

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

KELLY CRISTINE DA SILVEIRA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MONOGLICERÍDEOS A
PARTIR DE BIODIESEL**

Porto Alegre, 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

KELLY CRISTINE DA SILVEIRA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MONOGLICERÍDEOS A
PARTIR DE BIODIESEL**

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

Porto Alegre, 2009

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e ao meu irmão por todo apoio;

Ao meu namorado, Jefferson, pela paciência, suporte e amor durante todos esses anos;

Aos meus familiares que sempre me incentivaram;

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

Às amigas que me apoiaram, inspiraram e me divertiram desde que cheguei em Porto Alegre. Em especial Ângela, Bibiana, Cássia, Débora e Helen;

Aos acadêmicos da física & associado: Eduardo, Maurício, Rodrigo e Rafael.

Ao professor Dimitrios que me orientou e compartilhou sua sabedoria além da química;

À professora Maria do Carmo, à Bianca e Gracélie que contribuíram para meu trabalho ser concluído;

Aos ex-colegas do CENECO que participaram de um grande período da minha experiência laboratorial;

A todos os colegas da faculdade, companheiras de quarto que dividiram seu tempo e espaço, aos colegas-vizinhos da casa do estudante, muito obrigada pelo suporte!

RESUMO

Este trabalho objetiva a produção e caracterização de monoglicerídeos obtidos a partir de biodiesel. O biocombustível é produzido a partir de diferentes óleos vegetais via processo de transesterificação. Nesse processo obtêm-se ésteres (popularmente conhecidos como biodiesel). O óleo de linhaça foi escolhido para este estudo, devido à possibilidade de síntese de novos compostos que é aumentada pela presença de insaturações.

A partir dos ésteres metílicos, foram feitas reações com o glicerol no intuito de sintetizar os monoglicerídeos, sendo denominadas de glicerólise de ésteres metílicos. Passando por um processo de lavagem-secagem para purificação do produto, seguindo com a utilização dos monoglicerídeos na produção de novos materiais a partir de reações de polimerização com anidridos de ácidos dicarboxílicos.

A caracterização do óleo de linhaça, dos ésteres-metílicos e da glicerina utilizados foi feita utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H). Os produtos obtidos a partir da glicerólise foram caracterizados utilizando as técnicas de RMN ^1H , Cromatografia Gasosa (CG) e Análise de Espectroscopia de Infravermelho (IV). Os produtos das reações de polimerização foram estudados a partir da técnica de RMN ^1H .

Os resultados das análises dos produtos obtidos demonstraram a possibilidade de utilização da rota proposta, onde pequenas adaptações resultariam em um aumento dos rendimentos encontrados até o momento.

Palavras-chave: óleos vegetais, óleo de linhaça, ésteres metílicos, transesterificação, biodiesel, glicerólise, monoglicerídeos.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	5
1.1 COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	5
1.2 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO	8
1.3 UTILIZAÇÃO DA GLICERINA	10
1.4 IMPORTÂNCIA DOS MONOGLICERÍDEOS.....	11
1.5 REAÇÕES DE GLICERÓLISE DE ÉSTERES METÍLICOS.....	12
2 OBJETIVOS.....	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
3.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO: PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS	14
3.2 REAÇÃO DE GLICERÓLISE: PRODUÇÃO DE MONOGLICERÍDEOS	17
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	19
3.3.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H)	19
3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	19
3.3.3 Cromatografia Gasosa (CG)	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	20
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES INTERMEDIÁRIAS DO PROCESSO	22
4.1.1 Óleo de linhaça	22
4.1.2 Éster metílico (Biodiesel)	23
4.1.3 Glicerol	23
4.1.4 Anidrido ftálico	24
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MONOGLICERÍDEOS	25
4.2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H)	25
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV)	26
4.2.3 Cromatografia Gasosa (CG)	27
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PRODUZIDOS	29
5. CONCLUSÕES	30
6. REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

1.1 COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

De origem grega, a palavra *lipos* significa gordura. Diferentemente dos carboidratos e das proteínas que são definidos em termos de suas estruturas, os lipídios são definidos pelo processo físico usado para isolá-lo. Logo, os lipídios incluem vários tipos de estruturas, dentre as quais podemos citar os terpenóides, esteróides, triacilgliceróis e fosfatídios¹.

Apenas uma pequena parcela da fração do lipídio total obtida por extração com solvente apolar é constituída de ácidos carboxílicos de cadeia longa. A grande parte dos ácidos carboxílicos, de origem biológica, é encontrada como ésteres de glicerol, isto é, como triacilgliceróis. Na Figura 1 apresenta-se esquematicamente um ácido graxo, o glicerol é um triacilglicerol.

