

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DÉBORA ROSA LEHNEN

EPOXIDAÇÃO DE BIODIESEL NA AUSÊNCIA DE SOLVENTE

PORTO ALEGRE, 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DÉBORA ROSA LEHNEN

**EPOXIDAÇÃO DE BIODIESEL NA AUSÊNCIA
DE SOLVENTE**

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de
Curso - QUI” do Curso de Química, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Química

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Orientador

Doutorando Rafael Guzatto
Co-orientador

Porto Alegre, 2011.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e ao meu irmão por todo apoio;

Ao meu namorado, Samuel, pela paciência, suporte e amor;

Aos colegas e amigos dos laboratórios LINDIM e CECOM, pela experiência compartilhada, apoio e incentivo durante minha trajetória;

Às amigas de sempre, Cátia, Isis, Carolina, Cristina e Luciana e aos que encontrei ao longo do caminho, Aline, Ana, Kelly e Rafael, que me apoiaram, inspiraram e divertiram;

Ao professor Dimitrios que me orientou, compartilhou sua sabedoria e me mostrou como ver o mundo por outra perspectiva;

Ao doutorando Rafael Guzatto que me mostrou o caminho além dos livros e contribuir para meu trabalho ser concluído;

A todos os colegas da faculdade que dividiram seu tempo, dúvidas e conhecimentos o meu muito obrigada.

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável utilizado principalmente como alternativa energética aos combustíveis de origem fóssil. É produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, na presença de alcoóis, comumente etílico ou metílico. Além de sua utilização como combustível, pode ser empregado como matéria-prima na síntese de diversos materiais, dentre eles, na produção de epóxidos.

Os processos de epoxidação utilizando perácidos, na presença de solventes orgânicos, são realizados em tempos de reação muito longos, variando de 3 a 15 horas, conforme o número de duplas ligações presentes no biodiesel, o qual pode ser calculado através dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN). O solvente confere seletividade à reação, evitando que ocorra a hidroxilação. Já a reação sem solvente ocorre em menor tempo, porém, parte do biodiesel acaba sendo hidroxilado.

Com o objetivo de obter um produto com 100% de conversão e seletividade superior a 90%, podendo assim ser usado como matéria prima na produção de polímeros, epóxidos foram sintetizados a partir de biodiesel metílico e etílico de óleo de fritura, sem solvente e sem catalisadores metálicos. Para tanto a proporção molar entre peróxido de hidrogênio, ácido fórmico e biodiesel bem como o tempo de reação foram avaliados. Os produtos obtidos foram analisados por RMN ^1H , podendo-se calcular, a partir dos espectros, o percentual de conversão do biodiesel e a seletividade para epóxido.

Um resultado satisfatório foi obtido utilizando-se proporções molares de 20/2/1 respectivamente para peróxido de hidrogênio, ácido fórmico e biodiesel e tempo de reação de 2 h. A conversão obtida foi de 100%, sendo que a seletividade para epóxido foi de 93%. Nestas condições, o método pode ser utilizado em substituição ao atual, pois atende as condições de conversão e seletividade necessárias, além de eliminar o solvente (tolueno), proporcionando economia de tempo de reação e etapas de purificação posteriores.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
1.1. COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	6
1.2. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO	7
1.3. REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS	12
2.1. OBJETIVO GERAL.....	12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS – METAS.....	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO: PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS.....	13
3.2. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO: PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS	15
3.3. REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS SEM UTILIZAÇÃO DE SOLVENTE	16
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	17
3.4.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	17
3.4.2. Espectroscopia de Infravermelho	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL	19
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS EPÓXIDOS OBTIDOS.....	20
5. CONCLUSÕES.....	26
6. SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO.....	26
7. BIBLIOGRAFIA.....	27

1. INTRODUÇÃO

1.1. COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol, denominados triglicerídeos ou triacilgliceróis, cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 18 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação que variam de 1 a 4. Os triglicerídeos (Figura 1) são compostos por três ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa), ligados ao glicerol. Os ácidos graxos diferem entre si pelo tamanho de cadeia carbônica, número e orientação das duplas ligações. As diferentes distribuições dos ácidos graxos conferem diferentes propriedades químicas e físicas aos óleos vegetais e aos produtos deles provenientes. As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, a estrutura dos principais ácidos graxos e a composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo.

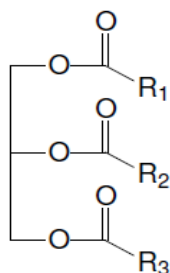


Figura 1 – Estrutura química de um triglicerídeo (R_1 , R_2 e R_3 representam cadeias de ácidos graxos saturados ou insaturados).

Tabela 1 – Estrutura química dos principais ácidos graxos em óleos vegetais.

Nome	(NC:ND)	Estrutura
Ácido mirístico	(14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Ácido palmítico	(16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Ácido palmitoleico	(16:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido esteárico	(18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ácido oleico	(18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linoleico	(18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linolênico	(18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
NC = número de carbonos		ND = número de duplas

Tabela 2 – Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo.

Ácido graxo	soja	girassol	linhaça	oliva	canola
Ácido palmítico	11,0	6,0	5,0	13,7	4,1
Ácido esteárico	4,0	4,0	4,0	2,5	1,8
Ácido oleico	23,4	42,0	22,0	71,1	60,9
Ácido linoleico	53,3	47,0	17,0	10,0	21,0
Ácido linolênico	7,8	1,0	52,0	0,6	8,8

O uso de fontes renováveis na produção de diversos materiais industriais foi revitalizado devido às preocupações ambientais. Os óleos naturais são considerados uma das classes mais importante de fontes renováveis. Eles podem ser obtidos a partir de plantas naturais, como girassol, algodão, linho e soja. São constituídos predominantemente por triglicerídeos. Os óleos vegetais são considerados ótimos substratos devido as suas funcionalidades carboxílicas e olefínicas, que permitem uma variedade de transformações, gerando uma ampla gama de espécies sinteticamente úteis^{1,2}.

1.2. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser produzido a partir de gorduras animais ou óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja. O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo Diesel automotivos (caminhões, tratores, camionetas, automóveis) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções.

Muitos processos têm sido desenvolvidos para produção de biodiesel, mas a transesterificação é o processo mais utilizado atualmente, pois tem gerado altos níveis de conversão de triglicerídeos em ésteres do respectivo álcool utilizado em curtos tempos de reação. A reação de transesterificação promove a redução da massa molecular dos triacilgliceróis em um terço, reduzindo também a viscosidade e

umentando a volatilidade. Este processo consiste na reação dos óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool linear, comumente etanol ou metanol, estimulada por um catalisador. Desta reação, também se extrai a glicerina, produto com aplicações diversas na indústria química.

