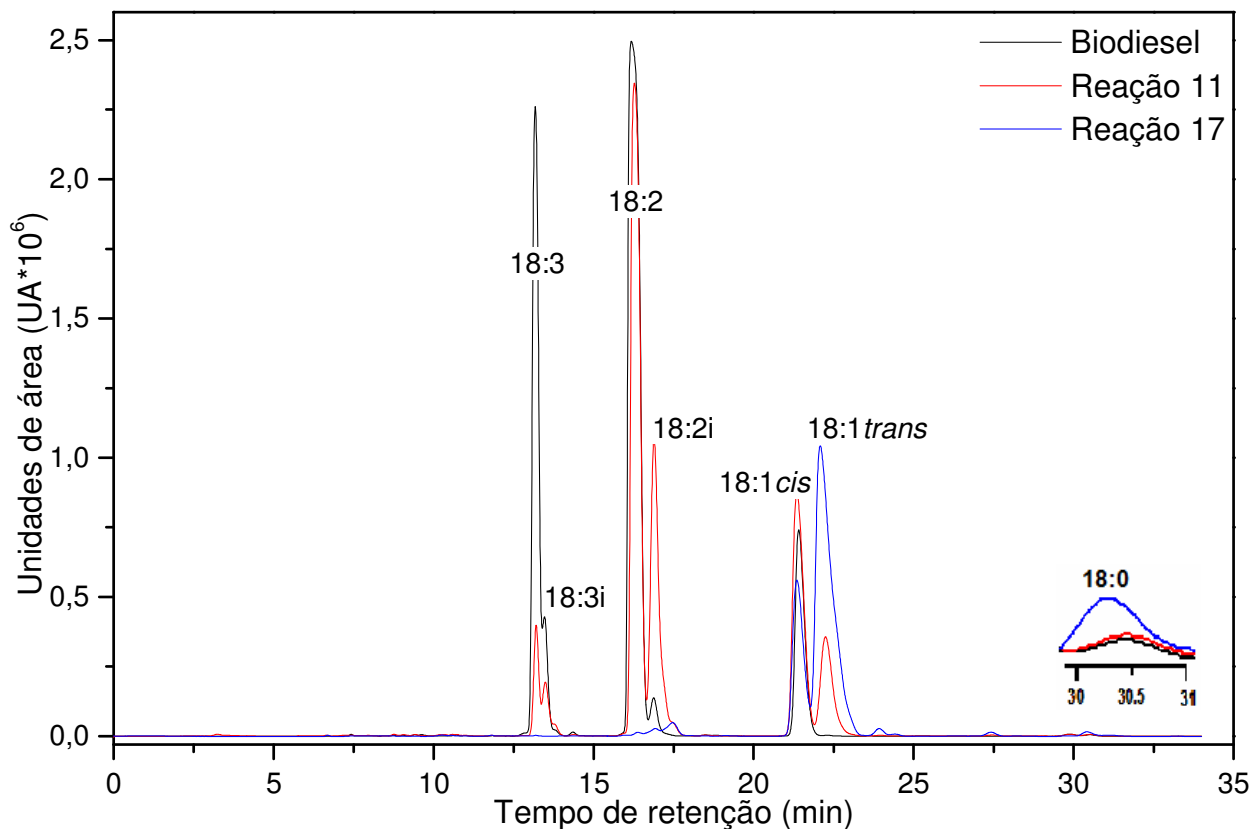


Figura 19. Cromatograma do biodiesel (preto), reação 11 (vermelho) e reação 17 (azul).
Na expansão, os picos do 18:0.

Como previsto pela Tabela 3, em todas as temperaturas estudadas, o aumento da pressão aumenta a atividade catalítica, o que pode ser diretamente relacionado à diminuição do índice de iodo (IV).

Foi estudado o efeito da pressão para as reações realizadas a uma mesma temperatura com concentração de catalisador fixa. A 25 °C e pressão de 5 atm (reação 6), o IV diminui apenas de 8 % em relação ao biodiesel. Aumentando para 10 atm, a diminuição é de 16 % (reação 7). Elevando-se a temperatura para 80 °C, a pressões de 1, 5 e 10 atm, a diminuição do IV é de 5, 18 e 40 %, respectivamente (reações 18, 19, 20).

Para avaliar o efeito da pressão na reação, foi feito o gráfico da Figura 20 com a porcentagem de 18:1 *trans* formado nas reações 10, 11, 12, 13 e 14. Foi observado que

o aumento da pressão eleva a formação de 18:1 *trans* (região 1) até um certo ponto e, em seguida, ocorre uma diminuição na formação desse isômero (região 2).

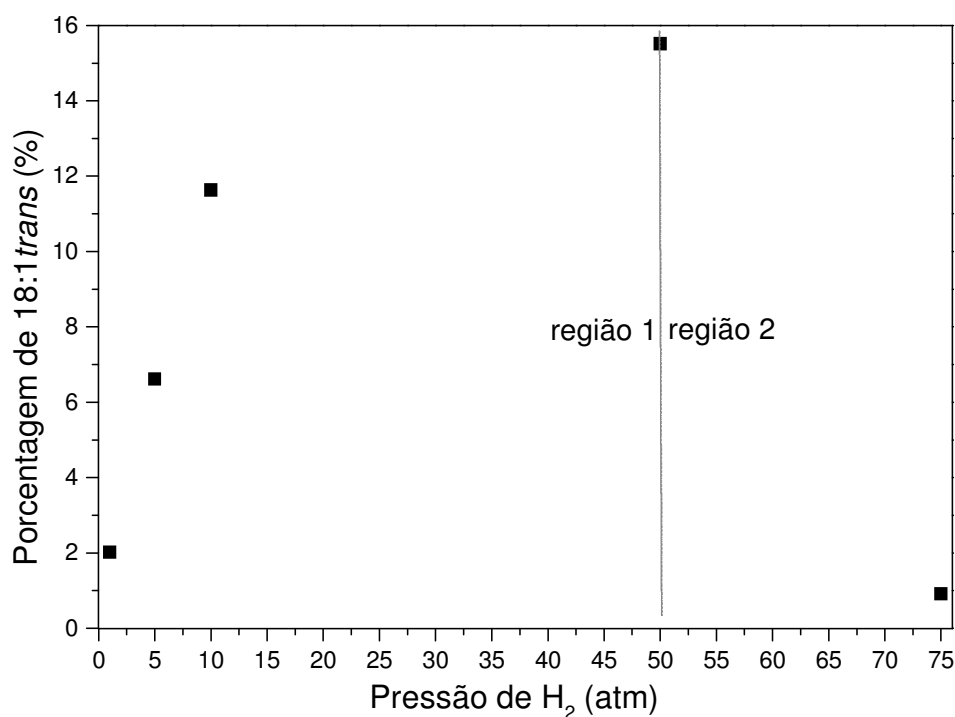


Figura 20. Efeito da pressão de hidrogênio na formação de 18:1 *trans*.

A região 1 da Figura 20 revela comportamento oposto ao relatado por outros autores, enquanto a região 2 está em conformidade com o esperado.^{37,44,84} Segundo Coenen⁴⁴, o tempo de vida do intermediário semi-hidrogenado depende da concentração de átomos de hidrogênios adsorvidos. Em baixas pressões de hidrogênio, o intermediário semi-hidrogenado pode sofrer um rearranjo para uma conformação mais estável, a forma *trans*. O aumento da pressão de 1 a 50 atm aumenta a atividade catalítica diminuindo a concentração de hidrogênio disponível na superfície catalítica e, conseqüentemente, aumenta a quantidade de sítios catalíticos livres. Voltando à Figura 9, os hidrogênios do próprio biodiesel podem ser adsorvidos pelos sítios catalíticos livres e o intermediário semi-hidrogenado desorve na forma *trans*. Já a 75 atm, a quantidade de hidrogênio disponível na superfície catalítica é suficiente para promover a

hidrogenação e ocupar a maior parte dos sítios catalíticos, inibindo a isomerização geométrica.