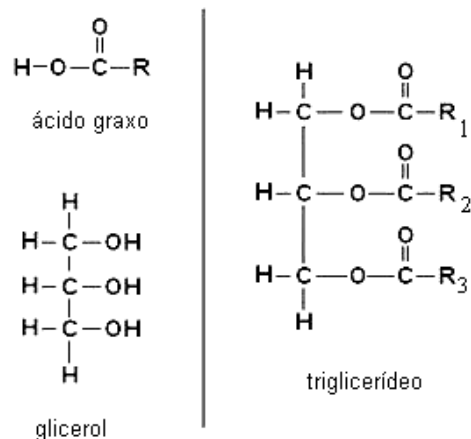


Figura 1 – Representação esquemática de um ácido graxo, o glicerol, e um triglicerídeo.

Os triacilgliceróis são óleos de plantas e gorduras de origem animal. Incluem substâncias comuns como o óleo de amendoim, soja, milho, girassol, linhaça, manteiga e o sebo. Denominam-se óleos os triacilgliceróis que são líquidos à temperatura ambiente, e os sólidos são chamados de gorduras.

São classificados como triacilgliceróis simples, onde os três grupos acila são os mesmos. Mas, mais comumente encontramos os triacilgliceróis mistos com grupos acila diferentes.

A hidrólise de uma gordura ou óleo produz uma mistura de ácidos graxos, como exemplo o ácido oleico (ácido *cis*-9-octadecenóico), ácido linoleico (ácido *cis, cis*-9,12-octadecadienóico) e o ácido linolênico (ácido *cis, cis, cis*-9,12,15-octadecatrienóico).

A maioria dos ácidos graxos naturais possui cadeias não-ramificadas e, como são sintetizados a partir de unidades de dois carbonos, possui um número par de átomos de carbono. A Tabela 1 apresenta alguns ácidos graxos comuns na composição de óleos vegetais. A Tabela 2 mostra a composição do ácido graxo pelo percentual em massa de alguns óleos e gorduras comuns. Observa-se que nos ácidos graxos insaturados as ligações duplas são todas *cis*. Muitos ácidos graxos naturais contêm duas ou três ligações duplas. A primeira ligação dupla de um ácido graxo instaurado ocorre geralmente entre C9 e C10; as demais ligações duplas tendem a ser no C12 e C15 (como no ácido linoleico e no linolênico). Logo, as ligações duplas não são conjugadas. Sendo raro ocorrer ligações triplas em ácidos graxos¹.

Tabela 1. Alguns dos ácidos graxos comuns presente na composição de óleos vegetais²

<i>Nome</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Estrutura</i>
Ácido Mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	
Ácido Palmítico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	
Ácido Palmitoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
Ácido Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	
Ácido Oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
Ácido Linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
Ácido α -Linolênico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
Ácido α -Eleostárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
Ácido Ricinol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	

As cadeias de carbonos de ácidos graxos saturados podem adotar várias conformações que tendem a ser totalmente estendidas, pois isso minimiza as repulsões estéricas entre grupos

metilenos vizinhos. Ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as ligações de hidrogênio são interações fortes, eles possuem pontos de fusão relativamente altos. Os pontos de fusão são maiores à medida que aumenta a massa molecular. A configuração *cis* da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, resultando na redução da atração de van der Waals intermolecular. Logo, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão menores. Todas essas considerações feitas aos ácidos graxos aplicam-se também para os triacilgliceróis.

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos (% em massa) de alguns óleos vegetais³

Ácidos Graxos	Estrutura	Óleo de mamona (%)	Óleo de linhaça (%)	Óleo de palma (%)	Óleo de soja (%)	Óleo de girassol (%)
Ácido Palmítico	C16:0	1,5	5	39	12	6
Ácido Esteárico	C18:0	0,5	4	5	4	4
Ácido Oleico	C18:1	5	22	45	24	17
Ácido Linoleico	C18:2	0,4	17	9	53	73
Ácido Linolênico	C18:3	0,5	52	-	7	-
Ácido Ricinoleico	C18:1	87,5	-	-	-	-

O uso das fontes renováveis na preparação de diversos materiais industriais foi revitalizado por causa das preocupações ambientais. Os óleos naturais são considerados a classe mais importante de fontes renováveis. Eles podem ser obtidos a partir de plantas naturais, como girassol, algodão, linho. 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^{2,3}.

1.2 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O processo de produção do biodiesel consiste na linearização da molécula tridimensional do óleo ou gordura, tornando-a similar à do óleo diesel, assim como na redução da acidez e no deslocamento de glicerol pela ação do álcool utilizado.

A transesterificação de óleos vegetais é o método mais utilizado para a produção de biodiesel, uma vez que as características físicas dos ésteres sintetizados são muito próximas das do diesel derivado do petróleo. Além de reduzir a massa molecular para um terço em relação aos triacilgliceróis, como também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade.

Basicamente o processo de transesterificação consiste na transformação de um éster em outro⁴ através da troca do resíduo alcoxila. 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.

