

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES INOVADORES PARA HIDROGENAÇÃO DE BIODIESEL VISANDO MELHORAR AS SUAS PROPRIEDADES

Rafael Dei Tós Barreto¹, Karol Golfeto², Luiz Mário de Matos Jorge³

¹Acadêmico do curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá-UEM. Bolsista PIBITI/CNPq-UEM. rafaeldeitosbarreto@gmail.com

²Mestranda do curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá-UEM. golfetokarol@gmail.com

³Doutor, Departamento de Engenharia Química (DEQ-UEM), Universidade Estadual de Maringá-UEM. luizmariomj@hotmail.com

RESUMO

A utilização de biodiesel apresenta vantagens em relação ao diesel de petróleo embora, possua importantes dificuldades técnicas. Um dos principais problemas enfrentados pelo biodiesel é a sua suscetibilidade à oxidação, diminuindo o seu tempo de vida útil. É nesse ponto que o processo de hidrogenação catalítica proposto, pode ser aplicado com a finalidade de melhorar a estabilidade oxidativa do mesmo. Neste contexto, o presente estudo irá avaliar o efeito de diferentes catalisadores a base de cobre, sobre as propriedades do biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: Catalisadores; sol-gel; hidrogenação; biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

Desde meados do século XIX sabe-se da possibilidade de se utilizar óleos vegetais como combustível em motores a combustão interna (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2006). No entanto, foi somente nas últimas décadas que uma crescente preocupação com as mudanças climáticas e o aumento no preço do petróleo fizeram com que os combustíveis renováveis voltassem a ser economicamente interessantes, como é o caso do etanol e do biodiesel. (ZAHER, 1990).

Tanto o biodiesel quanto o diesel comum apresentam propriedades químicas e físicas semelhantes, embora sejam de classes químicas distintas, éster e hidrocarboneto, respectivamente. Contudo, o biodiesel não pode ser utilizado puro nos motores a combustão, devido a sua maior viscosidade e densidade. (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008). Por esse motivo, utiliza-se misturas de biodiesel com o diesel comum de petróleo.

Além disso, nesse combustível existem grandes quantidades de cadeias alquílicas poli-insaturadas, essas poli-insaturações aceleram a auto-oxidação devido a presenças de posições alílicas e dialílicas em suas cadeias carbônicas, que estabilizam o intermediário radicalar (CARVALHO, 2008).

Boulifi (2013) verificou que o armazenamento a longo prazo do biodiesel leva a um aumento na acidez, no valor de peróxidos e na viscosidade do biodiesel além de reduzir o índice de iodo do combustível. Fora isso, observa-se que a instabilidade oxidativa do biodiesel pode causar também a formação de borras e depósitos de particulados no fundo de tanques de armazenamento e no interior de motores, alterar o ponto de flash e número de cetanos do combustível e reduzir a vida útil de motores a combustão.

Nunwong (2012) destaca que uma possível solução para esse problema, seria através da hidrogenação parcial das cadeias carbônicas dos ésteres que constituem este combustível. Isso pode ser feito, combinando-se hidrogênio com o biodiesel, no estado líquido, na presença de um metal apropriado, finamente dividido (catalisador), de forma a saturar-se parcialmente as duplas ligações com a inserção do hidrogênio.

Nikolaou (2009) realizou a hidrogenação parcial do biodiesel de óleo de girassol utilizando catalisadores contendo ródio como fase ativa. E verificou que com esse processo era possível ampliar o leque de matérias-primas que podem ser utilizadas na produção desse combustível e aumentar a porcentagem de mistura do biodiesel com o diesel comum.

Nesse contexto, o desenvolvimento de catalisadores específicos para hidrogenação do biodiesel pode ser muito interessante, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

Principalmente se esses catalisadores forem eficientes e de baixo custo, como é o caso dos catalisadores de cobre suportados em alumina que serão empregados nesse trabalho.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese e caracterização dos catalisadores.

Foram sintetizados, pelo método de impregnação úmida (ZHANG; FAN; XU, 2013) cinco catalisadores a base de cobre e alumina, com concentrações de CuO de I-A 30% (I-A), 40% (I-B), 50% (I-C), 60% (I-D) e 70% (I-E), sendo o restante da porcentagem dado pela alumina.

Além disso, utilizando-se dois outros métodos mais complexos de síntese, Sol-Gel (PEARSON; RYU; WONG, 1983; SANTOS, 1999) e Sol-Gel combustão (CARVALHO; FIGUEIREDO, 2013; SIMÕES, 2009) foram produzidos dois outros catalisadores (S-A: Sol-gel e C-A: Sol-gel Combustão) com concentrações teóricas de 50%-CuO e 50%-Alumina.

Finalmente, os catalisadores foram caracterizados, utilizando-se diferentes técnicas, tais como, Absorção Atômica, Difração de Raios X e o método das Isotermas de absorção/dessorção de N₂ (Método BET).

