

ÉSTER ETÍLICO (BIODIESEL): ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR NbCl_5 SUPORTADO EM Nb_2O_5

Sandro L. Barbosa* (PQ)¹, Gabriela R. Hurtado (PQ)¹, Ana B. O. Andrade (IC)¹, Cinthia R. Rodrigues (IC)¹, Carlos F. Guimarães (IC)¹, Stanlei I. Klein (PQ)², Valdemar Lacerda (PQ)³. sanbarbo@usp.br

¹Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e do Mucuri (UFVJM), Departamento de Farmácia – Bioquímica, Rua da Glória, 187 D, Diamantina - MG. ²Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista - UNESP, R. Francisco Degni s/n, Araraquara - SP. ³Departamento de Química - CCE – UFES - Av. Fernando Ferrari s/n, Vitória - ES.

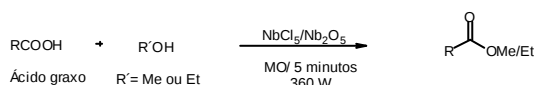
Palavras Chave: Biodiesel, irradiação por microondas e pentacloreto de nióbio.

Introdução

As reações de esterificação e de transesterificação estão entre as mais importantes e fundamentais reações em síntese orgânica.¹ Embora vários métodos tenham sido desenvolvidos e explorados, o mais simples e mais empregado é a reação de um álcool com um ácido carboxílico, usando um ácido de Brønsted como catalisador,² infelizmente os resíduos dessas reações são altamente acídicos, causando sérios problemas ao meio ambiente, o que fez surgir nos últimos anos vários métodos empregando a catálise heterogênea ácida como alternativa aos ácidos inorgânicos. Em trabalho recente³ nós utilizamos como catalisadores ácidos sólidos de Lewis sólidos, tais como FeSO_4 ou ZnCl_2 suportados em SiO_2 ou Al_2O_3 , os quais demonstraram serem estáveis ao ar e muito ativos para a esterificação de ArCOOH e de RCOOH com álcoois alifáticos.

Resultados e Discussão

Em uma primeira tentativa, uma mistura de ácido caprílico e EtOH na proporção molar 2,8:1³ foi adicionada sobre 1,0 mmol de NbCl_5 finamente misturado com 0,1 g de Nb_2O_5 . A mistura foi irradiada por MO por 5 minutos a 360 W, sendo o processo acompanhado por TLC (Equação 1).



Ao meio reacional foram adicionados 20 mL de CHCl_3 e a mistura resultante foi filtrada e o resíduo orgânico lavado com uma solução de NaHCO_3 e seco sobre MgSO_4 . Após a evaporação do solvente, o ácido caprílico foi recuperado quantitativamente. Entretanto, o emprego das mesmas condições com o uso do álcool benzílico como segundo reagente forneceu, depois de um idêntico procedimento de purificação, uma mistura do ácido original e de éter benzílico (por ¹H e ¹³C RMN, CG/MS e IV). Testes posteriores mostraram que na proporção molar de 1:1, aquele álcool reage com NbCl_5 suportado em Nb_2O_5 , sob irradiação por MO, produzindo o éter benzílico de forma quantitativa. Com a finalidade de reduzirmos a formação do éter sub-produto, diminuimos a

porcentagem do NbCl_5 da mistura sólida e esta estratégia foi seguida até a obtenção da mistura ideal, composta de 5% mol/mol (em relação ao álcool) do cloreto sobre o óxido de nióbio. Com essa mistura sólida, preservando-se a relação ácido graxo para álcool em 2,8:1, vários ésteres puderam ser preparados, entre eles os caprilatos de etila (95% rendimento) e metila (96%), os oleatos de etila (90%), e metila (89%), e os estearatos de etila (91%) e metila. (92%).

Conclusões

Esse trabalho mostra, de uma forma bastante evidente, que ácidos de Lewis sólidos, suportados em matrizes também acídicas, servem como promotores de reações de esterificação; assim sendo, caso a porção ácido orgânico de interesse seja relativamente reativo ou estericamente não comprometido, ácidos de Lewis sólidos mais fracos, como compostos de ferro ou zinco podem ser utilizados.³ Por outro lado, para a formação de ésteres que possam servir como biodiesel, ácidos de Lewis muito potentes são necessários. Nesses casos, a quantidade de ácido sólido utilizada como pré-catalisador pode ser variada tanto para a maximização do éster, quanto para a produção exclusiva de éteres, certamente obtidos pela desidratação dos álcoois na superfície do material sólido. Cumpre ressaltar que ambos os processos de esterificação ou eterificação, sendo irradiados por microondas, oferecem rotas de sínteses livres de solventes, em boa concordância com os conceitos modernos ditados pelos seguidores da nova “Química Verde”.

Agradecimentos

Os pesquisadores agradecem ao CNPq, FAPEMIG e a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração).

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

²Allen, C. F. H.; Sangler, F. W. *Org. Synth.* **1955**, 3, 203.

³Barbosa, S. L.; Klein, S. I., Dabdoub, M. J.; Hurtado, G. R.; Barone, A. C. *Applied Catalysis A: General* **2006**, 313, 145-150.