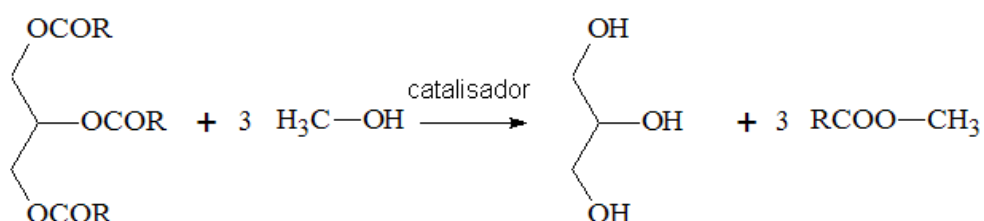


Figura 2 – Esquema geral do mecanismo da reação de transesterificação com triglicerídeos.

Os processos catalíticos utilizados nas reações 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.

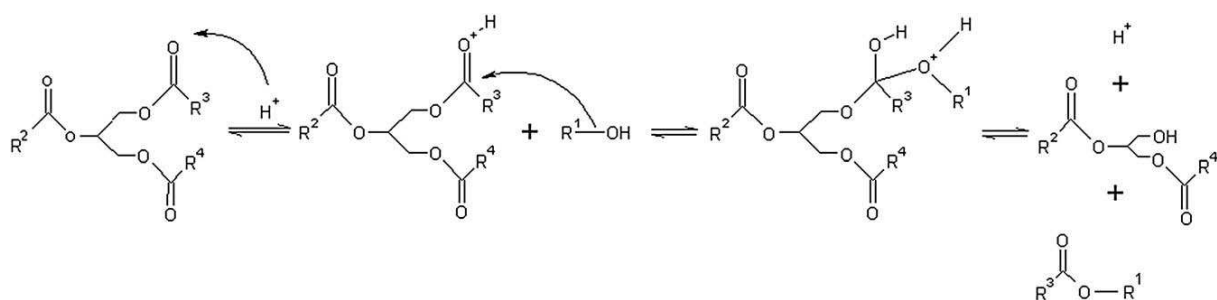


Figura 3 – Mecanismo para a reação de transesterificação de acordo com a catálise ácida⁵.

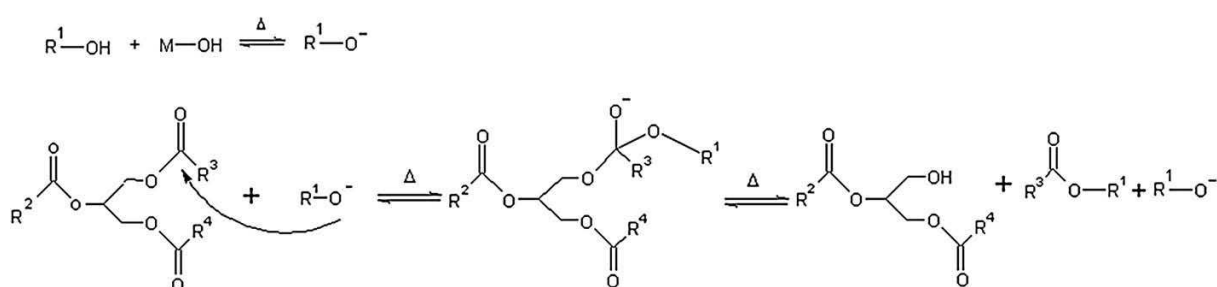


Figura 4 – Mecanismo para a reação de transesterificação de acordo com a catálise básica⁵.

Samios⁵ e colaboradores demonstraram que através do método TDSP (*Transesterification Double Step Process*) obtém-se uma significativa conversão de óleos vegetais em ésteres metílicos, fazendo-se uso de catálise básica seguida da catálise ácida.

Em relação ao agente transesterificante, o processo reacional ocorre preferencialmente com um álcool de baixa massa molecular. O metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo e às vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta reage rapidamente com o triacilglicerol e dissolve facilmente o catalisador básico). Além disso, permite a separação simultânea do glicerol⁶. A mesma reação utilizando etanol é mais complicada, pois requer um álcool anidro, bem como um óleo com baixo teor de água para levar à separação do glicerol. E ainda, a quantidade que deveria ser utilizada de etanol seria maior do que a necessária para o metanol, a temperatura de trabalho recomendada seria maior, e também o tempo de reação.

A escolha do catalisador deve levar em consideração principalmente custo e tempo reacional. Os catalisadores básicos são mais baratos e o tempo reacional é menor, cerca de 4000 vezes mais rápida do que ao utilizar um catalisador ácido⁷. Os catalisadores alcalinos são menos corrosivos para os equipamentos industriais. Os catalisadores básicos mais

utilizados são alcalinos terrosos, carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos. Empregando-se hidróxido de sódio ou potássio observa-se maior rendimento e seletividade. Para a catálise ácida são empregados: ácido sulfúrico, ácido sulfônico ou ácido clorídrico.