Basicamente o processo de transesterificação consiste na transformação de um éster em outro³ através da troca do resíduo alcoila. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise. Através da catálise tem-se o principal procedimento utilizado para modificação da cadeia de triglicerídeos na obtenção de biodiesel.

Na Figura 2 é apresentado um esquema geral para produção de biodiesel através de triglicerídeos. Os ésteres resultantes dependerão do álcool escolhido para a reação e do óleo vegetal de partida.

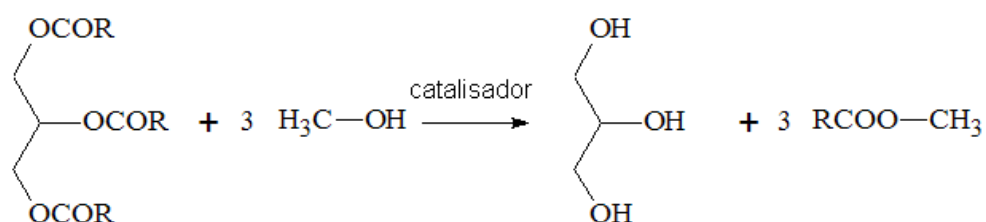


Figura 2 – Esquema geral da reação de transesterificação com triglicerídeos.

Os processos catalíticos utilizados nos processos de transesterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos e normalmente os mais empregados são os ácidos e os básicos de caráter homogêneo, conforme demonstrado nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

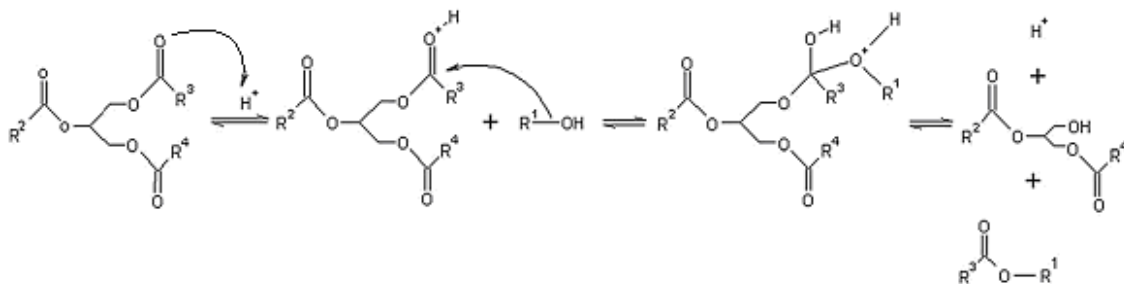


Figura 3 – Mecanismo para a reação de transesterificação de acordo com a catálise ácida⁴.

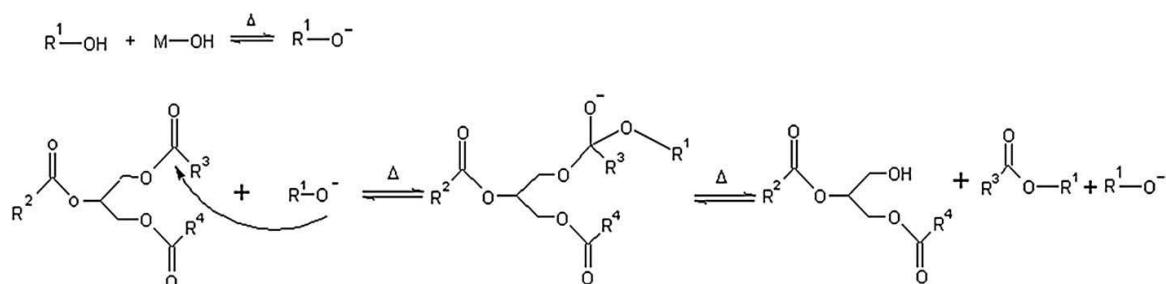


Figura 4 – Mecanismo para a reação de transesterificação de acordo com a catálise básica⁴.

Através do método TDSP^{4,5} (*Transesterification Double Step Process*) obtém-se conversões da ordem de 97% de óleos vegetais em ésteres metílicos, fazendo-se uso de catálise básica seguida da catálise ácida. Altas conversões são observadas apenas na catalise ácida, mas esta é excessivamente lenta, enquanto que a catálise básica é rápida, mas não apresenta conversões tão elevadas (~80%). Uma transesterificação básica, seguida de uma ácida, resulta em um processo de alto rendimento e com menores tempos de reação que aqueles onde há somente catálise ácida⁵. O mesmo método, porém com algumas modificações, é proposto para a produção do éster etílico⁶.

Para o processo de transesterificação são utilizados álcoois simples, em razão das questões econômicas e de polaridade, já que esta auxilia na separação entre glicerina e ésteres. Com isso, metanol e etanol são comumente mais empregados. O metanol, em comparação com o etanol, apresenta maior polaridade, menor custo, reduzido teor de água, além de ser mais reativo e requerer um menor consumo, pois industrialmente as proporções molares álcool:óleo são de 6:1 para metanol e 20:1 para o etanol. Devido a este fato, os equipamentos são menores, e ainda existe o fato de que os tempos e temperaturas de reação são reduzidos. Por outro lado, o Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol, necessitando importá-lo. O metanol é comumente encontrado como sub-produto da indústria do petróleo. Prejudica a saúde, causando, inclusive, cegueira e câncer em altas concentrações e pela longa exposição. Além disso, sua alta volatilidade torna-se um risco de incêndios, agravado pelo fato da chama ser invisível. A vantagem de se usar o etanol na produção do biodiesel é que ele não é tóxico, é totalmente biodegradável, tanto que é usado na área de alimentos, além de ser produzidos em escala e ser produzido a partir de fontes renováveis (cana de açúcar).

O presente trabalho utiliza tanto o metanol quanto o etanol para a produção do biodiesel. O óleo escolhido é o óleo de fritura, e o mecanismo TDSP.

O óleo empregado costuma ser um rejeito, mas no trabalho é utilizado como matéria prima para a síntese do biodiesel. O seu reaproveitamento evita a contaminação das estações de tratamento de água, visto que, grandes volumes de recursos são gastos com produtos químicos para neutralização dos óleos residuais provenientes de frituras que chegam aos esgotos. A eliminação destes resíduos proporcionará redução de custos com o tratamento de água, além de significativo ganho para a sociedade visto que se elimina um passivo ambiental resultante da emissão de produtos químicos ao meio ambiente. Além disso, a transformação de um material considerado resíduo em reagente reduz os custos de todo o processo, agregando valor ao óleo residual de fritura. O biodiesel produzido é posteriormente utilizado para a realização dos testes de epoxidação.