A alta seletividade do nosso sistema em evitar a formação 18:1 *trans* pôde ser comprovada pela comparação dos resultados obtidos por Deliy et al.⁸⁴ Nesse trabalho, foi empregado pressão de 10 atm e 30 °C e obteve-se 40 % de 18:1 *trans*; a 10 atm e 80 °C (reação 20) obtivemos 33 % de 18:1 *trans*.

Foi observado que a quantidade de 18:0 não aumentou significativamente com o aumento da pressão. Logo, pode-se concluir que o 18:3 e 18:2 tiveram maior seletividade pelo sítio catalítico que o 18:1. Um primeiro motivo para esta seletividade é que, a baixas pressões, os EMAG poliinsaturados podem perder seu hidrogênio metilênico para os sítios catalíticos, ficando adsorvidos ao por três átomos de carbono. Em seguida, a outra dupla ligação pode ser adsorvida, devido ao favorecimento geométrico. Dessa forma, ocorrerá uma monopolização na superfície catalítica pelos EMAG poliinsaturados. O segundo motivo deve-se a possível maior solubilidade dos EMAG poliinsaturados no LI em relação aos monoinsaturados e saturados (item 2.4.2, por analogia ao 1,3-butadieno ser mais solúvel no LI do que os butenos e butano). Portanto, a formação do produto saturado foi inibida por problemas de difusão do 18:1 ao sítio catalítico.

Quando a reação foi feita em condições brandas (reações 5 e 10), foi observada a elevação da porcentagem de 18:2. Nestas reações, a monopolização citada anteriormente foi mais evidente para o 18:3 em relação ao 18:2. Isto implica que a hidrogenação do 18:3 foi mais eficiente que do 18:2, revelando a maior seletividade do 18:3.

A temperatura foi outro parâmetro estudado. A reação de hidrogenação é bastante sensível à elevação de temperatura e, como regra geral, seu aumento aumenta a atividade catalítica (Tabela 3).

Foram utilizadas as temperaturas de 25, 50 e 80 °C. Com 0,25 mol % de catalisador e pressão de 5 atm, o aumento da temperatura de 25 para 50 °C (reações 5 e 8) aumenta a atividade catalítica. A 25 °C o IV diminui de 12 % e a 50 °C diminui de 17,56 %. Na reação 5, a porcentagem de remoção de 18:3 e 18:2 é de apenas 21 e 0,3 %, respectivamente. Para a reação 8, a remoção de 18:3 e 18:2 é de 83 e 22 %, respectivamente.

respectivamente. Esse resultado confirma a maior seletividade do 18:3 em relação ao 18:2. Por outro lado, o aumento da temperatura de 50 para 80 °C (reações 8 e 16) também aumenta a atividade catalítica, mas esse incremento na temperatura influencia menos na atividade e seletividade. Para a reação 16, o IV diminui de 17,69 %. A remoção de 18:3 e 18:2 para essa reação foi de 91 e 25 %, respectivamente, resultado semelhante à reação 8.

Trabalhos de Hsu et al também mostraram que o aumento da temperatura de 30 para 50 °C aumenta mais a taxa da reação do que o aumento de 50 para 70 °C, resultado análogo ao nosso. A temperaturas amenas, a reação é controlada por fenômenos de difusão do substrato ao sítio catalítico e um pequeno aumento na temperatura aumenta em muito a taxa reacional. A 80 °C, a reação é cineticamente controlada. Logo, o aumento de 50 para 80 °C influencia, relativamente, em pouco a taxa da reação. Por outro lado, para concentrações menores de catalisador (reações 6, 11 e 19), o aumento da temperatura também aumenta a taxa de reação, como se ela fosse cineticamente controlada até 80 °C. A taxa de diminuição percentual dos EMAG poliinsaturados é quase linear quando a temperatura é aumentada de 25 a 80 °C: para o 18:3, o rendimento de hidrogenação é de 21, 60 e 97 %, respectivamente; para o 18:2, 0,43, 16 e 30 %, respectivamente.

Como regra geral, no tempo de 1 h de reação, o aumento da temperatura aumenta a porcentagem de 18:1 *trans* e quase não influencia na formação de 18:0. Esse resultado confirma o que foi explicado para o efeito da pressão. O aumento da temperatura aumenta a taxa de reação de hidrogenação, fazendo com que a concentração de hidreto no sítio catalítico diminua levando ao aumento da isomerização do 18:1 *cis* adsorvido.

Como esperado pela Tabela 3, o aumento da concentração de catalisador eleva a atividade catalítica e diminui o IV (por exemplo, reações 8 e 11). Comparando mesma temperatura e pressão, o aumento da concentração de catalisador gera uma acentuada redução do IV para 25 e 50 °C. Já a 80 °C, quase não se pode visualizar essa diminuição. Como explicado, a temperaturas mais baixas, qualquer mudança nas variáveis da reação (pressão, temperatura e concentração) influencia muito na taxa reacional. A 80 °C, essas variáveis afetam menos no rendimento da reação. Por

exemplo, os IVs das reações 16 e 19 não têm diferença considerável, mesmo diminuindo a concentração de catalisador em mais de duas vezes.

O mesmo ocorre para a porcentagem de 18:1 *trans*. Para as reações 8 e 11, o aumento da relação mol % de 0,1 para 0,25, aumenta a quantidade de 18:1 *trans* de 6,61 para 12,20 %, quase dobrando a porcentagem. A 80 °C, o aumento foi de 17,12 para 18,67 % (reações 16 e 19), diferença muito pequena.

Finalmente, a influência da presença do BMI.BF₄ na seletividade e atividade da hidrogenação pode ser discutida. Comparando as reações 12 e 15, com e sem LI, respectivamente, conclui-se que a presença do BMI.BF₄ promove a reação de hidrogenação, elevando sua atividade. Para 1 h de reação, as duas reações possuem porcentagem de 18:0 semelhantes. Quanto à formação de 18:1 *trans*, a reação sem LI produziu alta porcentagem desse isômero, além de diminuir a porcentagem do 18:1 *cis*. Pode-se concluir que a reação de isomerização, neste caso, predomina sobre a de hidrogenação.

5.2 Estudo da influência do tempo na hidrogenação do biodiesel

A Tabela 11 mostra os resultados da hidrogenação do biodiesel de soja em diversos tempos reacionais utilizando pressão de 10 atm, relação mol % de 0,1 e temperatura de 50 °C. As alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo aleatórios até 96 h de reação

Tabela 11. Hidrogenação do biodiesel de soja de 0 a 5760 min. Condições reacionais: $pH_2 = 10 \text{ atm}$; $\text{mol \%} = 0,1$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 mL de BMI.BF_4 .

