

Epoxidação de biodiesel metílico e etílico na ausência de solvente.

Débora Rosa Lehnen (PG), Rafael Guzzatto (PG), Diego Defferrari (IC), Dimitrios Samios* (PQ).
*dsamios@iq.ufrgs.br

Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos - CECOM, Instituto de Química - UFRGS.
Av. Bento Gonçalves 9500, Prédio 105, Setor 6. Caixa Postal 15003, CEP: 91501-970 Porto Alegre RS Brasil.

Palavras Chave: biodiesel, epoxidação, perácido, ^1H RMN.

Introdução

O biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável utilizado principalmente como alternativa energética aos combustíveis de origem fóssil¹. É produzido a partir de óleos e gorduras, de origem animal e vegetal, na presença de alcoóis, comumente metanol e etanol²⁻⁴. Além de sua utilização como combustível, pode ser empregado como matéria-prima na síntese de diversos materiais, dentre eles, na produção de epóxidos, que são versáteis intermediários em síntese orgânica por participarem de inúmeras reações devido à alta reatividade do seu anel oxirânico⁵.

Devido 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 oxidantes⁶. 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 é 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.

Resultados e Discussão

Com o objetivo de obter-se um produto com 100% de conversão e seletividade superior a 90%, o qual possa 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 ^1H RMN, podendo-se calcular, a partir dos espectros, o percentual de conversão do biodiesel e a seletividade para epóxido. Na Figura 1 são apresentados os espectros referentes ao biodiesel, utilizado como matéria-prima, e os produtos obtidos.

O melhor resultado foi obtido utilizando-se proporções molares de 20/2/1 respectivamente para

peróxido de hidrogênio, ácido fórmico e ligações duplas no biodiesel, com tempo de reação de 2 h. A conversão obtida foi de 100%, sendo que a seletividade em epóxido foi de 93%.

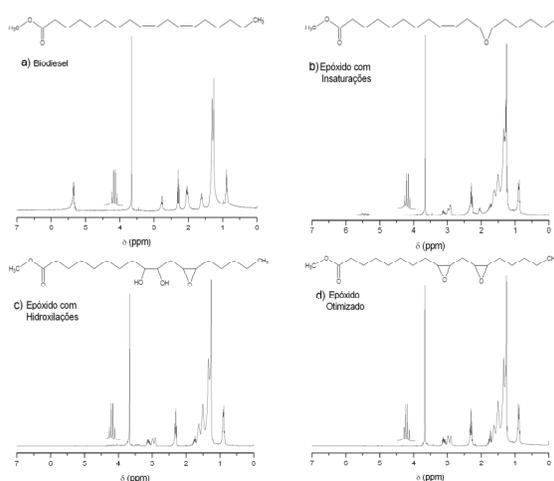


Figura 1. Espectros de ^1H RMN do biodiesel metílico (a) e epóxidos obtidos a partir dele, com resíduos de insaturações (b), excesso de hidroxilações (c) e otimizado (d). Em cada figura, acima da linha de base, é apresentado a diferença para o caso do biodiesel etílico (~4.1 ppm), sendo que o singleto em 3,6 ppm não apareceria, pois é referente aos hidrogênios da metoxila terminal do éster metílico.

Conclusões

Utilizando-se essas condições, o método pode ser utilizado em substituição ao usado atualmente, pois atende as condições de conversão e seletividade necessárias, além de eliminar o solvente (tolueno), proporcionando uma economia de tempo de reação e etapas de purificação posteriores.

Agradecimentos

A FINEP, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

¹ Demirbas, A. *Energ. Convers. Manage.* **2009**, *50*, 14.

² Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reznautt, Q.B.; Martini, D.D. e Dalcin, F.M. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 599.

³ Guzzatto, R.; De Martini, T.L. e Samios, D. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 2083.

⁴ Guzzatto, R.; Defferrari, D.; Reznautt, Q.B.; Cadore, I.R. e Samios, D. *Fuel*, **2012**, *92*, 197.

⁵ Orellana-Coca, C.; Adlercreutz, D.; Andersson, M. M.; Mattiasson, B. e Hatti-Kaul, R. *Chem. Phys. Lipids*, **2005**, *135*, 189.

⁶ von Holleben, M.L.A.; Schuch, C.M. *Quím. Nova*, **1997**, *20*, 58.