Sabe-se que os métodos tradicionais costumam realizar a catálise ácida antes da básica. Entretanto, ao realizar o procedimento contrário obtemos um processo muito vantajoso, uma vez que a catálise básica ocorre rapidamente, a catálise ácida ocorrendo em seguida aumenta o rendimento da formação do biodiesel ficando apenas 5 vezes mais lenta que a básica.

Desse modo, o presente trabalho baseou-se no emprego de um processo consecutivo da catálise básica e ácida que têm um rendimento melhorado ao comparar-se a catálise básica ou ácida em única uma etapa. Faz-se uso, então, do mecanismo TDSP para a produção do éster metílico proveniente do óleo de linhaça.

O éster metílico sintetizado foi utilizado como um dos reagentes de partida para a produção dos monoglicerídeos.

1.3 UTILIZAÇÃO DA GLICERINA

Devido aos inúmeros incentivos governamentais que impulsionam a produção de biodiesel, tal combustível está sendo produzido largamente, e um fator preocupante frente a esse exacerbado crescimento, é o destino do glicerol excedente, já que para cada tonelada de biodiesel obtido são gerados 100 kg de glicerol, provocando efeitos adversos à economia do biodiesel⁸.

Dentro do cenário da produção de biodiesel nacional, a previsão era de que o Brasil, em 2009, tivesse a produção de aproximadamente 760 milhões de litros de biodiesel. Por volta de 10% de todo produto resultante da fabricação do combustível será transformado em glicerina, ou seja, 76 mil toneladas de glicerol sem destino certo.

Um grande receio é que o excesso de glicerina produzida, altamente poluidora, possa ser descartada de maneira irresponsável no meio ambiente⁹. Ainda não está definida na Política Nacional de Biodiesel uma alternativa para absorver este elevado volume excedente, além do que, os mercados tradicionais do glicerol (indústria de cosméticos, de resinas, farmacêutica, têxtil, alimentícia) têm uma capacidade limitada de absorção de quantidades

maiores do produto. Diante dessa realidade, estão sendo desenvolvidas pesquisas voltadas à utilização deste volume excedente de glicerol.

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas¹⁰. A chamada glicerina loira é normalmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, onde a fase glicerínica sofreu um tratamento para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo. Em geral, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos.

A glicerina purificada (glicerina farmacêutica) tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo. Em termos de transformação química ela ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquídicas¹¹.

No entanto, a utilização do glicerol tem viabilizado a síntese de produtos importantes, alguns já com demanda comercial existentes, como os monoglicerídeos.

1.4 IMPORTÂNCIA DOS MONOGLICERÍDEOS

Os monoglicerídeos são moléculas formadas por uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica, o que lhe fornece características emulsificantes, tendo então uma larga aplicação nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e cosméticos¹², representando cerca de 70% dos emulsificantes sintéticos utilizados nessas indústrias¹³.

Esses surfactantes não iônicos são amplamente utilizados por não apresentarem efeitos colaterais quando ingeridos ou irritações na pele, ao contrário dos tensoativos iônicos¹⁴.

Esses lipídios são monoésteres de ácidos graxos de glicerol e então, devido à orientação da molécula, existem três formas isoméricas, como mostra a Figura 5.

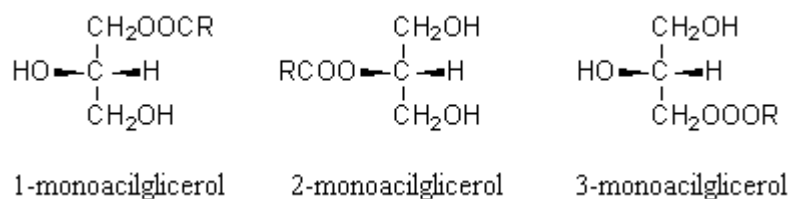


Figura 5 – As possíveis formas estereoquímicas que podem ocorrer os monoglicerídeos

Onde R é uma cadeia de hidrocarbonetos com ou sem insaturações.

Na indústria farmacêutica, os monoglicerídeos são utilizados como emolientes para emplastos, liberando lentamente a medicação. Na indústria alimentícia são mais comumente utilizados como emulsificantes em uma ampla gama de produtos como margarinas, derivados do leite, doces e molhos, enquanto que na indústria de cosméticos, são empregados como agentes texturizantes e também para melhorar a consistência de cremes e loções¹⁵.

1.5 REAÇÕES DE GLICERÓLISE DE ÉSTERES METÁLICOS

Os três processos mais importantes para síntese de monoglicerídeos são: glicerólise, hidrólise de triglicerídeos e a esterificação direta de glicerol com ácidos graxos¹⁶. A glicerólise de ésteres metálicos oferece talvez o maior potencial para futura utilização de 40%, 60% e até 90% de monoglicerídeos. O esquema da reação química, representada na Figura 6, é reversível e oferece vantagem para o deslocamento do equilíbrio para direita, ou seja, para maiores rendimentos de monoglicerídeos. A utilização de grande proporção de glicerina na reação é altamente eficaz para esse propósito¹⁷.