Entrada	t (min)	Porcentagem de EMAG (%)					IV ^a
		18:3	18:2	18:1 <i>cis</i>	18:1 <i>trans</i>	18:0	
biodiesel	-	5,93	46,68	22,95	0	3,75	131
21	10	5,56	48,14	22,78	1,15	3,76	133
22	20	4,15	47,53	23,42	2,84	3,76	130
23	30	2,88	45,07	30,97	5,72	3,83	131
24	40	1,74	41,77	31,99	8,15	3,98	126
25	60	0,16	37,45	36,29	13,64	4,11	123
26	80	0,04	24,02	39,32	19,20	4,21	106
27	150	0	15,08	40,64	20,28	4,23	93
28	210	0	11,42	38,12	20,49	4,32	85
29	250	0	9,25	36,88	22,40	4,47	81
30	340	0	6,59	36,90	23,72	4,80	78
31	470	0	4,94	36,50	23,87	5,18	75
32	540	0	2,45	36,01	24,13	5,36	70
33	735	0	2,03	35,97	25,49	5,60	71
34	930	0	1,87	35,54	26,04	6,83	71
35	1055	0	1,40	35,41	26,86	9,09	70
36	1655	0	1,34	35,32	26,65	11,40	70
37	2715	0	1,24	35,28	26,48	12,87	70
38	4140	0	1,22	34,00	26,42	13,98	68
39	5760	0	1,11	32,13	26,31	15,02	67

a) Índice de lodo calculado conforme procedimento padrão.

No gráfico da Figura 21, a variação da porcentagem de cada EMAG em função do tempo pode ser melhor evidenciada. As reações 21 e 22 possuem comportamento semelhante à reação 10, na qual a porcentagem de 18:2 aumenta. A parte inicial do gráfico da Figura 20 (antes de 3 h) demonstra uma rápida taxa de hidrogenação. Até esse ponto, a porcentagem de 18:3 e 18:2 é, respectivamente, 0 e 15 %. A porcentagem de 18:1 *cis* aumenta até alcançar um máximo de 40 % em 3 h. Obtivemos uma excelente

seletividade à formação de 18:1 *cis*, visto que nesse tempo a porcentagem de 18:0 foi menor que 5%.

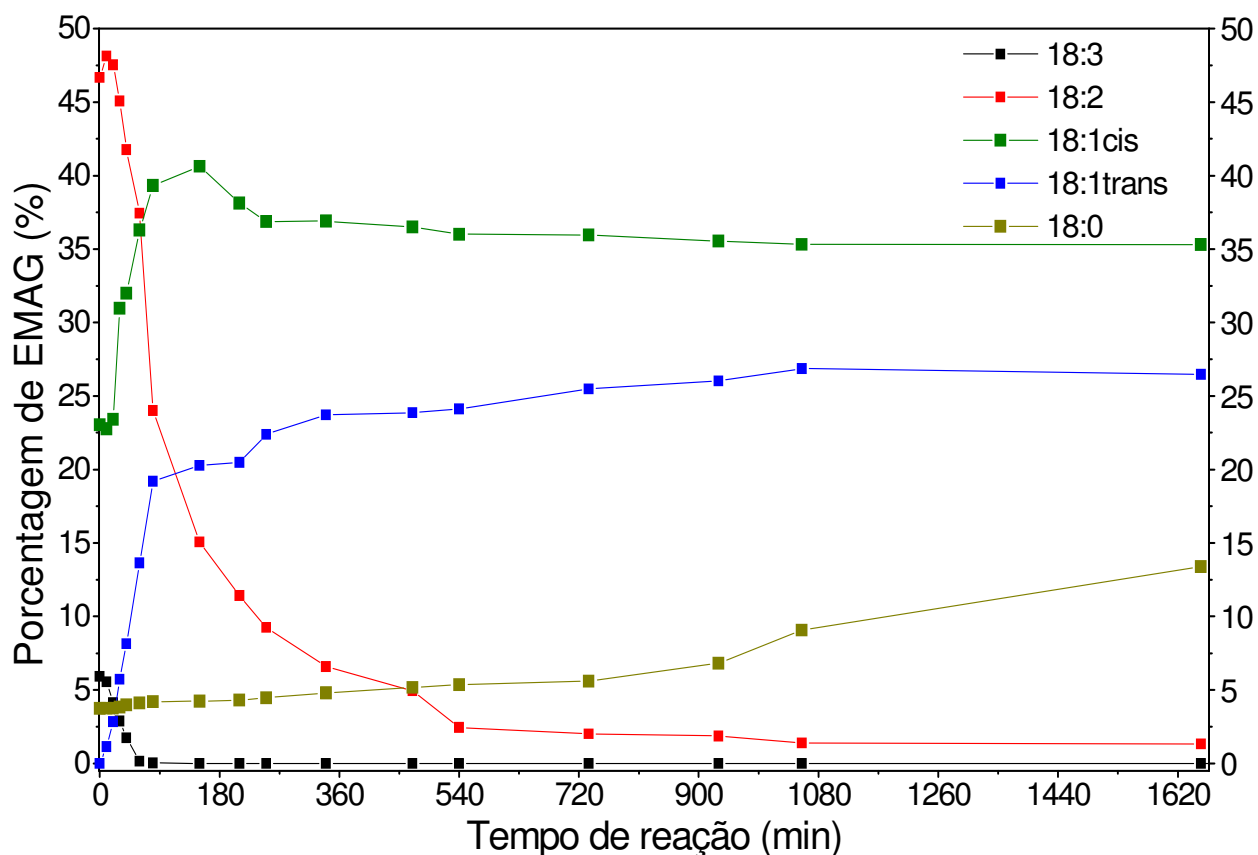


Figura 21. Porcentagem dos EMAG em função do tempo.

Aproximadamente, entre 3 h e 15 h de reação, o processo de isomerização predomina. Isso pode ser confirmado pela diminuição percentual do 18:1 *cis*, aumentando a porcentagem de 18:1 *trans* sem influenciar em muito a formação de 18:0, que não passa de 7%. O 18:1 *trans* chega a um máximo de quase 27 %. Daí em diante, até a reação 39, a hidrogenação volta a predominar e a porcentagem de 18:0 é elevada até 16 % ao final do processo. Podemos estimar que a reação prosseguirá até a hidrogenação total dos EMAG do biodiesel de soja. Porém, não avançamos mais no tempo porque 92 h de reação torna o processo inviável e a taxa de reação estava muito pequena. Essa baixa taxa reacional pode ser expressa pela pequena inclinação da curva do gráfico da Figura 22. Esboçando o IV calculado em função do tempo, observa-se essa diminuição da taxa reacional.

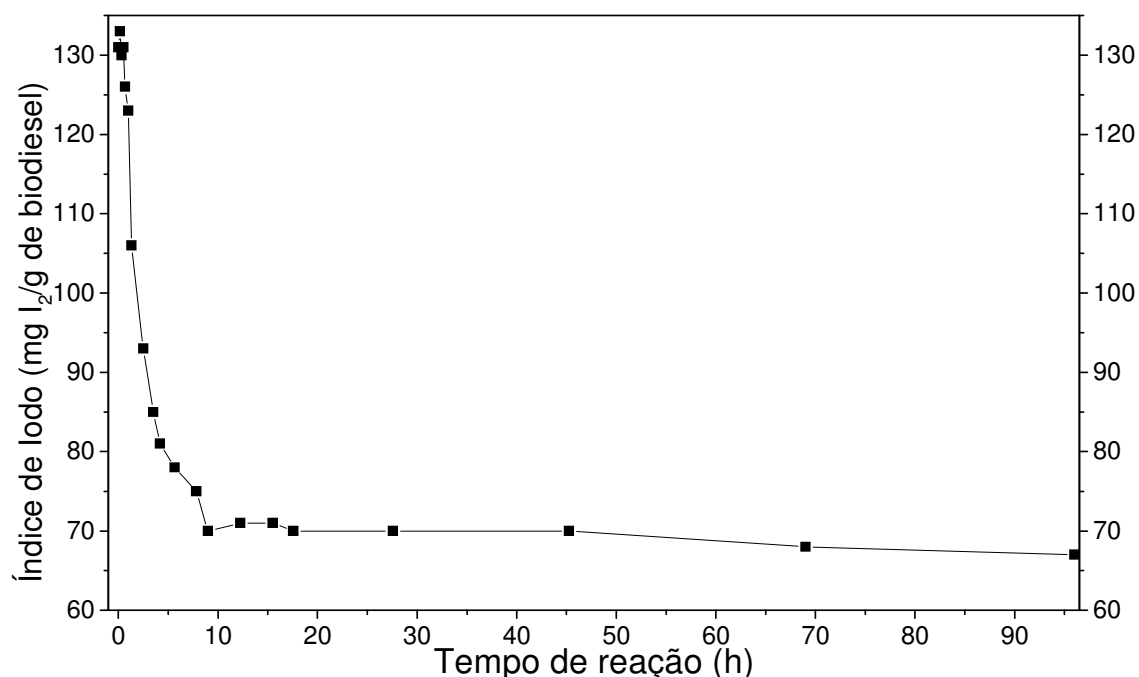


Figura 22. Índice de iodo calculado em função do tempo.

