

Hidroformilação de Tandem para modificação de Biodiesel de Soja em Sistema Catalítico Bifásico

Hugo F. Ramalho* (PG), Karlla M. C. di Ferreira (IC), Paula M. A. Machado (IC), Marcos J. Prauchner (PQ), Paulo A. Z. Suarez (PQ). *hframalho@unb.br

Laboratório de Materiais e Combustíveis, IQ, Universidade de Brasília, CP 4478, 70904-970 Brasília – DF, Brasil

Palavras Chave: Biodiesel, Hidroformilação de Tandem, Líquidos Iônicos, Catálise Bifásica

Introdução

Através da modificação de biodiesel é possível obter derivados que podem apresentar inúmeras aplicações. Além disso, a modificação deste biocombustível pode torná-lo mais estável à oxidação. Outra vantagem de se modificar o biodiesel é que pode haver uma melhora significativa nas propriedades a frio deste produto, visando adequação a padrões nacionais para emprego de biodiesel. Esta modificação é feita através da hidroformilação de Tandem³, que consiste na carbonilação das insaturações do biodiesel de soja na presença de aminas. O suporte em líquido iônico (LI) e a catálise bifásica possibilitam o reaproveitamento de catalisadores, o que é bastante viável do ponto de vista econômico e ambiental. Este trabalho está voltado ao estudo de um sistema reacional ativo para modificação de biodiesel por meio da catálise bifásica utilizando o líquido iônico BMI-PF₆.

Resultados e Discussão

O biodiesel é obtido pela transesterificação de óleo de soja com metanol e KOH. O LI é produzido de acordo com a literatura.² As reações de modificação foram feitas em um reator de aço, com quantidades desejadas de LI, HRhCO(PPh₃)₃, PPh₃, biodiesel e *n*-butilamina, reagindo sob aquecimento e agitação na presença de CO/H₂ (2:1). Os produtos foram caracterizados por ¹H-RMN e IV. A utilização do LI mostrou bons resultados para conversão do biodiesel, principalmente quando usado na presença de maiores quantidades de catalisador.

Tabela 1: Valores de conversão e seletividade.

Entrada	T(h)	DL/Rh	PPh ₃ /Rh	Conv (%)	Sel (%)
1	6	750	0	82	64
2	6	750	10	80	100
3	6	750	0	73	81
4	6	2000	0	53	81
5	6	750	10	87	100
6	6	2000	10	63	100
7	24	750	0	87	80
8	24	750	10	94	98

No espectro de IV foi uma banda em 1667 cm⁻¹, indicando que houve a formação da ligação C=N, característica de grupo imina. O espectro de ¹H-

RMN mostra um pico característico de hidrogênio ligado ao carbono adjacente ao grupo C=N.

A análise dos resultados mostra que a adição do ligante PPh₃ (Tabela 1) promove o aumento da seletividade para formação de imina, pois o excesso de fosfina adicionado garante que os intermediários presentes durante a reação estejam predominantemente coordenados com este ligante, e estas espécies coordenadas favorecem a formação do produto. Observa-se também que nas reações sem a presença deste ligante, a menor seletividade é consequência da formação de nanopartículas de ródio durante a reação. Estas nanopartículas apresentam atividade para reações consecutivas, formando produtos indesejados.

Conclusões

O trabalho apresentou um sistema catalítico bifásico eficiente para a síntese de um novo derivado de biodiesel de soja a partir da funcionalização de suas insaturações. Este produto formado pode apresentar uma maior estabilidade oxidativa e melhores propriedades a frio do que o biodiesel não modificado, podendo solucionar problemas técnicos indesejáveis apresentados pelo biodiesel de soja comercial.

Agradecimentos

CAPES, CNPq.

¹ Suarez, P.A.Z. et al, *Quim. Nova*, **2007**,30(3), 667.

² Cassol, C. C. et al, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 243.

³ Graebin, C. S. ET AL, *Cat. Comm.* **2009**, 9, 1066