

Catálise heterogênea na transesterificação de óleo de mamona e soja

Gelson Perin* (PQ), Maraísa Sachini (IC), Gisele Álvaro (IC), Eliete Westphal (IC), Raquel Guimarães Jacob (PQ) e Eder J. Lenardão (PQ). gelson_perin@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências – Laboratório de Síntese Orgânica Limpa – LASOL, Universidade Federal de Pelotas – UFPEL, Cx Postal 354, CEP: 96010-900, Pelotas-RS.

Palavras Chave: transesterificação, catálise heterogênea, ésteres graxos

Introdução

Óleos e graxas de origem vegetal ou animal são bastante úteis na sua forma natural, sendo empregados, por exemplo, como margarina, manteiga, banha, plastificante, material para higiene, lubrificantes, etc. Embora muito utilizados na sua forma original, modificações químicas como a metátese cruzada, hidrogenação e transesterificação podem aumentar ainda mais a gama de utilização, agregando valor aos óleos e graxas. Assim, por exemplo, ésteres de ácidos graxos, mono- e diglicerídeos são utilizados como surfactantes para sabões e emulsificantes na indústria de alimentos, além de agentes espumantes e dispersantes.¹ Recentemente, o interesse pelos ésteres graxos aumentou vertiginosamente, graças à sua utilização como biocombustível em substituição ao petrodiesel.² Nos últimos anos, o nosso grupo tem se dedicado ao desenvolvimento de novas metodologias sintéticas limpas, sobretudo aquelas envolvendo catálise heterogênea em suporte sólido.³ Neste sentido, apresentamos aqui nossos resultados parciais na reação de transesterificação dos óleos de mamona e de soja com metanol na presença de $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, SiO_2/KOH , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KOH}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Resultados e Discussão

Com o objetivo de definir as melhores condições para a reação de transesterificação dos óleos de soja e mamona com metanol, foi realizado um estudo das condições reacionais, como temperatura, quantidade do catalisador suportado e relação suporte sólido/catalisador (Esquema 1, Tabela 1). A melhor taxa de conversão ao éster graxo foi obtida quando se utilizou KOH suportado em alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KOH}$) e sílica (SiO_2/KOH) a 50% m/m. Quando se utilizou 5% em massa (em relação ao óleo) do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KOH}$, o óleo de mamona foi convertido no respectivo éster graxo em apenas 10 min de agitação à t.a. (Tab. 1, linha 1). Quando se utilizou o sistema catalítico SiO_2/KOH , foi necessário um tempo superior (24 h), além de uma maior quantidade de catalisador (10% em relação à massa de óleo) para se conseguir uma conversão semelhante (Tab. 1, linha 2). Quando a reação foi efetuada sob refluxo, o tempo reacional utilizando-se SiO_2/KOH foi reduzido a

1,5 h (10% em massa, linha 3) ou 4,5 h (5% em massa, linha 4). Resultado semelhante foi observado para o óleo de soja, que teve altas taxas de conversão com o sistema SiO_2/KOH sob refluxo de metanol ou à t.a. (linhas 5 e 6, Tabela 1). Quando se utilizou o sistema $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (50%), a conversão não foi total à t.a., mesmo após 32 h de agitação vigorosa. Para conseguir bons rendimentos de ésteres em meio ácido foi necessário refluxo durante 3 a 5 h. Em todos os exemplos listados na Tabela 1 o rendimento de ésteres graxos foi superior a 95%. Outros catalisadores suportados, como SiO_2/HCl , $\text{SiO}_2/\text{ZnCl}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{AlCl}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ foram testados, mas não apresentaram bons resultados.

Esquema 1.

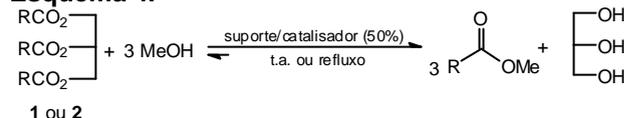


Tabela 1. Transesterificação de óleos de mamona 1 e soja 2.

Linha	Óleo	sup./cat. ^a	% (m/m) ^b	Temp.	Tempo
1	1	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KOH}$	5	t.a.	10 min
2	1	SiO_2/KOH	10	t.a.	24 h
3	1	SiO_2/KOH	10	65 °C	1,5 h
4	1	SiO_2/KOH	5	65 °C	4,5 h
5	2	SiO_2/KOH	10	65 °C	2 h
6	2	SiO_2/KOH	10	t.a.	23 h
7	1	$\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$	5	65 °C	5 h
8	1	$\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$	10	65 °C	3 h

^a Relação suporte/catalisador = 50% (m/m); as reações foram acompanhadas por CCD. ^b Em relação à massa de óleo (5 g de óleo/0,25 g catalisador suportado); relação óleo : MeOH = 1 : 6.

Conclusões

Apresentamos aqui os resultados preliminares da reação de transesterificação de óleos de mamona e soja usando suporte sólido reciclável. Os estudos mostraram até aqui que a catálise básica é mais eficiente. O melhor suporte para a catálise básica foi a alumina, enquanto que a sílica se mostrou mais eficiente na catálise ácida. Estudos visando a reutilização do sistema catalítico e o uso de etanol encontram-se em andamento em nosso laboratório.

Agradecimentos

À ChemRAWN-XIV International Green Chemistry Grants Program, FAPERGS e CNPq.

¹ Otera, J. *Esterification*; Wiley: Weinheim 2003.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

²Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313.

³ Perin, G.; Jacob, R. G.; Dutra, L. G.; Azambuja, F.; Santos, G. F. F.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 935 e referências citadas.