Como pode ser notado, até 10 h de reação a diminuição do IV mostra comportamento bastante linear. Este resultado permite confirmar que a saturação das duplas ligações segue um comportamento de primeira ordem com respeito as insaturações (medidas pelo IV).⁸⁴ Logo em seguida, a diminuição é lenta até as 92 h de reação. Os EMAGs 18:3 e 18:2 são hidrogenados quase que completamente antes do 18:1 ser saturado a 18:0. Esta alta seletividade, como explicado anteriormente, pode ser justificada pela maior solubilidade dos EMAGs poliinsaturados no líquido iônico em relação ao monoinsaturado.

Para confirmar esse resultado, ao final da reação 39, a fase iônica foi retirada e mais 0,0107 g de Pd(OAc)₂ dissolvidos em 2 mL de BMI.BF₄ foram adicionados ao produto dessa reação. Esse sistema foi feito em duplicata e deixado reagir por mais 24 h sob pressão de 10 atm a 50 °C. A composição do biodiesel foi: 0 % de 18:3; 0,08 % de 18:2; 29,30 % de 18:1 *cis*; 27,31 % de 18:1 *trans*; 17,47 % de 18:0 e IV calculado de 64. A redução no IV de apenas 4 % e a composição desse produto mostram como os EMAGs

monoinsaturados (*cis* e *trans*) são menos reativos (devido a menor solubilidade no LI) que os EMAGs poliinsaturados, levando à diminuição da taxa de reação.

5.3 Reciclo da fase iônica

A fase iônica foi reutilizada e os resultados estão indicados na Tabela 12. Foram utilizados os parâmetros da reação 20 com 1 h de reação, 0,01 g de catalisador, recargas de 15 mL de biodiesel, pressão de 10 atm a 80 °C.

Tabela 12. Hidrogenação do biodiesel de soja com a mesma fase iônica.

Entrada	Porcentagem de EMAG (%)					IV ^a
	18:3	18:2	18:1 <i>cis</i>	18:1 <i>trans</i>	18:0	
biodiesel	6,78	51,55	19,69	0	3,51	135
33	0	3,17	41,16	22,92	4,70	71
34	0	4,12	40,92	23,41	5,01	73
35	0	9,94	38,84	20,59	5,23	79
36	0,42	37,75	26,34	8,77	5,23	107
37	5,18	48,23	23,42	1,71	4,33	128
38	6,71	52,56	20,44	0,87	3,88	134

a) Índice de Iodo calculado conforme procedimento padrão.¹²

Com esses resultados, o gráfico da Figura 23 pode ser construído para melhor ilustrar a porcentagem de aumento e diminuição de cada EMAG. Para o 18:3, por exemplo, uma diminuição de 100 % significa que sua porcentagem no produto é zero. Para a reação 38 (sexto conjunto de colunas na Figura 23), o baixo rendimento de hidrogenação pode ser verificado pelo baixo aumento e diminuição de cada EMAG, revelando composição próxima à do biodiesel.

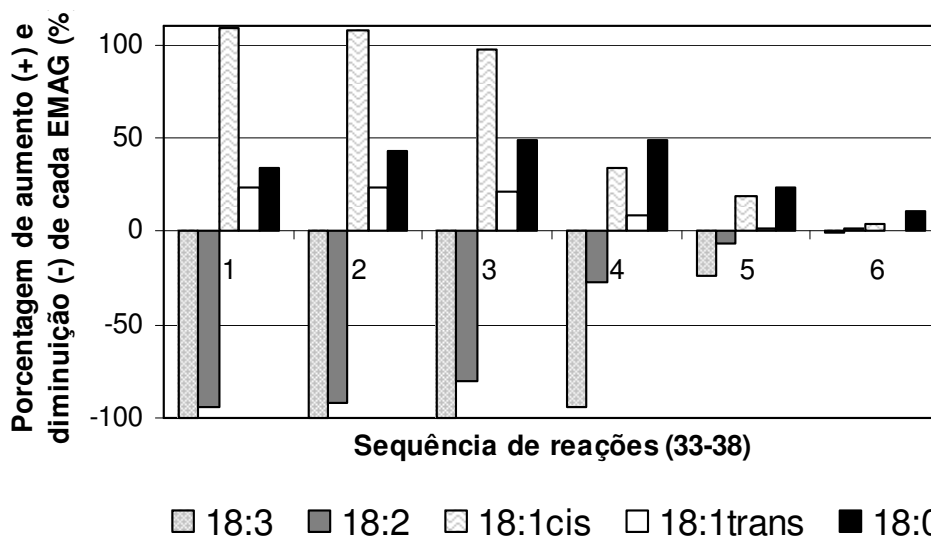


Figura 23. Rendimento da hidrogenação do biodiesel em aumento (+) e diminuição (-) de EMAG nas reações 33-38.

Como mostrado, obtivemos três reciclos com boa atividade catalítica. A partir da quarta carga (reação 36), o catalisador começa a apresentar desativação e, nas recargas seguintes, o reuso é inviável. As possíveis explicações para não termos obtido maior reaproveitamento do catalisador são:

a) O catalisador poderia estar passando para a fase orgânica (biodiesel) e, na recarga de biodiesel, o catalisador foi retirado da reação. Para verificar a partição do catalisador nas duas fases, foram feitas medidas de espectrometria de absorção atômica.⁸⁰ As duas fases da reação 39 foram analisadas, indicando que apenas 2,4 % do catalisador passou para a fase orgânica. Este resultado confirma a alta solubilidade do Pd(OAc)₂ no BMI.BF₄ e justifica o uso dos líquidos iônicos na hidrogenação do biodiesel.

b) O ligante acetato do catalisador é bastante lábil, ou seja, durante o ciclo catalítico, a ligação metal-ligante deve ser rompida e o metal reduzido de +2 para 0. Após a hidrogenação da insaturação e dessorção do substrato saturado, a ligação metal-ligante deveria ser refeita e o metal retornar seu nox para +2. Porém, forma-se ácido acético durante o ciclo catalítico, o que pôde ser confirmado por experimentos de infravermelho, e um precipitado preto foi formado. Supõe-se que essa espécie formada seja

nanopartícula de Paládio, o que corrobora com trabalho de Dupont et al⁸⁰ e explica a alta atividade do sistema catalítico utilizado. Essas nanopartículas estariam sendo desativadas devido a baixa pressão (10 atm) que permitiria a agregação delas, levando à formação de aglomerados de Paládio.⁸⁰

As reações 13 e 14 nos encorajaram a realizar novos experimentos de reciclo, mas agora com pressão de 75 atm.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6 Conclusões e perspectivas

Este trabalho mostrou que é possível hidrogenar duplas insaturações separadas por grupos metilênicos com precursor catalítico $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ dissolvido no líquido iônico BMI. BF_4 utilizando sistema bifásico. Ao final da reação, essas duas fases formam uma iônica e uma orgânica, contendo mais de 97 % do Paládio na primeira e os produtos da reação na segunda.