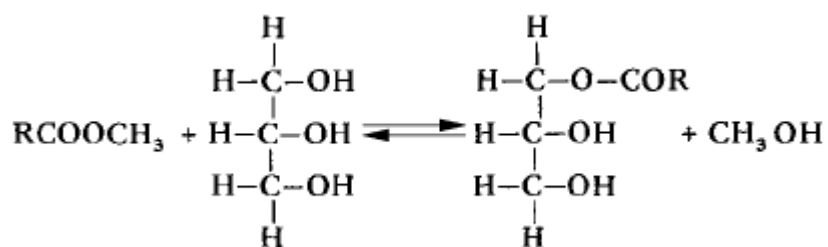


Figura 6 – Reação esquemática de glicerólise de ésteres metálicos

A energia térmica nessa reação também é uma vantagem (120-200°C) ao comparar-se com a glicerólise de óleos vegetais (250-260°C).

Além disso, e talvez mais importante, para um futuro processo industrial sofisticado, o uso de ésteres metílicos oferece a possibilidade de separação do produto final por destilação fracionada mais facilmente que o produto da glicerólise de triacilgliceróis¹⁷.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho visa a obtenção e caracterização de monoglicerídeos produzidos a partir do biodiesel do óleo de linhaça e também a produção de poliésteres a partir de anidridos de ácidos dicarboxílicos e dos monoglicerídeos previamente sintetizados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

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

- produção de ésteres-metílicos (biodiesel) a partir da transesterificação do óleo de linhaça com metanol;
- glicerólise dos ésteres metílicos para a produção de monoglicerídeos;
- caracterização estrutural dos produtos obtidos a partir das reações de transesterificação e glicerólise através da técnica de Ressonância Nuclear Magnética (RMN ¹H);
- caracterização dos monoglicerídeos obtidos através das técnicas de RMN ¹H, Infravermelho (IV) e Cromatografia Gasosa (CG);
- realização de reações de polimerização a partir dos monoglicerídeos obtidos;
- caracterização por RMN ¹H dos principais produtos das polimerizações realizadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO: PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS

Para a obtenção de ésteres-metílicos, a partir do óleo de linhaça, foi feita uma reação de transesterificação, a qual foi realizada em duas etapas. A primeira etapa consiste em uma catálise básica, utilizando como catalisador KOH sendo a segunda uma catálise ácida, com H_2SO_4 .

Inicialmente o álcali KOH p.a. 85% (Synth) é dissolvido em metanol (FMaia), em uma temperatura próxima a $45^\circ C$, o que permite a formação da espécie ativa da catálise básica, o metóxido do alcalino terroso (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 $65^\circ C$, 200 mL de óleo de linhaça purificado (Farmaquímica). A razão molar entre o óleo e o álcool na primeira etapa é 1:12. A solução com a espécie ativa é adicionada no ácido graxo com vigorosa e constante agitação. A temperatura é aumentada gradativamente, até $68^\circ C$, próximo ao ponto de ebulição do álcool metílico, onde se percebe o início do refluxo. O sistema precisa permanecer nesta condição, como mostra a Figura 7, por uma hora.



Figura 7 – Primeira etapa reacional: a catálise básica

Na primeira etapa tem-se o alcóxido atuando 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 carbonilado (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. Diacilgliceróis e monoacilgliceróis são convertidos pelo mesmo mecanismo para a mistura de ésteres metílicos e glicerol.

Transcorrido o tempo da reação de catálise básica, o sistema é resfriado até 25°C, naturalmente. Durante o resfriamento da solução ocorre a formação de duas fases. A fase menos densa, com cor clara, apresenta o produto da reação (biodiesel), álcool e o catalisador. A fase mais densa, com cor escura, possui o glicerol, álcool e o catalisador de acordo com a Figura 8. Normalmente, a fase mais densa é submetida à purificação utilizando métodos de neutralização, destilação, filtração entre outras técnicas.

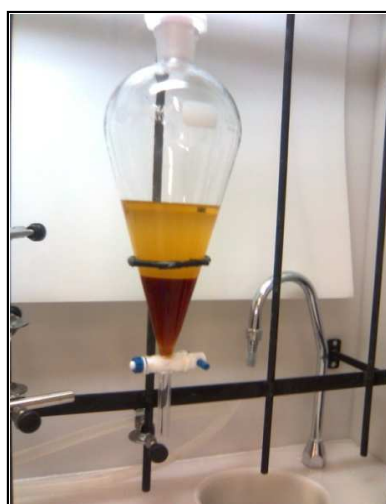


Figura 8 – Procedimento final da primeira etapa de reação: a separação das fases de diferentes densidades (biodiesel e glicerina)

A segunda etapa do mecanismo TDSP inicia após a separação das fases anteriores. Na fase menos densa, imediatamente depois da separação, é adicionado metanol, com um leve aquecimento e conseqüentemente o catalisador ácido (2 mL de H_2SO_4 para 100 mL de metanol). Logo após a adição do catalisador ácido, o sistema é submetido ao aquecimento,

próximo a 68°C. Quando o sistema apresenta um refluxo estável, o mesmo permanece nessa condição por uma hora.