1.3. REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO

A utilização de óleos e gorduras para a produção de produtos químicos e materiais que podem substituir os derivados de petróleo está se tornando de grande importância. Óleos vegetais, seus ácidos graxos insaturados e respectivos ésteres estão sendo convertidos a epóxidos, que são versáteis intermediários em síntese orgânica por participarem de inúmeras reações devido à alta reatividade do seu anel oxirânico⁸.

Em razão à polaridade e tensão do anel de três membros, os epóxidos são suscetíveis a reações com um grande número de nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, agentes redutores e alguns agentes oxidantes⁹.

Epóxidos provenientes da oleoquímica são industrialmente aplicados como estabilizantes de PVC, plastificantes, agentes de cura, em tintas e intermediários para a produção de poliuretanos, poliésteres e resinas epoxídicas. Óleos vegetais epoxidados e seus derivados são também utilizados como agentes de ligação cruzada em revestimentos ecologicamente corretos, onde servem como substituinte ao isocianurato triglicidil, uma substância mutagênica putativa.

Reagentes epoxidantes são as substâncias químicas responsáveis pela inserção do oxigênio numa ligação dupla carbono-carbono formando um epóxido. O peróxido de hidrogênio tem sido o reagente epoxidante mais utilizado, porém, devido a sua baixa eletrofilicidade, necessita ser ativado para reagir com uma olefina. Esta ativação,

usualmente, é feita pela conjugação do grupo hidroperóxido com ligações múltiplas ou pela ação de um catalisador metálico⁹.

Os perácidos são reagentes orgânicos capazes de transformar olefinas em epóxidos. Usualmente, perácidos alifáticos, como os ácidos perfórmico, peracético, trifluorperacético, monopermaleico e persuccínico, são preparados em solução, através da reação do ácido ou anidrido correspondente com peróxido de hidrogênio. Industrialmente, epóxidos são preparados através da “Reação de Prilaschajew”, na qual se utiliza um meio ácido para a ativação do carbono carboxílico do ácido acético e a subsequente adição de peróxido de hidrogênio para a formação do perácido. Este irá atacar as duplas ligações formando o epóxido.

Os mecanismos para a formação do perácido podem ser demonstrados através de pelo menos duas rotas diferentes. Na Figura 5, utiliza-se o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, os mesmos reagentes utilizados no trabalho, segundo duas rotas. A rota A consiste na adição de peróxido de hidrogênio ao carbono da carbonila para a formação de um estado tetraédrico intermediário, com a subsequente perda de uma molécula de água. Já a rota B é feita em meio ácido, usualmente ácido sulfúrico, para a ativação do carbono carboxílico, ocorrendo a subsequente adição de peróxido de hidrogênio e perda de uma molécula de água.

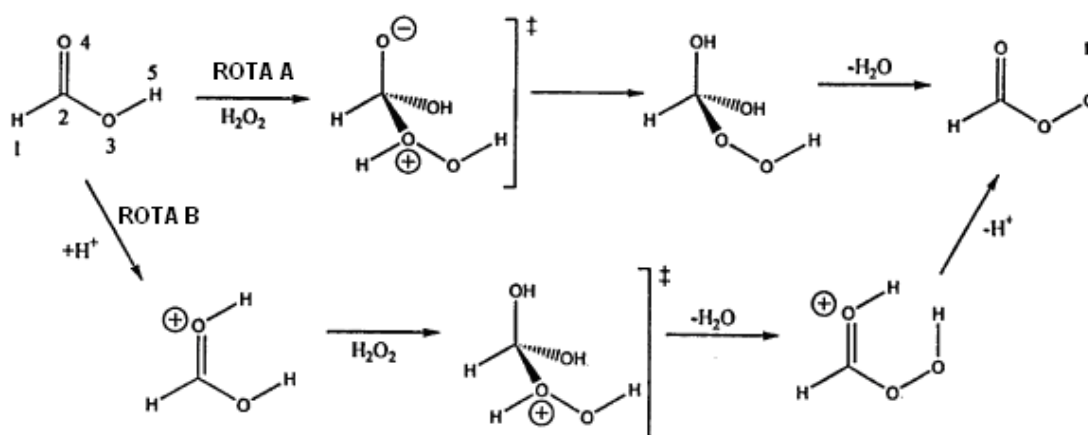


Figura 5 – Mecanismo de formação do perácido segundo rota A (presente trabalho) e rota B.

De acordo com o mecanismo apresentado para a formação do perácido, o carbono da carbonila do ácido fórmico será o sítio eletrofílico enquanto os oxigênios do peróxido de oxigênio serão os sítios nucleofílicos. Após a formação da espécie ativa,

que irá atacar as duplas ligações, ocorre a formação do epóxido segundo o mecanismo apresentado na Figura 6.

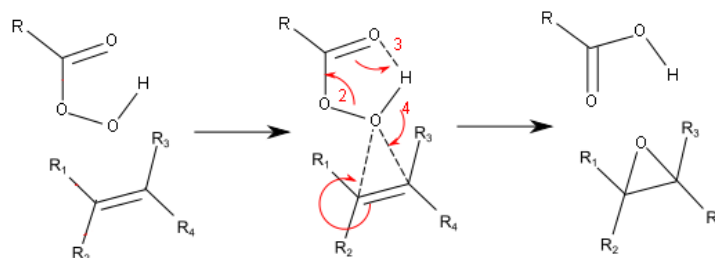


Figura 6 – Mecanismo para a formação do epóxido

Diversas propostas são feitas para o mecanismo de epoxidação, porém o mecanismo acima apresentado é o mais aceito atualmente.

A epoxidação de olefinas com perácidos é usualmente realizada em solventes apróticos de baixa polaridade, como diclorometano, clorofórmio e benzeno. Estes promovem seletividade à reação, protegendo o anel oxirânico e evitando que ocorra hidroxilação⁷. Por outro lado, a utilização de solventes retarda a reação que pode levar até 20 horas^{8,9,10,11}. Sabe-se que muitos dos solventes que são usados nas técnicas possuem um impacto negativo no ecossistema por diminuírem a camada de ozônio e participarem de reações que formam poluentes troposféricos. Além disso, eles podem causar câncer, infertilidade e doenças genéticas em pessoas expostas a eles frequentemente. Uma das maneiras de evitar estes efeitos é utilizar técnicas que não empregam solventes. Neste caso a hidroxilação passa a ocorrer e devem-se buscar as melhores condições do meio reacional a fim de minimizá-la.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho visa a obtenção e caracterização de epóxidos produzidos a partir do biodiesel metílico e etílico do óleo de fritura, sem a presença de solventes, catalisadores metálicos ou ativadores. O método busca simplificar a obtenção dos epóxidos, diminuindo o tempo de reação, eliminando o solvente orgânico, porém mantendo a alta conversão e seletividade.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS – METAS