Além disso, o líquido iônico BMI. BF_4 permitiu a formação de um sistema catalítico altamente seletivo na hidrogenação dos EMAGs poliinsaturados (18:3 e 18:2) a produtos monohidrogenados (18:1 *cis* e 18:1 *trans*).

Ao estudar a reatividade do sistema catalítico, mostrou-se que a reação ocorre mesmo à temperatura ambiente e baixa concentração de catalisador. Este resultado é bastante satisfatório do ponto de vista tecnológico e econômico quando comparado aos processos convencionais, nas quais a reação necessita de até 120 °C e 100 mg de Ni.

Os parâmetros reacionais temperatura e concentração de catalisador não modificaram a ordem de seletividade da reação. A remoção dos EMAGs insaturados segue a ordem de polaridade e, conseqüentemente, a ordem de solubilidade e quantidade de insaturações. O estudo da pressão permitiu controlar a formação de 18:1 *trans*. Com isso, pode-se otimizar ou minimizar a formação desse isômero. Quanto à atividade do sistema catalítico, foi possível constatar que todos os parâmetros estudados influenciam diretamente no rendimento da hidrogenação.

Vale ressaltar ainda a facilidade na recuperação do catalisador ao final da reação. Além disso, o Paládio pôde ser reutilizado até três vezes sem perda considerável de atividade e seletividade. Esse resultado representa uma produtividade de 9,5 L de biodiesel por grama de Paládio.

A melhor condição para produzir um biodiesel de qualidade e com alta estabilidade oxidativa é a entrada 14, realizada sob pressão de 75 atm. Este resultado otimizado será melhor explorado nas reações de reciclo.

Paralelamente a esses resultados, foi desenvolvido com sucesso um novo método cromatográfico de análise de biodiesel. O método permitiu a separação de 3 dos 5 EMAGs. Mesmo com o problema da co-eluição do 18:*cis* e 16:0, foi possível

quantificá-los por soluções rápidas e simples (RMN e hidrogenação total). Os fatores de correlação ressaltam a linearidade da resposta dos EMAGs ao detector de UV e, os pequenos desvios padrões (SD), permitem concluir que o método proposto é robusto e possui alta confiabilidade.

Como perspectivas, podem ser avaliados outros líquidos iônicos como BMIPF₆ e BMI.NTf₂. Podem também serem utilizados novos Lis capazes de estabilizar as nanopartículas inibindo a agregação das mesmas.

Além disso, novos catalisadores, preferencialmente que permaneçam na forma molecular, podem ser testados. Devido à baixa estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol, algodão, entre outros, eles podem ser hidrogenados pela mesma metodologia desenvolvida no presente trabalho.

REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

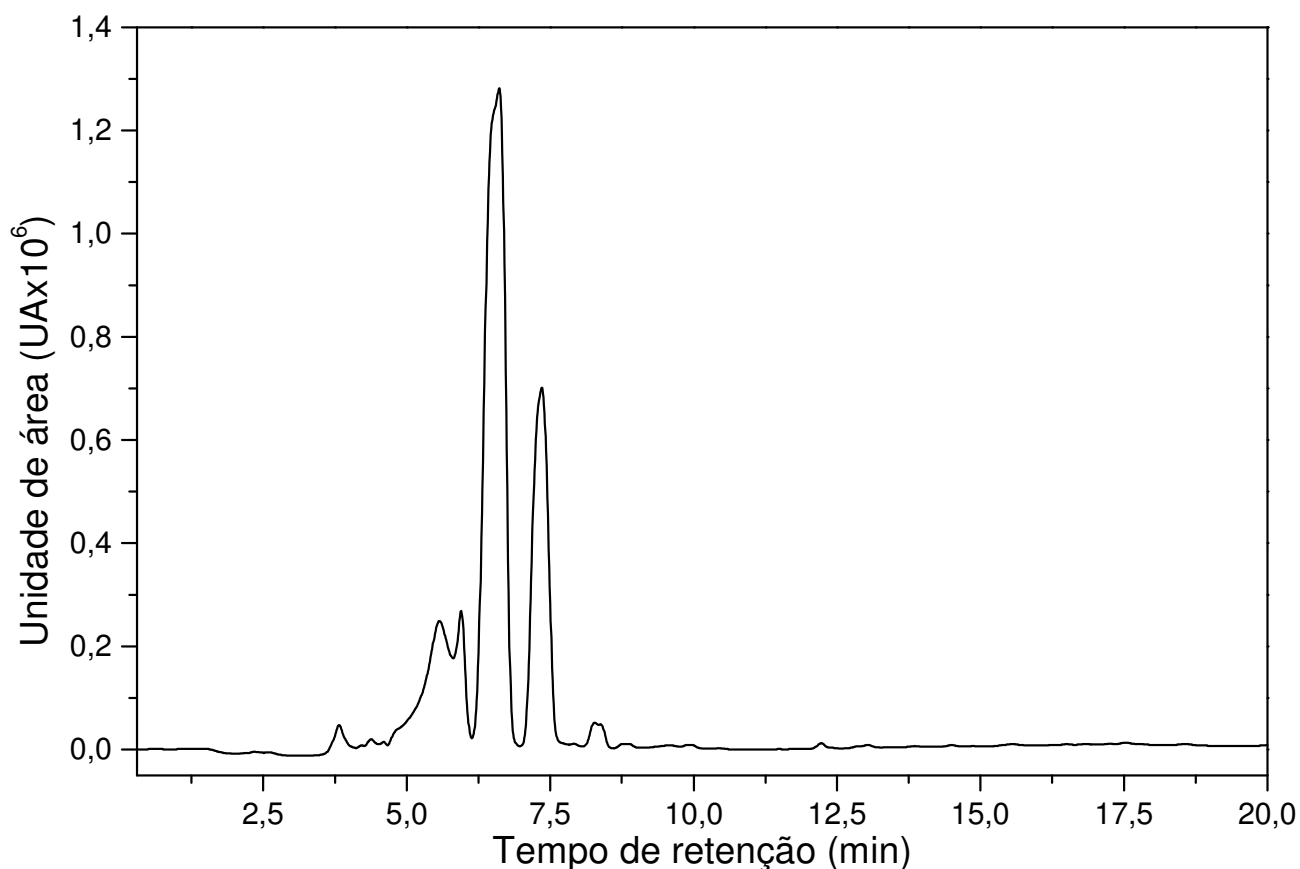
1. <http://www.biodiesel.org>, acessado em Fevereiro de 2007.
2. Zang, Y.; Dubé, M.A.; McLean, D.D.; Kates, M. *Bioresour. Technol.* **2003**, *89*, 1.
3. Porter, N.A.; Cadwell, S.E.; Mills, K.A. *Lipids*, **1995**, *30*, 277.
4. Shreve, R.N.; Brink, J.A. *Chemical Process Industries*, 4th ed, McGraw-Hill, Inc.; Washington, **1997**, p. 425.
5. Coultat, T.P. *Alimentos: a química e seus componentes*; Editora Artmed; Porto Alegre, **2004**, p. 63.
6. Farrauto, R.J.; Bartholomew, C.H. *Fundamentals of industrial catalytic processes* **1997**. Chapman & Hall, Great Britain.
7. Horiuti, J., Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164.
8. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
9. Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
10. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
11. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 337.
12. Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L. *Inorganic Chemistry*, **1982**, *21*, 1263.
13. Dullius, J.E.L.; Suarez, P.A.Z.; Einloft, S.; Dupont, J.; de Souza, R.F. *Processo de Preparação de Sistemas Catalíticos e Sistemas Catalíticos*. Patente Brasileira, n. PI 9605493-0, **1996**.
14. Dupont, J.; Consorti, C.S.; Suarez, P.A.Z.; de Souza, R.F. *Preparation of 1-butyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquids*. In: Organic Syntheses Louis S. Hegedus John Willey & Sons, Nova York, **2002**, *79*, 236.
15. Lima, E.S.; Abdalla, D.S.P. *Analytica Chimica Acta*, **2002**, *465*, 81.
16. Scholfield, C.R. *JAOCS*, **1975**, *2*, 36.
17. Nollet, L.M.L.; *Food Analysis by HPLC*, **2000**, 2nd Edition, 175.
18. Lima, D.M.; et al, *Tabela brasileira de composição de alimentos*, 2. ed. Versão II. Campinas, **2006**, p. 62.
19. <http://www4.anvisa.gov.br/>, consultado em 20/06/2008.
20. Clayden, J. et al *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, **2001**.
21. Choe, E.; Min, D.B. *Comp. Reviews In Food Science And Food Safety*, **2006**, *5*, 169.
22. Carey, F.A. *Organic Chemistry*, 4th ed McGraw-Hill, Inc; Washington, **2000**, p. 221.
23. Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1638.
24. Schwab, A.W.; Dykstra, G.J.; Selke, E.; Sorenson, S.C.; Pryde, E.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *11*, 1781.
25. Mack, F.; Hanna, M.A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1.
26. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; Goodwin, J.G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353.
27. Jackson, M.A.; King, J.W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *73*, 353.
28. Abreu, F.R.; Alves, M.B.; Macedo, C.C.; Zara, L.F.; Suarez, P.A.Z, *J. Mol Catalysis A: Chemical* **2006**, *227*, 263.
29. Mosera, B.R. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 17.
30. Knothe, G.J.; Krahl, J. *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, Champaign, IL (USA) **2005**.
31. AOCS: Oil stability index (OSI). In: American Oil Chemists Society Official Method Cd 12b-92. AOCS, Champaign, IL (USA), **1999**.