2.2 Ensaio reacional

Os ensaios foram efetuados em reator batelada da marca PARR, utilizando-se 50g de biodiesel; 50g de metanol, como solvente, e 1g de catalisador (2 % da massa de biodiesel), com exceção dos brancos, nos quais não era inserido catalisador.

Os testes foram realizados a 500 psi e 325 °C, mantidos constantes por três horas (tempo de reação).

2.3 Caracterização do biodiesel.

Os produtos reacionais foram caracterizados pelo método do índice de iodo, que fornece um valor numérico de efeito comparativo, indicativo do grau de insaturação do combustível (ZENEON; PASCUET; TIGLEA, 2008) e através da técnica de cromatografia gasosa que permite avaliar as substâncias contidos em uma amostra complexa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização dos catalisadores

Para este trabalho foram preparados sete diferentes catalisadores, cinco deles pelo método da impregnação úmida e dois deles preparados pelos métodos Sol-gel e Sol-gel Combustão.

A técnica de adsorção/dessorção de N₂ revelou que a área superficial dos catalisadores impregnados diminui linearmente com a redução na concentração do suporte (Al₂O₃), promotor da área superficial nesse catalisador. A faixa de áreas superficiais observadas foi de 44 m².g⁻¹ a 94 m².g⁻¹ para os catalisadores com 30% (I-E) e 70% de Al₂O₃ (I-A), respectivamente.

Além disso, observa-se que o catalisador produzido pelo método Sol-Gel (S-A) foi aquele que apresentou maior área superficial (131 m².g⁻¹), fato este que já era esperado de acordo com a literatura (SUFFREDINI; TRICOLI; VATISTAS, 2004).

Além do que, a análise de espectroscopia por absorção atômica revelou que a ampla faixa de concentrações, necessária para este estudo, foi respeitada, visto que, a concentração real de CuO nos catalisadores variou entre 32,6 % (I-A) a 69,9% (I-E) e para a alumina (Al₂O₃) entre 24,5% (I-E) a 57,1% (I-A).

Pela técnica de Difração de Raios X observou-se a presença de quatro fases distintas, CuO; CuO/Cu₄O₃/Al₂O₃; Al₂O₃/CuO e Cu₉Al₄ nos catalisadores impregnados. Contudo, ao contrário do que era esperado, não foi encontrada uma fase contendo apenas alumina (Al₂O₃), sugerindo que os picos característicos dessa fase estejam escondidos pelos picos apresentados pelas outras fases.

3.2 Caracterização do biodiesel

O método do índice de iodo demonstrou que todos os catalisadores impregnados promoveram, até certo ponto, a hidrogenação do biodiesel, uma vez que, quando comparamos o índice de iodo do biodiesel não reagido (104,3) com o índice ($27,4 < \text{Índice de iodo} < 55,3$) de qualquer um dos produtos reacionais que passaram por hidrogenação catalítica, este se mostra inferior em relação ao anterior, indicando a presença de cadeias carbônicas menos insaturadas.

A partir dessa caracterização também foi possível estimar qual a concentração de CuO e Al₂O₃ que apresentou melhor resultado, catalisador I-B. Logo a concentração teórica de 50% CuO e 50% Al₂O₃ foi utilizada para a síntese dos catalisadores utilizando os dois métodos restantes (Sol-gel e Sol-gel Combustão).

A Figura 1, a seguir, foi construída a partir dos dados obtidos pela técnica de cromatografia gasosa. Nessa figura é possível comparar a porcentagem de cadeias carbônicas saturadas versus a de cadeias insaturadas. Mais uma vez, observa-se que para todas as reações contendo catalisadores a porcentagem de cadeias saturadas é menor quando comparada a do biodiesel sem modificação (Bio).

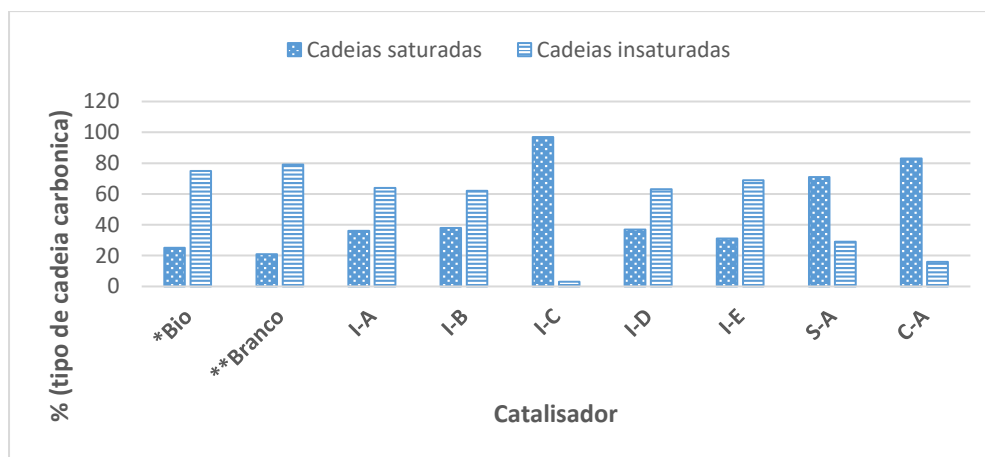


Figura 1 – Concentração de cadeias saturadas versus insaturadas. (* Biodiesel sem modificação, ** Hidrogenação sem catalisador).
Fonte: Autor, 2019