Por fim, terminado o período da reação ácida, o sistema é novamente resfriado naturalmente. No término desse resfriamento, ocorre, novamente, a formação de duas fases. Como anteriormente, a fase superior contém biodiesel e álcool e a fase inferior apresenta glicerol, álcool, água e o catalisador. A separação resulta em um biodiesel de alta pureza.

Como o álcool é miscível no biodiesel, é indispensável lavagem a frio, com três alíquotas de 25 mL de água gelada, pelo menos. Posterior às lavagens, o álcool excedente é removido por sistema de rota-evaporação a vácuo como mostrado na Figura 9.



Figura 9 – Utilização do sistema de rota-evaporação à vácuo para retirada do excedente de solvente utilizado: o metanol

Terminado o processo de remoção do álcool é adicionado sulfato de sódio anidro (Nuclear) para remoção da água no sistema. O biodiesel é então filtrado com auxílio de trompa d'água. O produto final é um biodiesel de alta pureza, que é submetido à análise.

3.2 REAÇÃO DE GLICERÓLISE: PRODUÇÃO DE MONOGLICERÍDEOS

Para o estudo comparativo da reação de glicerólise, foi proposta a utilização de rota ácida, empregando-se ácido sulfúrico como catalisador; e rota básica, primeiramente com hidróxido de sódio, depois trabalhando com o óxido de cálcio como catalisador.

Para o processo de síntese, produziu-se em laboratório o metil éster a partir de óleo de linhaça com base no mecanismo TDSP, utilizou-se glicerina bidestilada proveniente da Farmaquímica, óxido de cálcio e hidróxido de sódio, Synth e ácido sulfúrico, Fmaia. As reações foram realizadas em capela, utilizando placas de aquecimento adaptadas com banho de silicone em temperatura de aproximadamente 130°C, agitação constante e em sistema aberto. Trabalhou-se com grande proporção de glicerina (1:5), uma vez que proporções molares menores, como 1:3 e 1:4, não se mostraram efetivas na síntese do produto almejado.

A partir dos primeiros resultados obtidos, criou-se a proposta de sínteses comparativas fixando-se alguns parâmetros. Trabalhou-se sempre com a mesma temperatura do banho de silicone, 130°C e a proporção molar de biodiesel e glicerina B:G, foi fixada em 1:5. A Tabela 3 mostra as principais reações realizadas com intuito de encontrar condições brandas de trabalho, mas ao mesmo tempo com rendimentos significativos na produção de monoglicérides.

Tabela 3. Reações de glicerólise de biodiesel: variação de tempo e catalisador - condições: B:G 1:5 , T=130°C

Proporção de catalisador (m/m%)	NaOH	CaO	H₂SO₄
	30 min	30 min	30 min
0,5%	2h	2h	2h
	4h	4h	4h
	4h	4h	4h
1%	6h	6h	6h
	15h	15h	15h
	4h	4h	4h
5%	6h	6h	6h
	15h	15h	15h

Após a reação de glicerólise, foi realizado um processo de lavagem com ciclohexano para separação do glicerol excedente em relação ao produto. O solvente foi posteriormente extraído pelo sistema de rotaevaporação à vácuo.

Na continuação do estudo, depois de verificadas condições favoráveis para a produção dos monoglicérides, uma última variável foi alterada: a proporção molar de trabalho do biodiesel e da glicerina, de 1:5 para 1:6, com o intuito de observar modificações no rendimento. A Tabela 4 apresenta as condições reacionais utilizadas nessa etapa.

Tabela 4. Reações de glicerólise de biodiesel 1:6 - condições reacionais

<i>Catalisador</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Proporção B:G</i>	<i>Tempo reacional</i>
5% <i>CaO</i>	130°C	1:6	6h
5% <i>CaO</i>	90°C	1:6	6h

Como proposta de utilização dos monoglicerídeos produzidos, realizou-se algumas reações de polimerização utilizando o produto e anidrido ftálico (Synth), estudo que se encontra em fase inicial como proposta de continuidade do projeto. A Tabela 5 apresenta as principais reações realizadas.

Tabela 5. Reações de polimerização a partir dos monoglicerídeos sintetizados

<i>Reação</i>	<i>Proporção molar</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura</i>
P1	1:1	15	130°C
P2	1:1	30	130°C
P3	1:1	60	130°C
P4	1:1	120	130°C

As reações de polimerização foram realizadas em estufa, trabalhando com 130°C, temperatura próxima do ponto de fusão do anidrido ftálico, com proporções molares de 1:1. A variação estudada foi apenas do tempo reacional como mostrado anteriormente na Tabela 5.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN ^1H)

A caracterização da estrutura química dos produtos obtidos nas etapas de reação foi realizada através da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (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 10mg do produto em tubos de RMN com acetona deuterada. A partir dos espectros, identificaram-se os picos característicos de cada composto.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)

Outra técnica utilizada na caracterização das amostras foi a espectroscopia na região do infravermelho, a qual é a maneira mais 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 vibracional¹⁸.