O objetivo geral deste trabalho será alcançado através das seguintes ações:

- Produção de ésteres-metílicos e etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação do óleo de fritura com metanol e/ou etanol;
- Quantificação das duplas ligações do biodiesel a ser epoxidado através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H);
- Realização de testes a fim de epoxidar os ésteres obtidos sem utilização de solventes, variando-se tempo de reação e proporções molares com objetivo de obter a melhor conversão e seletividade;
- Obtenção da conversão e seletividade em epóxido através da técnica de RMN ^1H ;
- Otimização das condições de reação para maximização da conversão e seletividade;
- Caracterização estrutural dos produtos obtidos a partir das reações de transesterificação e epoxidação através da espectroscopia de RMN ^1H ;
- Caracterização dos epóxidos obtidos através da espectroscopia de Infravermelho (IV);

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO: PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS

Foram utilizados os seguintes materiais:

- KOH p.a. 85%;
- Metanol p.a.;
- Óleo de fritura do Restaurante Universitário;
- H_2SO_4 concentrado;
- Balão bitubulado 250 ml;
- Pipeta de 10 ml;

- Béquer de 250 ml;
- Piceta;
- Pêra de separação;
- Fita de medição de pH;
- Termômetro;
- Placa aquecedora com agitação magnética;
- Barra magnética (peixinho);
- Rota-evaporador;

Para a obtenção de ésteres metílicos a partir do óleo de fritura foi feita uma reação de transesterificação, a qual foi realizada em duas etapas segundo o mecanismo TDSP4,5,6. A primeira etapa consiste em uma catálise básica, utilizando como catalisador KOH, e a segunda uma catálise ácida, com H₂SO₄.

Inicialmente o álcali KOH é dissolvido em metanol, em uma temperatura próxima a 45 °C, o que permite a formação da espécie ativa da catálise básica, o metóxido de potássio (base conjugada). O metanol é colocado em excesso durante o processo para garantir o deslocamento do equilíbrio para os produtos.

Paralelamente, em um balão bitubulado foi aquecido, a aproximadamente a 65 °C, o óleo de fritura filtrado, proveniente do Restaurante Universitário da UFRGS. A razão molar entre o óleo e o álcool na primeira etapa é 1:10. A solução com a espécie ativa é adicionada ao ácido graxo com vigorosa e constante agitação. A temperatura é aumentada gradativamente, até 65 °C, próximo ao ponto de ebulição do álcool metílico, onde se percebe o início do refluxo. O tempo necessário para esta etapa é de 30 min.

Nesta primeira etapa o alcóxido atua como nucleófilo que ataca o átomo de carbono deficiente em elétrons do grupo carbonila do triacilglicerol, conduzindo à formação do intermediário tetraédrico. A ruptura da ligação entre C-O do triacilglicerol no intermediário tetraédrico conduz ao produto carboxilado (éster metílico) e ao diacilglicerol, esse último formado a partir da remoção do átomo de hidrogênio do metanol, obtendo-se o ânion metóxido, permitindo a continuidade do processo reacional.

Na segunda etapa do mecanismo TDSP é adicionado ao balão de reação o catalisador ácido, H_2SO_4 , além de mais metanol. O sistema permanece nessa condição por 1 h.

Terminado o período da reação ácida, o sistema é resfriado, quando percebe-se a formação de duas fases. A fase superior contém biodiesel e álcool e a fase inferior apresenta glicerol, álcool e catalisador. O álcool é removido do produto por sistema de rota-evaporação a vácuo. Em seguida o biodiesel é separado da glicerina por decantação e lavado com água até que o pH da água resultante da lavagem seja próximo ao pH da água utilizada para lavagem.

Terminado o processo de lavagem, é feita a remoção da água por evaporação, aquecendo o biodiesel sob agitação até $100\text{ }^\circ\text{C}$. Ao término da evaporação, o biodiesel apresenta aspecto límpido, sendo resfriado a temperatura ambiente e em seguida filtrado. O produto final é um biodiesel de alta pureza, que é submetido à análise.

3.2. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO: PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS

Foram utilizados os seguintes materiais:

- KOH p.a. 85%;
- Etanol p.a.;
- Etanol recuperado;
- Óleo de fritura do Restaurante Universitário;
- H_2SO_4 concentrado;
- Balão bitubulado 250 ml;
- Pipeta de 10 ml;
- Béquer de 250 ml;
- Piceta;
- Pêra de separação;
- Fita de medição de pH;
- Termômetro;
- Placa aquecedora com agitação magnética;
- Barra magnética (peixinho);
- Rota-evaporador;

A reação procede da mesma forma que para a transesterificação utilizando-se álcool metílico, apenas difere na proporção álcool/óleo, tempo de reação e temperatura. O tempo de reação atualmente utilizado é de 30 min para a etapa básica a 65 °C e 2,5 h para a etapa ácida, numa temperatura de 78 °C. As proporções molares utilizadas na primeira etapa para álcool etílico, óleo e catalisador básico são respectivamente 20:1:0,35. Nesta etapa é utilizado álcool etílico p.a..

Na segunda etapa adiciona-se 10 mols de etanol recuperado e 1,4 mols de catalisador ácido para cada mol de óleo de fritura. Considerando que o álcool recuperado pode conter uma porção de água, evita-se utilizá-lo na primeira etapa da reação para evitar a formação de sabão.

O processo de purificação é idêntico ao descrito para anteriormente e o produto final é um produto de alta pureza que é submetido à análise.

3.3. REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS SEM UTILIZAÇÃO DE SOLVENTE

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Ácido fórmico p.a.;
- Peróxido de hidrogênio p.a.;
- Biodiesel etílico;
- Biodiesel metílico;
- Solução aquosa de Bissulfito de sódio 10% p/v
- Solução aquosa de Carbonato de Sódio 10% p/v
- Sulfato de sódio anidro;
- Balão bitubulado 250 ml;
- Pipeta de 10 ml;
- Béquer de 250 ml;
- Piceta;
- Pêra de separação;
- Funil de Buchner
- Erlenmeyer de 250 ml;
- Fita de medição de pH;
- Termômetro;

- Placa aquecedora com agitação magnética;
- Barra magnética (peixinho).