Contudo, nota-se que, ao contrário do esperado, que o catalisador Sol-Gel (S-A) não apresentou redução significativa na porcentagem de cadeias insaturadas (29%) quando comparado ao catalisador impregnado (I-C).

Por outro lado, os resultados da cromatografia confirmam as observações feitas sobre o catalisador I-C após análise do índice de iodo, visto que, o biodiesel hidrogenado utilizando este catalisador apresentou a menor porcentagem de cadeias insaturadas (3%), seguido pelo catalisador Sol-gel Combustão (C-A) com 16% de cadeias insaturadas.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dentre os catalisadores sintetizados por impregnação a úmido na faixa de cargas metálicas de CuO de 30 – 70% o catalisador I-C, de composição 50% de CuO e 50% Al₂O₃, foi o que apresentou melhor desempenho, haja vista, a obtenção de um produto reacional que apresentou o menor índice de iodo (27,38) e a menor porcentagem de cadeias saturadas (3%).

Tanto o método Sol-gel quanto o método Sol-gel Combustão não produziram melhora apreciável na hidrogenação do combustível, não justificando a síntese de catalisadores por estas duas rotas mais complexas.

Por fim, é possível constatar, a partir das caracterizações e das análises dos produtos reacionais, que as concentrações nominais estão bem próximas das concentrações reais dos catalisadores sintetizados e que todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica.

REFERÊNCIAS

BOULIFI N. EL; BOUAID A.; MARTINEZ M.; ARACIL J. Optimization and oxidative stability of biodiesel production from rice bran oil. *Renewable Energy* V. 53, p. 141-147, 2013

CARVALHO, D.G; FIGUEIREDO, A.B.S. Síntese e caracterização de nanopartículas de NiFe₂O₄ utilizando o método de sol-gel/combustão e combustão homogênea. *Revista Matéria*, v. 18, n. 2, p. 1323-1328, 2013. ISSN 1517-7076.

CARVALHO, J. F. Combustíveis fósseis e insustentabilidade. *Ciência e Cultura*, v. 60, n. 3, p. 30–33, 2008.

KNOTHE GERHARD; GERPEN V. JON; KRAHL J.; RAMOS P. LUIZ. *Manual de Biodiesel*. Editora Blucher. p.6, 2006.

NIKOLAOU NIKOLAOS; PAPADOPOULOS E. CHRISTOS; LAZARIDOU ANASTASIA; KOUTSOUMBA ASIMINA; BOURIAZOS ACHILLEAS; PAPADOGIANAKIS GEORGIOS. Partial hydrogenation of methyl esters of sunflower oil catalyzed by highly active rhodium sulfonated triphenylphosphite complexes. *Catalysis Communications* V.10, p. 451-455, 2009

NUMWONG NATTHIDA; LUENGNARUEMITCHAI APANEE; CHOLLACOOP NUWONG; YOSHIMURA YUJI. Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty acid methyl esters over Pd/activated carbon: Effect of type of reactor. *Chemical Engineering Journal* V. 210, p.173-181, 2012.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. *Biodiesel: Possibilidades e Desafios*. *Química Nova na Escola*, p. 3–8, 2008

PEARSON, I.M.; RYU, H.; WONG, W.C. et al. “Chemical Mixed” catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 22, n. 2, p. 381-382, 1983.

SANTOS, O.A.A. *Hidrogenação Seletiva do Ácido Oléico em Catalisadores de Rutênio*. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1999.

SIMÕES, A. N. Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4, n. 2, p. 26–31, 2009.

SUFFREDINI, H. B; TRICOLI, V; AVACA, L. A; VATISTAS, N. Sol-gel method to prepare active Pt-RuO₂ coatings on ethan powder for ethanol oxidation. *Electrochemistry communications*. V. 6, p. 1025 – 1028, 2004.

ZAHER, F. A.; *Grasas y Aceites*. V.41, p. 82, 1990.

ZENEBOM, O; PASCUET, N. S; TIGLEA, P. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. IV Edição, 1ª Edição Digital, Instituto Adolfo Lutz, p. 601, 2008.

ZHANG, Q; FAN, F; XU, G; YE, D; WANG. W; ZHU, Z. Steam reforming of dimethyl ether over a novel anodic g-Al₂O₃ supported copper bi-functional catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. V. 38, p. 10305 – 10314, 2013.