32. King, J. W.; Holliday, R. L.; List G. R.; Snyder, J. M. *JAOCS*, **2001**, *78*, 107.
33. Josep, C.M. Bachelor thesis, *Universitat Politècnica de Catalunya*, **2006**.
34. <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#niquel>, acessado em 04/2008.
35. Fernandez, M.B.; et al *Journal of Food Engineering*, **2007**, *82*, 199.
36. Piqueras, C.; Bottini, S.; Damiani, D. *Applied Catalysis A: General*, **2006**, *313*, 177.
37. Hsu, N. et al *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1036.
38. Grau, R.J.; Cassano, A.E.; Baltanás, M.A. *Catal.Rev.-Sci.Eng.* **1988**, *30*, 1.
39. Zajcew, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1958**, *35*, 475.
40. Hastert, R.C. Hydrogenation: quo vadis? SCI lecture papers series. ISSN 1353-114X.
41. Bouriazos, A.; et al *Catal. Letters*, **2008**, *121*, 158.
42. Bruice, P.Y. *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Washington, **2003**.
43. Cabrera, M.I.; Grau, R.J. *J. Mol. Catal A: Chem.* **2006**, *260*, 269.
44. Coenen, J.W.E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1976**, *53*, 382.
45. Hault, E.D.; Demoulin, A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 195.
46. Hitzler, M.G.; Poliakov, M. *Chem. Commun.*, **1998**, 1667.
47. Bartholomew, C.H. *Indústria e tecnologia*. **2002**.
48. Zajcew, M. *JAOCS*, **1967**, *6*, 301.
49. Consorti, C.S.; de Souza R.F.; Dupont, J.; Suarez, P.A.Z. *Quím. Nova*, **2001**, *24*, 830.
50. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
51. Consorti, C.S.; Suarez, P.A.Z.; de Souza, R.F.; Burrow, R.A.; Farrar, D.H.; Lough, A. Loh, W.; da Silva, L.H. M.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341.
52. Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
53. Dupont, J.; de Souza, R.F.; Suarez, P.A.Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
54. Suarez, P.A.Z.; Dullius, J.E.L.; Einloft, S.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
55. Suarez, P.A.Z.; Dullius, J.E.L.; Einloft, S.; de Souza, R.F.; Dupont, J. *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, *255*, 207.
56. Hardacre, C. *Green Chemistry*, **2002**, *4*, 73.
57. Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson R.A.; Hussey, C.L.; *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
58. Suarez, P.A.Z.; Dullius, J.E.L.; Einloft, S.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, *95*, 1626.
59. Wilkes, J.S.; Frye, J.S.; Reynolds, G.F. *Inorg. Chem*, **1983**, *22*, 3870.
60. Consorti, C. S.; de Souza R. F.; Dupont, J.; Suarez, P.A.Z.; *Quím. Nova*, **2001**, *24*, 830.
61. Meng, Z.; Dölle, A.; Carper, W. R. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, *585*, 119.
62. Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
63. Dupont, J.; Suarez, P.A.Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.
64. Martin, J.D. *ACS Symp. Ser.* **2002**, *818*, 413.
65. Tait, S.; Osteryoung, R. A. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4352.
66. Fannin Jr., A. A.; Levisky, J. A.; Wilkes, J. S.J. *Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2609.
67. Gannon, T.J.; et al *Langmuir*, **1999**, *15*, 8429.
68. Hayashi, S.; Ozawa, R.; Hamaguchi, H.; *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 498.
69. Schroder, U.J.; *New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009.
70. Hamill, N.A.; Hardacre, C.; McMath, S. E. *Green Chem.* **2002**, *4*, 139.
71. Bouquillon, S.; et al *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 153.
72. Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int.* **2000**, *39*, 3773.
73. Domanska, U.; Marciniak, A.; *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 451.

74. Dupont, J.; Suarez, P.A.Z.; Umpierre, A.P.; de Souza, R.F. J. *Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 293.
75. Dyson, P. J.; et al *Chem. Commun.* **2003**, 2418.
76. Anthony, J.L.; Maginn, E.J.; Brennecke, J.F. J. *Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7315.
77. Cassol, C.C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243.
78. AOCS: Iodine value of fats and oils: Wijs method. In: American Oil Chem. Society Official Method Cd 1-25. AOCS, Champaign, IL (USA), **1999**.
79. <http://www.aist.go.jp>, acessado em Agosto de 2008.
80. Umpierre, A.P.; Machado, G.; Fescher, G.H.; Morais, J.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1404.
81. Holcapek, M.; et al B. *Journal of Chromatography A*, 1999, *858*, 13.
82. Scholfield, C.R. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1975**, *2*, 36.
83. Nollet, L.M.L. *Food Analysis by HPLC*, 2nd Edition, **2000**, p.175.
84. Deliy, I.V.; et al *Applied Catalysis A: General*, **2005**, *279*, 99.
85. Kringle, R.O.; Burtis, L.A.; Ashwood, E.R. *Textbook of Clinical Chemistry*, Saunders, PA, 1994.
86. Brendolan, G. *Validação de Métodos Cromatográficos* (Ed.) Explolabor e Isolabro Consultoria e Treinamento. Pedreira, **2000**. 72p. Apostila., SGB Consultoria Química Ltda.