Em um balão de reação bitubulado, o biodiesel metílico ou etílico é adicionado juntamente com o ácido fórmico. A esta mistura adiciona-se gota a gota o peróxido de hidrogênio, sob agitação. Essa adição deve ser lenta, pois a combinação entre peróxido de hidrogênio e ácido fórmico forma a espécie ativa da reação, o ácido perfórmico. Após a completa adição do peróxido de hidrogênio, que leva em torno de 45 min, a temperatura da reação é aumentada gradativamente até 65 °C. Após submetida a um tempo de reação variável, a mistura é tratada com uma solução de bissulfito de sódio até não haver mais o aparecimento de bolas, indicando que o equilíbrio foi deslocado para a parte dos reagentes e não há mais a espécie reativa perácido para continuar a reação. Em seguida, a mistura é transferida para um funil de separação, no qual a fase aquosa é separada da fase orgânica. A fase aquosa é descartada e a fase orgânica é tratada com uma solução de carbonato de sódio e lavada com água para ajuste do pH em torno de 7. Após o pH estar ajustado e a água de lavagem estar límpida, o produto é transferido para um erlenmeyer no qual é adicionado sulfato de sódio anidro para retirar resquícios de água que possam estar presentes. O produto é então filtrado e submetido a análise de RMN ^1H e IV.

As proporções molares dos reagentes bem como os tempos de reação foram variados a fim de obter melhor seletividade e conversão.

O tempo de reação é variado por causa da sua relação estreita com a seletividade. A proporção de ácido fórmico é variada com a finalidade de tornar o processo mais rápido quando se utiliza maiores proporções de ácido, ou mais lento, com proporções de ácido menores e maior excesso de peróxido de hidrogênio.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas utilizadas para caracterização foram Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e espectroscopia de Infravermelho.

3.4.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A caracterização da estrutura química dos produtos obtidos foi realizada através da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H). Além da estrutura química, a conversão de óleo em biodiesel, a conversão do biodiesel em epóxido a seletividade foram calculadas pelos espectros de RMN ^1H .

Nas análises foi utilizado o aparelho Varian VXR 200, operando na frequência de 300 MHz, com 32 varreduras. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm. As amostras foram preparadas utilizando-se em torno de 100 mg do produto em tubos de RMN utilizando clorofórmio deuterado como solvente. A partir dos espectros, identificaram-se os sinais característicos de cada composto e foi possível fazer o cálculo da conversão e seletividade para os epóxidos.

3.4.2. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia na região do Infravermelho (IV) também foi utilizada na caracterização das amostras, sendo uma maneira prática para a determinação qualitativa dos compostos estudados.

A espectroscopia no infravermelho é baseada no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. Se a molécula receber radiação eletromagnética com a mesma energia de uma dessas vibrações, então a radiação será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante o movimento rotacional ou vibracional¹².

Nessa etapa foi utilizado o espectrômetro Perkim Elmer Spectrum 400 operando no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} . Cerca de 1 ml da amostra foi utilizada para a realização da análise, que foi executada com 32 varreduras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a realização das reações de epoxidação, os produtos obtidos foram caracterizados a partir de espectroscopia de RMN ^1H , para determinação da conversão e seletividade. Adicionalmente, fez-se uso da espectroscopia de IV para identificação de grupos funcionais presentes na amostra, para confirmação dos resultados obtidos.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel obtido na primeira etapa do processo é caracterizado a partir da técnica de RMN ^1H . A Figura 7 mostra um espectro do biodiesel etílico e a Figura 8 do biodiesel metílico.

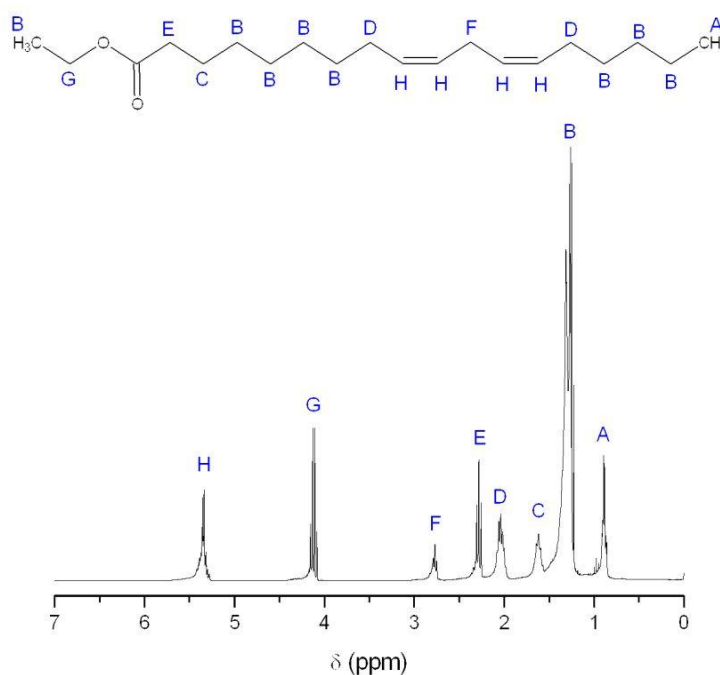


Figura 7 – Espectro de RMN ^1H do biodiesel etílico.

A formação do biodiesel etílico é verificada pelo aparecimento de um quadrupeto em 4,15 ppm, representado pela letra G.

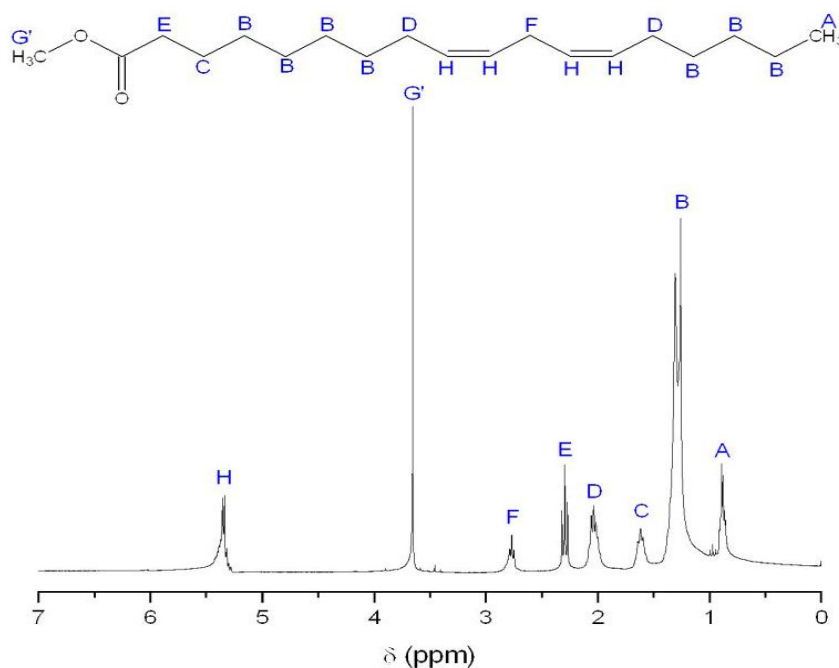


Figura 8 – Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico.