Nessa etapa foi utilizado o espectrômetro Varian modelo 640-IR operando no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . Um filme fino das amostras foi utilizado para a investigação qualitativa, onde uma gota do líquido foi comprimida entre duas placas de sal (KBr) transparentes na região do infravermelho, fornecendo um filme muito fino para a análise.

3.3.3 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

A cromatografia é um método físico de separação dos componentes de uma mistura, consistindo em duas fases em contato: uma fase permanece estacionária durante todo o processo, enquanto que a outra se move através dela. Na cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás. A fase estacionária é acondicionada na coluna, através do qual o gás de arraste irá fluir. A amostra é introduzida na coluna através de um injetor, onde o gás de arraste irá fluir e carregar a amostra. O componente da amostra cuja afinidade da fase estacionária for maior, demorará mais tempo para ser eluído que aquele cuja interação é menor¹⁹.

A análise cromatográfica foi realizada em um instrumento Shimadzu, CG 2010 AF equipado com injetor *on-column*, detector FID, sendo a coluna SGE-HT5 (25m x 0,32mm x 0,1 µm). Foram injetadas 1 µL da amostra diluída em hexano, onde o gás de arraste utilizado foi o He.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante os experimentos, modificou-se o tempo de reação e as concentrações de catalisador e reagentes utilizados. Além disso, investigaram-se três tipos de catalisadores a fim de tornar o sistema viável economicamente e também almejando um rendimento satisfatório. A Tabela 6 apresenta as sínteses realizadas para esse estudo mostrando os diferentes sistemas testados. Onde H⁺ representa a utilização do H₂SO₄ como catalisador.

Tabela 6 - Reações de síntese de monoglicerídeos

Reação	Proporção molar reagentes	Tempo	Catalisador (m/m%)	Temperatura (°C)
1	Oleico 1: 2 glicerol	2h	0,2% H ⁺	90
2	Oleico 1: 3 glicerol	2h	0,2% H ⁺	90
3	Oleico 1: 4 glicerol	3h	0,5% H ⁺	90
4	BD 1: 5 glicerol	5h	0,5% H ⁺	130
5	BD 1: 5 glicerol	30'	0,1% NaOH	130
6	BD 1: 5 glicerol	30'	0,2% NaOH	130
7	BD 1: 5 glicerol	30'	0,5% NaOH	130
8	BD 1: 5 glicerol	2h	0,5% NaOH	130
9	BD 1: 5 glicerol	30'	0,5% CaO	130
10	BD 1: 5 glicerol	2h	0,5% CaO	130
11	BD 1: 5 glicerol	4h	0,5% NaOH	130
12	BD 1: 5 glicerol	4h	0,5% CaO	130
13	BD 1: 5 glicerol	4h	1% NaOH	130
14	BD 1: 5 glicerol	4h	1% CaO	130
15	BD 1: 5 glicerol	4h	5% NaOH	130
16	BD 1: 5 glicerol	4h	5% CaO	130
17	Oleico 1: 5 glicerol	4h	5% H ⁺	130
18	BD 1: 5 glicerol	30'	0,5% NaOH	130
19	BD 1: 5 glicerol	30'	0,5% CaO	130
20	BD 1: 5 glicerol	30'	0,5% H ⁺	130
21	BD 1: 5 glicerol	2h	0,5% NaOH	130
22	BD 1: 5 glicerol	2h	0,5% CaO	130
23	BD 1: 5 glicerol	2h	0,5% H ⁺	130
24	BD 1: 5 glicerol	4h	0,5% NaOH	130
25	BD 1: 5 glicerol	4h	0,5% CaO	130
26	BD 1: 5 glicerol	4h	0,5% H ⁺	130
27	BD 1: 5 glicerol	4h	1% NaOH	130
28	BD 1: 5 glicerol	4h	1% CaO	130
29	BD 1: 5 glicerol	4h	1% H ⁺	130
30	BD 1: 5 glicerol	6h	1% NaOH	130
31	BD 1: 5 glicerol	6h	1% CaO	130
32	BD 1: 5 glicerol	6h	1% H ⁺	130
33	BD 1: 5 glicerol	15h	1% NaOH	130
34	BD 1: 5 glicerol	15h	1% CaO	130
35	BD 1: 5 glicerol	15h	1% H ⁺	130
36	BD 1: 5 glicerol	4h	5% NaOH	130
37	BD 1: 5 glicerol	4h	5% CaO	130
38	BD 1: 5 glicerol	4h	5% H ⁺	130
39	BD 1: 5 glicerol	6h	5% NaOH	130
40	BD 1: 5 glicerol	6h	5% CaO	130
41	BD 1: 5 glicerol	6h	5% H ⁺	130
42	BD 1: 5 glicerol	15h	5% NaOH	130
43	BD 1: 5 glicerol	15h	5% CaO	130
44	BD 1: 6 glicerol	6h	5% CaO	130
45	BD 1: 6 glicerol	6h	5% CaO	90

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES INTERMEDIÁRIAS DO PROCESSO

Os reagentes de trabalho foram analisados frente a espectroscopia de infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H), de acordo com a disponibilidade de tempo e equipamentos no período de trabalho.