ANEXOS

8.1 Cromatograma da reação 11 (Tabela 10) pelo método 1.



Composição do cromatograma acima:

Componente	Porcentagem Relativa (%)
Ácido graxo	0,28
Monoglicerídeo	2,43
Biodiesel	94,70
Diglicerídeo	2,00
Triglicerídeo	0,59

8.2 Limite de detecção (LD) e desvio padrão obtido pela curva analítica (SD).

O limite de detecção é definido como a menor quantidade de analito detectável sem interferência do ruído.¹⁸ O LD foi determinado através dos dados da curva de calibração construída no item 3.6. Foram preparadas soluções contendo concentrações decrescentes do EMAG até o nível determinável (relação sinal:ruído 3:1). Por exemplo, a curva de calibração do 18:3 é dada por $Y_{18:3} = 2,78 \times 10^{10} X_{18:3} + 1,75 \times 10^6$, e seu desvio

padrão obtido pela curva de calibração é de $1,78 \times 10^6$ UA. Logo, substituindo na curva de calibração, seu SD é de $1,15 \times 10^{-6}$ e seu LD é de $3 \times 1,15 \times 10^{-6}$.

EMAG	SD ^a	LD ^b
18:3	$1,15 \times 10^{-6}$	$3,44 \times 10^{-6}$
18:2	$1,23 \times 10^{-6}$	$3,68 \times 10^{-6}$
18:1 <i>cis</i>	$0,39 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-4}$
16:0	$0,37 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-3}$
18:1 <i>trans</i>	$2,47 \times 10^{-5}$	$7,42 \times 10^{-5}$
18:0	$0,51 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-4}$

a) Desvio padrão obtido na curva de calibração. b) Limite de detecção do método expresso em g de EMAG por g de H₃CCN. LD = 3xSD, conforme referências.^{18,86}

8.3 Precisão e exatidão do método

A precisão do método foi determinada pelo cálculo do desvio padrão obtido pela curva analítica da cada curva de calibração.^{87,88}

EMAG	Média ^a	D.P. ^b	D.P.R ^c (%)
18:3	2,88	± 0,054	1,91
18:2	45,00	± 0,460	1,01
18:1 <i>cis</i>	30,97	± 0,370	1,19
16:0	16,73	± 0,044	0,26
18:1 <i>trans</i>	5,72	± 0,073	2,32
18:0	3,83	± 0,088	1,91

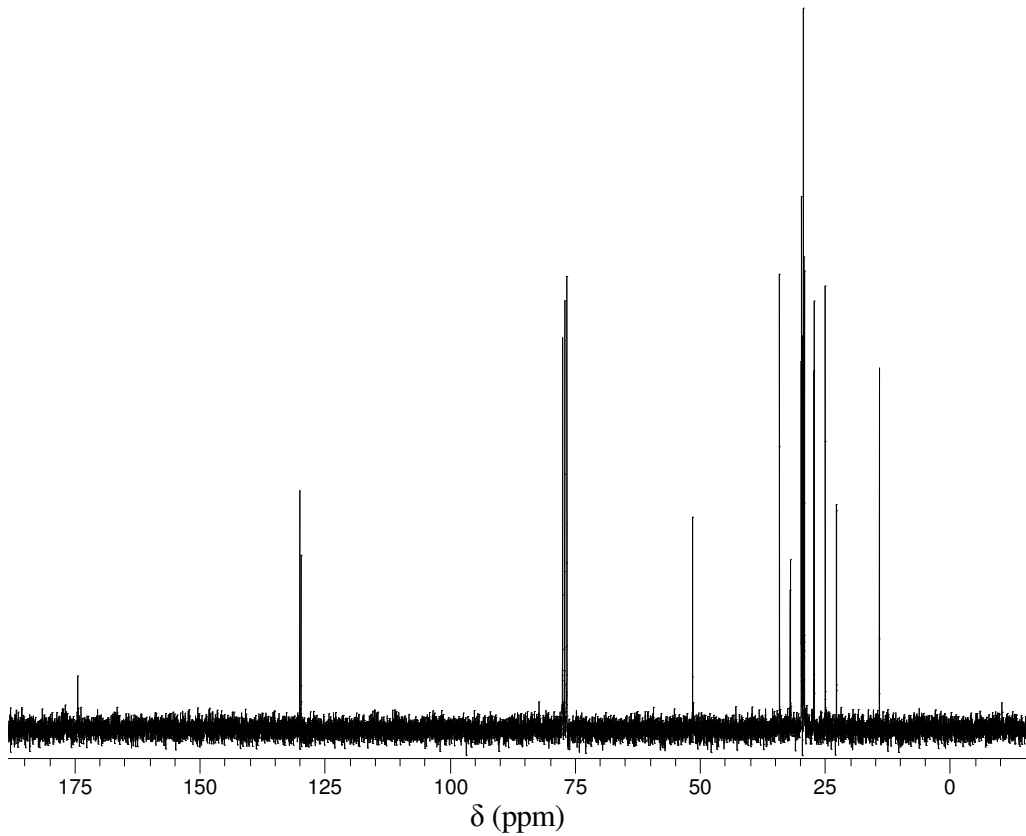
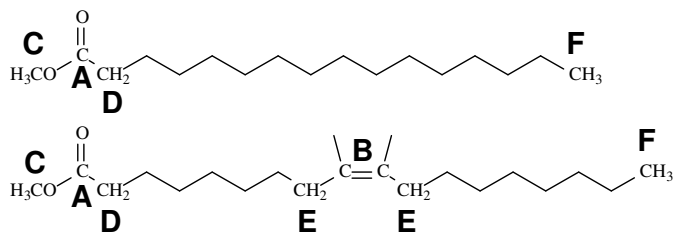
a) Média das porcentagens obtidas em 5 corridas do produto da reação 23; b) Desvio padrão das medidas; c) Desvio padrão relativo = 100 (D.P.)^{-1} (Média)⁻¹, conforme literatura.^{85,86}

A exatidão do método foi determinada pela porcentagem de recuperação dos EMAGs. Foi preparada uma solução padrão com quantidades conhecidas de cada EMAG. A porcentagem de recuperação está associada diretamente à exatidão do método, devendo ter seu valor entre 80 e 110 % nos estudos de validação de um método.^{85,86}

EMAG	Concentração esperada ^a	Concentração encontrada ^b	R ^c (%)
18:3	$6,20 \times 10^{-4}$	$6,38 \times 10^{-4}$	102,90
18:2	$4,70 \times 10^{-3}$	$4,42 \times 10^{-3}$	94,04
18:1 <i>cis</i>	$3,50 \times 10^{-3}$	$3,54 \times 10^{-3}$	101,14
16:0	$3,90 \times 10^{-2}$	$3,91 \times 10^{-2}$	100,25
18:1 <i>trans</i>	$1,15 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-3}$	112,30
18:0	$8,60 \times 10^{-4}$	$8,47 \times 10^{-4}$	98,49

a) Concentração calculada com a massa de padrão e solvente; b) Concentração encontrada pelo cromatograma e curva de calibração; c) Porcentagem de recuperação (R) = $100 \times (\text{concentração encontrada}) / (\text{concentração esperada})^{-1}$, conforme literatura.^{85,86}