A formação do biodiesel metílico é verificada pelo sinal em 3,6 ppm (G') referente aos hidrogênios do grupo metila, vizinhos a carboxila.

O sinal em 5,3 ppm presente em ambos espectros, referente as duplas ligações, é utilizado para calcular o número de mols de duplas ligações a serem epoxidadas. Este valor é obtido dividindo-se a integral referente aos hidrogênios das duplas ligações (H) pela integral referente aos hidrogênios vizinhos a carboxila (E), que é utilizado como o sinal padrão pois está presente em todos os produtos sintetizados:

$$ND = \frac{I_H}{I_E}$$

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS EPÓXIDOS OBTIDOS

Os epóxidos obtidos são caracterizados por RMN ^1H . A formação do epóxido é verificada pelo aparecimento de sinais característicos entre 2,9 e 3,2 ppm. O desaparecimento do sinal em 5,3 ppm indica que a conversão foi completa. A mesma é calculada dividindo-se a integral referente aos hidrogênios das duplas ligações (5,3 ppm) pela integral referente aos hidrogênios vizinhos a carboxila (2,3 ppm):

$$C = 100 \left(\frac{ND_i - ND_f}{ND_i} \right)$$

A reação que utilizou biodiesel metílico e condições de 1 h de reação e proporção molar de 20/2/1 apresentou a pior conversão entre as reações verificadas (70%). O espectro de RMN ^1H referente a esta reação está representado na Figura 9.

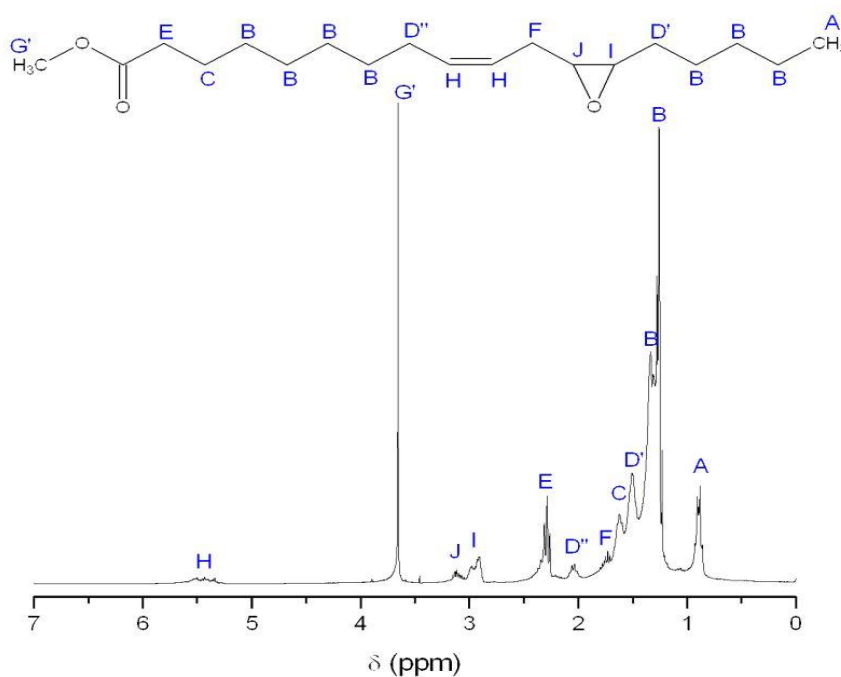


Figura 9 – Espectro de RMN ^1H do epóxido com 70% de conversão

Admite-se a baixa conversão às condições mais brandas de reação (baixa proporção de ácido fórmico e pouco tempo de reação).

A Figura 10 é referente a uma reação que obteve conversão de 100%, na qual se pode verificar a ausência do sinal em 5,3 ppm.

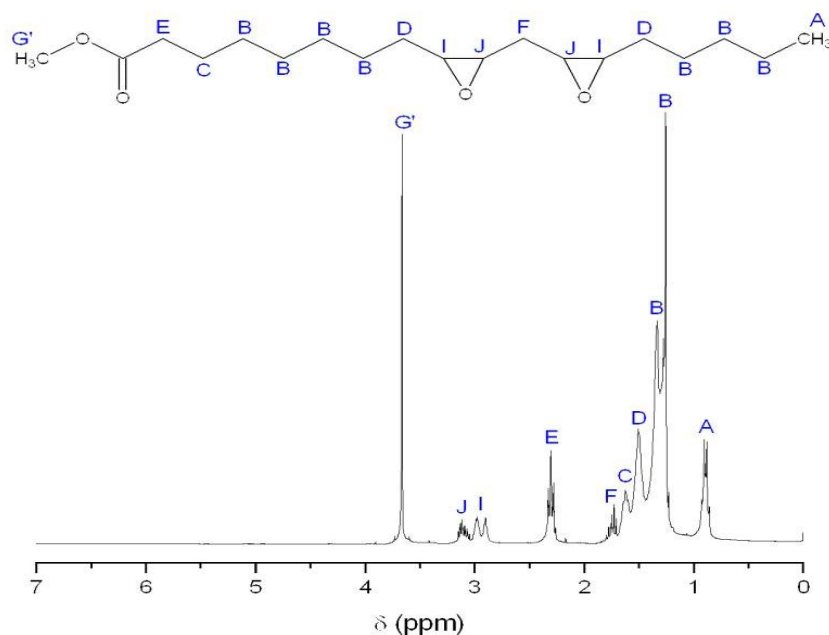


Figura 10 – Espectro de RMN ^1H do epóxido com 100% de conversão

Como o epóxido é um estado intermediário para a reação de hidroxilação, é importante avaliar a seletividade da reação. A seletividade para epóxido é calculada dividindo-se a soma das integrais correspondentes ao epóxido (2,9 – 3,2 ppm) pelas integrais correspondentes aos hidrogênios vizinhos a carboxila, multiplicados pelo número de duplas ligações presentes no biodiesel inicial:

$$S = 100 \left(\frac{\sum I_{I,J}}{I_E \times ND_i} \right) \quad \rightarrow \quad S = 100 \left(\frac{\sum I_{2,9-3,2\text{ppm}}}{I_{2,3\text{ppm}} \times ND_i} \right)$$

A Figura 11 representa o epóxido com a pior seletividade obtida (68%). As condições desta reação foram de 3 h de reação, proporção molar de 17,5/2,5/1 utilizando biodiesel etílico.

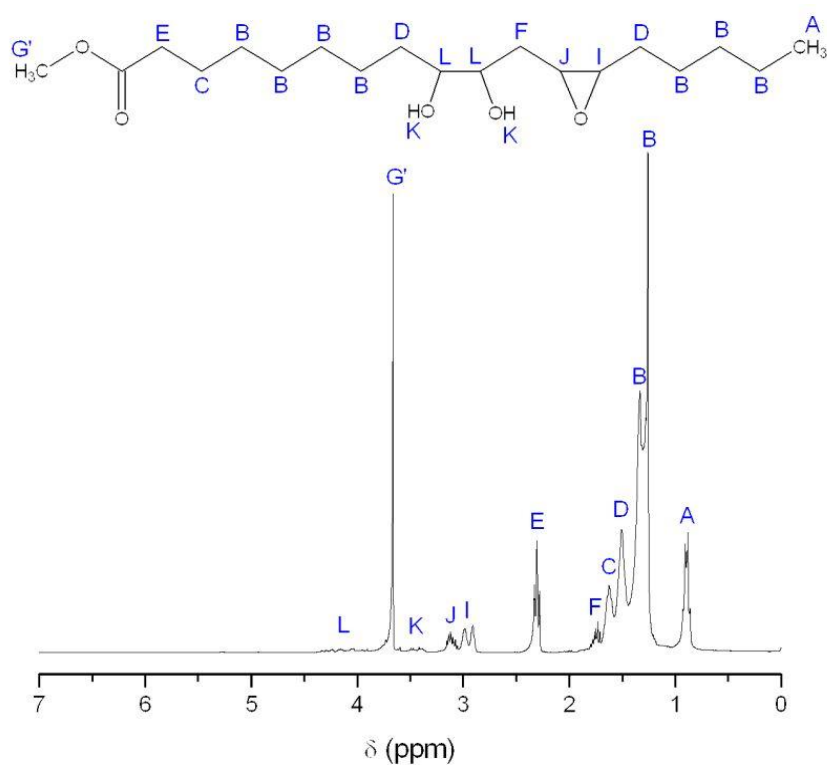


Figura 11 – Espectro de RMN ¹H do epóxido com 68% de seletividade

A baixa seletividade obtida é justificada pelo alto tempo de reação e a proporção de ácido fórmico utilizada.

A Figura 12 representa a melhor seletividade obtida. As condições desta reação foram de proporções molares de 20/2/1, tempo de reação de 2 h com biodiesel metílico.

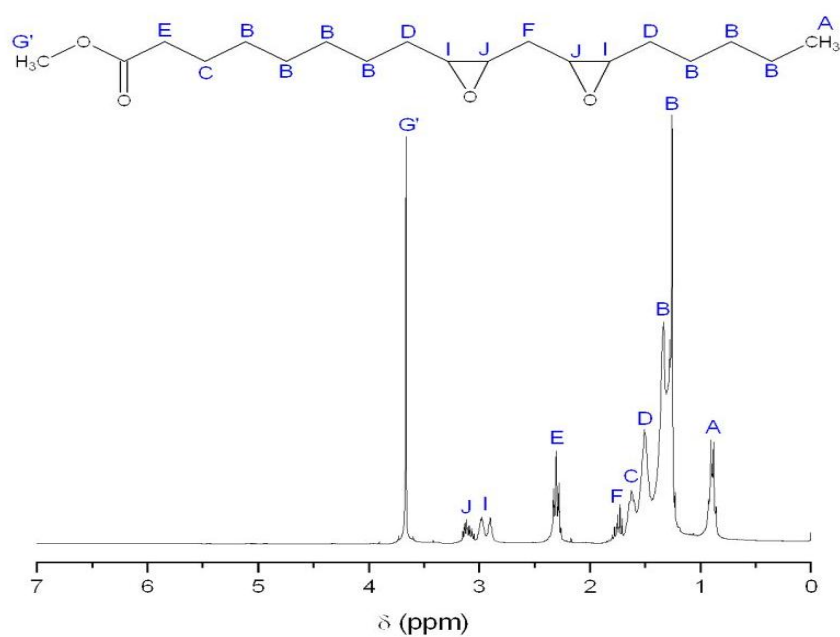


Figura 12 – Espectro de RMN ¹H do epóxido com 93% de seletividade

Os experimentos foram realizados variando-se os tempos de reação, o tipo de biodiesel utilizado bem como a proporção molar entre peróxido de hidrogênio, ácido fórmico e biodiesel. As conversões e seletividades obtidas para todas as reações são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Conversão e seletividade para as diferentes condições de reação.

Proporção molar	Tempo (h)	Tipo de Biodiesel	Conversão das duplas (%)	Seletividade (%)
17,5/2,5/1	3	Metílico	100	68
17,5/2,5/1	2	Metílico	100	80
17/2,5/1	3	Etílico	100	70
17/2,5/1	2	Etílico	100	83
17/2,5/1	1	Etílico	100	82
17/2,5/1	1	Metílico	100	84
20/2/1	2	Metílico	100	93
20/2/1	1	Metílico	70	64
20/2/1	2	Etílico	100	91
15/3/1	2	Metílico	100	75
15/3/1	3	Metílico	100	80

Foram realizadas análises de IV nas quais foi possível verificar os casos nos quais a conversão não foi completa. Os estiramentos referentes às ligações duplas carbono-carbono verificados entre 3000 e 3100 cm^{-1} , confirmam a conversão incompleta, pois as duplas ligações que deveriam ter sido epoxidadas continuam presentes no epóxido obtido.

A presença de uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} característica dos estiramentos referentes a hidroxila, indica baixa seletividade, quando ocorre hidroxilação ao invés de epoxidação. A Figura 13 apresenta uma comparação entre todos os produtos obtidos.