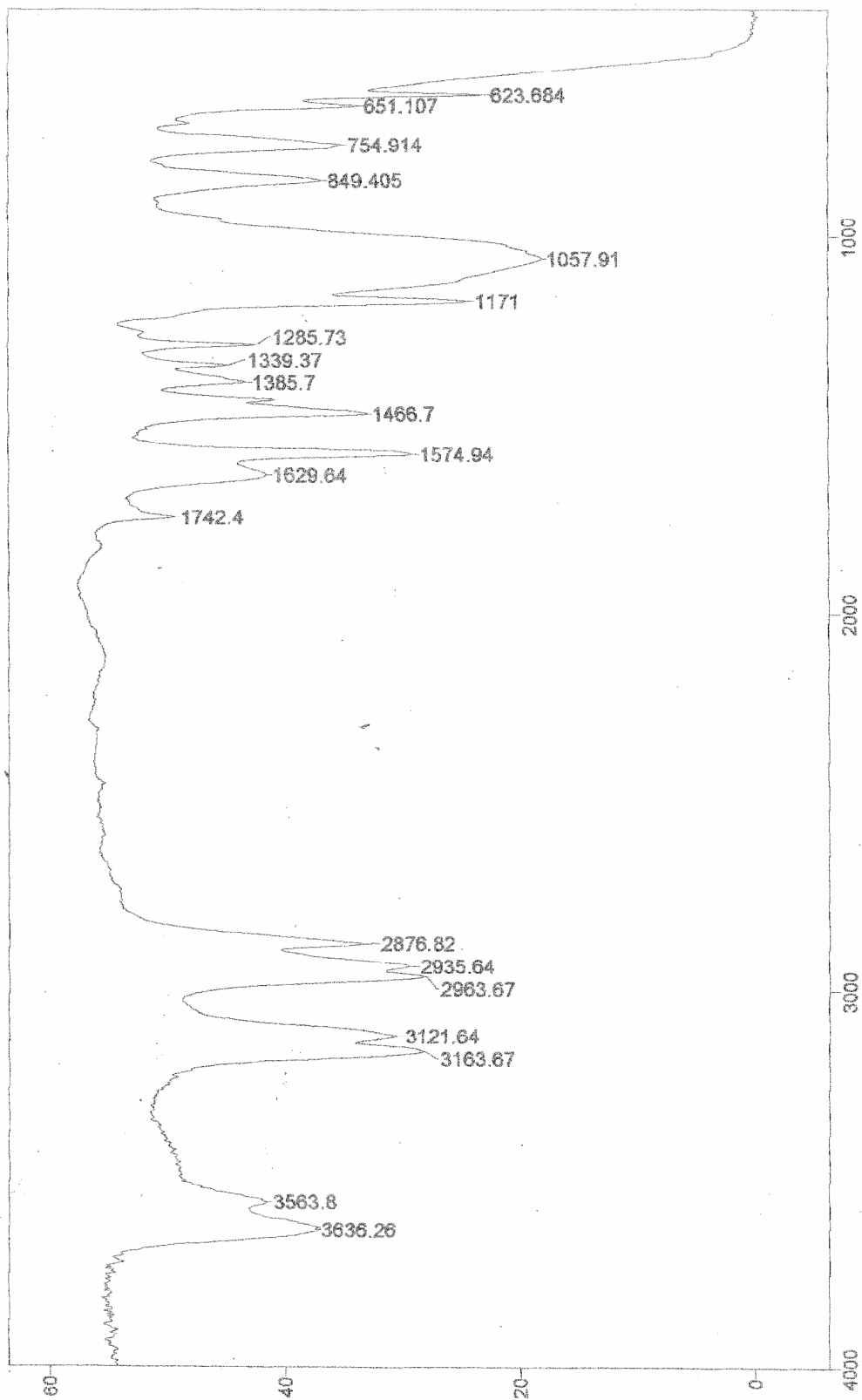
8.4 Espectro RMN ^{13}C da amostra coletada no HPLC para resolver o pico 18:1+16:0.



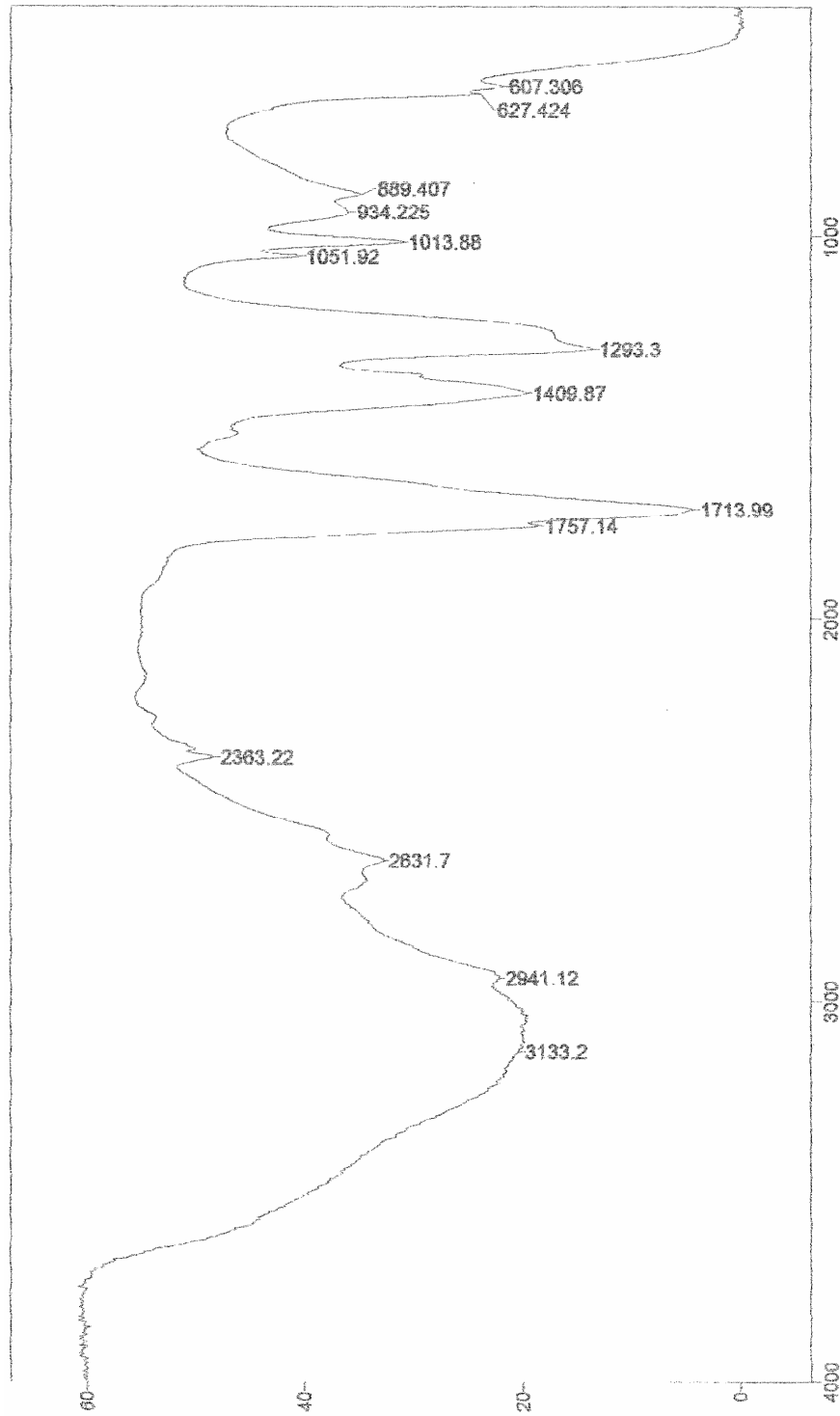
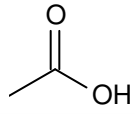
δ (ppm)	Carbono
174,3	A
129,9	B
129,7	B
51,4	C
34,0	D
31,8	alquílicos
29,7	alquílicos
27,1	alquílicos
24,9	alquílicos
22,6	E
14,1	F

8.5 Espectros de infravermelho

8.5.1 Fase iônica após a reação de hidrogenação



8.5.2 Ácido acético puro



8.5.3 BMI.BF₄ puro