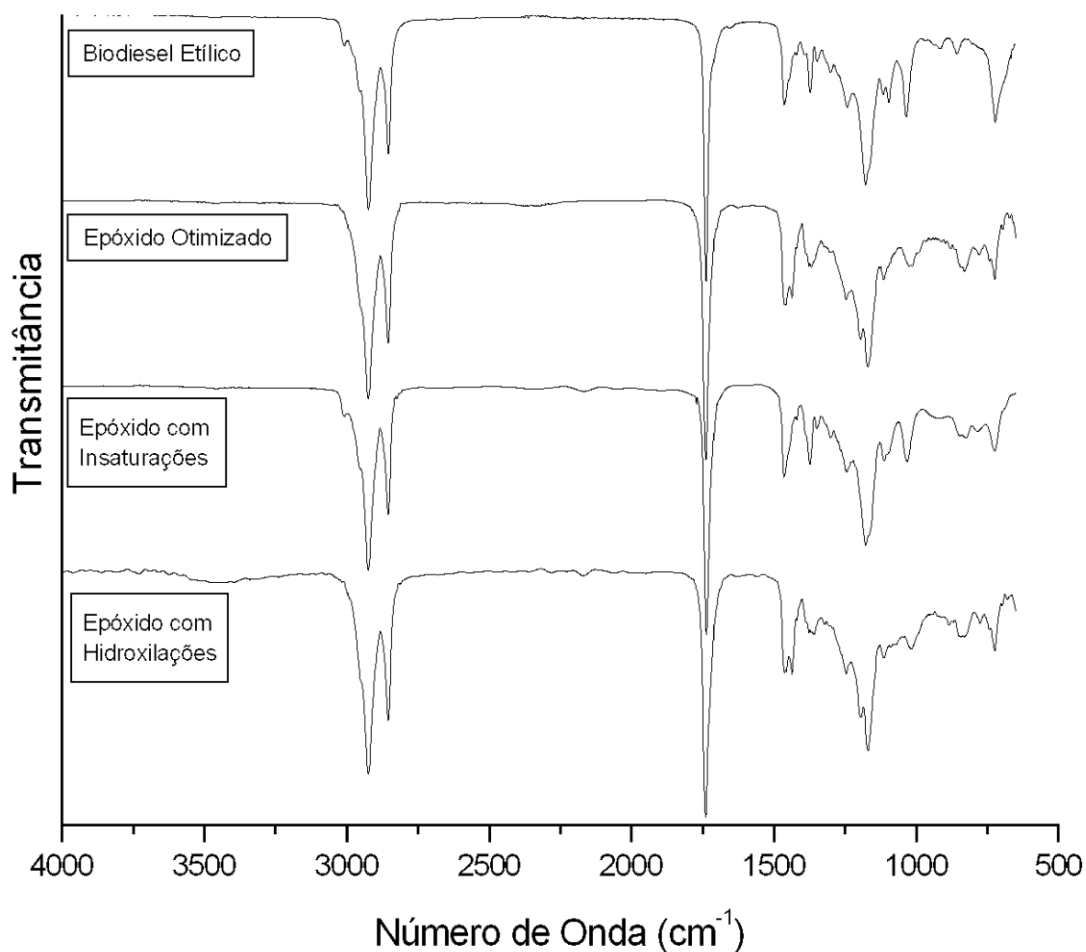


Figura 13 – Espectro de IV de todos os produtos obtidos.

No espectro referente ao biodiesel pode-se verificar os estiramentos em torno de 3000 e 3100 cm^{-1} referentes as duplas ligações. Essas bandas não podem ser verificadas no epóxido no qual a conversão foi de 100%, identificado como epóxido otimizado, porém permanecem presentes no epóxido o qual não foi completamente convertido, identificado como epóxido com insaturações. O espectro identificado como epóxido com hidroxilações refere-se ao produto obtido com pouca seletividade, no qual parte do éster sofreu hidroxilação ao invés de epoxidação. Pode-se observar claramente a banda larga em 3400 cm^{-1} indicando que ocorreu hidroxilação.

5. CONCLUSÕES

A utilização da metodologia TDSP para produção de biodiesel etílico e metílico se mostrou eficiente, conforme esperado, devido ao histórico de desenvolvimento e utilização da mesma no laboratório.

Este estudo mostrou a viabilidade de realização do processo de epoxidação sem utilização de solvente. Para a síntese do biodiesel epoxidado, o melhor resultado foi obtido utilizando-se proporções molares de 20/2/1, respectivamente para peróxido de hidrogênio, ácido fórmico e duplas ligações no biodiesel, num tempo de reação de 2 h. Nessas condições a conversão foi de 100% e a seletividade para epóxido de 93%. Este valor foi obtido para biodiesel metílico. As condições de reação foram repetidas para epoxidação de biodiesel etílico, obtendo-se conversão de 100% e seletividade de 91%, indicando que os dois tipos de biodiesel (metílico ou etílico) de óleo de fritura comportam-se de maneira semelhante, pois o percentual de conversão e a seletividade para epóxido de ambos foi semelhante.

O estudo nesta etapa é preliminar e estudos de otimização devem ser realizados objetivando a melhora da seletividade do processo para obtenção dos epóxidos.

O método pode ser utilizado em substituição ao usado atualmente, pois atende as condições de conversão e seletividade necessárias, já que para as aplicações utilizadas no laboratório, seletividades acima de 90% são consideradas suficientes. Além disso, o fato de a reação não utilizar solvente e ser realizada em menos tempo são vantagens em relação ao processo atualmente utilizado.

A eliminação do solvente (tolueno) proporciona economia de tempo de reação e etapas de purificação posteriores. A não utilização de solvente ainda implica em um benefício para o meio ambiente, pois se evita o descarte deste material, e benefício para as pessoas, pois se evita a manipulação de uma substância cancerígena.

6. SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO

Para a continuidade do desenvolvimento do trabalho o principal parâmetro a ser avaliado será testar as o processo com biodieseis provenientes de diferentes tipos de óleos e gorduras. A composição em ácidos graxos dos diferentes biodieseis devem

levar a condições de reação específicas, devido a suas diferentes reatividades conforme a posição das duplas na cadeia.

7. BIBLIOGRAFIA

1. GÜNER, F.S.; YAGC Y.; ERCIYES A.T. *Progress in Polymer Science*, **31**, 633 (2006).
2. MARQUETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. *Renewable and Sustainable Energy Review*, **11**, 1300 (2007).
3. ALLINGER, N.L., *Química Orgânica*. 2 Ed. Rio de Janeiro: GUANABARA DOIS, 1978.
4. SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q.B.; MARTINI, D.D.; DALCIN, F.M. *Fuel Processing Technology*, **90**, 599 (2009).
5. GUZATTO, R; de MARTINI, TL; SAMIOS, D. *Fuel Processing Technology* **92**, 2083 (2011).
6. GUZATTO, R; DEFFERRARI, D; REIZNAUTT, QB; CADORE, IR; SAMIOS D. *Fuel* **92**, 197-203 (2012).
7. WALLACE, J.G., PETERSON, W.R., CHADWICK, A.F., BARLOW, D. O., *The Journal of the America Oil Chemists Society*, **35**, 205 (1958).
8. ORELLANA-COCA, Cecilia, ADLERCREUTZ, Dietlind, ANDERSSON, Maria M. MATTIASSON, Bo, HATTI-KAUL, Rajni. *Chemistry and Physics of Lipids*, **135** (2005) 189-199.
9. HOLLEBEN, Maria Luiza Ambros Von, SCHUCH, Cristina Maria, *Química Nova*, **20**, 1 (1997).
10. GAN, L.H., GOH, S. H., OOI, K.S., *JAACS*, **69**, 4 (1992).
11. CAMPANELLA, Alejandrina, BALTANÁS, Miguel A., *Chemical Engineering Journal*, **118**, 141-152 (2006).m.
12. SKOOG, D.A., *Princípios de Análise Instrumental*. 6. ed. Belmont: THOMPSON BROOKS, 2006.