4.1.1 Óleo de linhaça

O espectro de RMN ^1H do óleo de linhaça é mostrado na Figura 10. A Figura apresenta um esquema geral que mostra os valores de deslocamentos característicos dos hidrogênios para o óleo de linhaça. Na Figura 10, os prótons da sequência do seguinte glicerídeo $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ podem ser observados na faixa de 4,22-4,42 ppm.

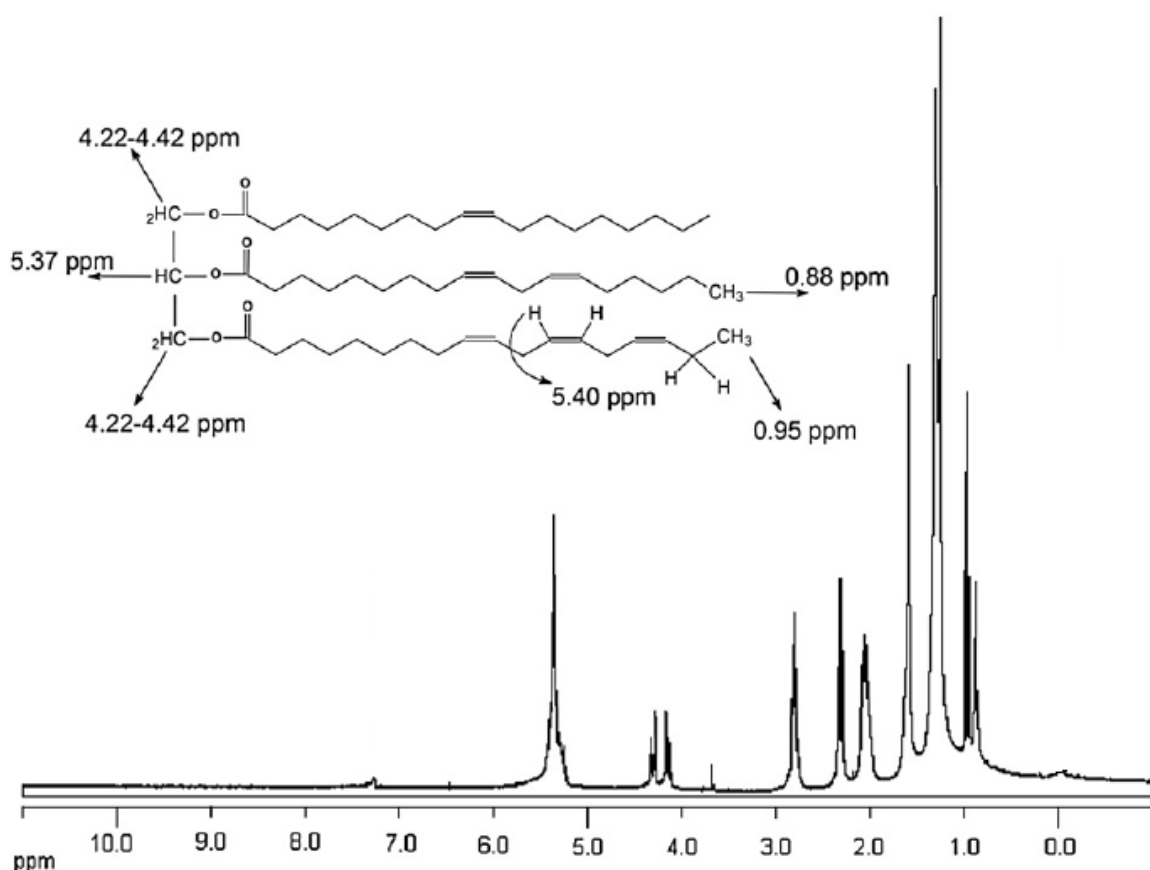


Figura 10 – Espectro de RMN ^1H do óleo de linhaça e esquema geral incluindo os valores de deslocamentos dos hidrogênios do óleo vegetal.

4.1.2 Éster metílico (Biodiesel)

Uma análise qualitativa do espectro apresentada na Figura 11, indica a conversão do triacilglicerídeo para éster metílico pelo desaparecimento do sinal entre 4,22-4,42 ppm e a presença de um novo pico em 3,6 ppm.

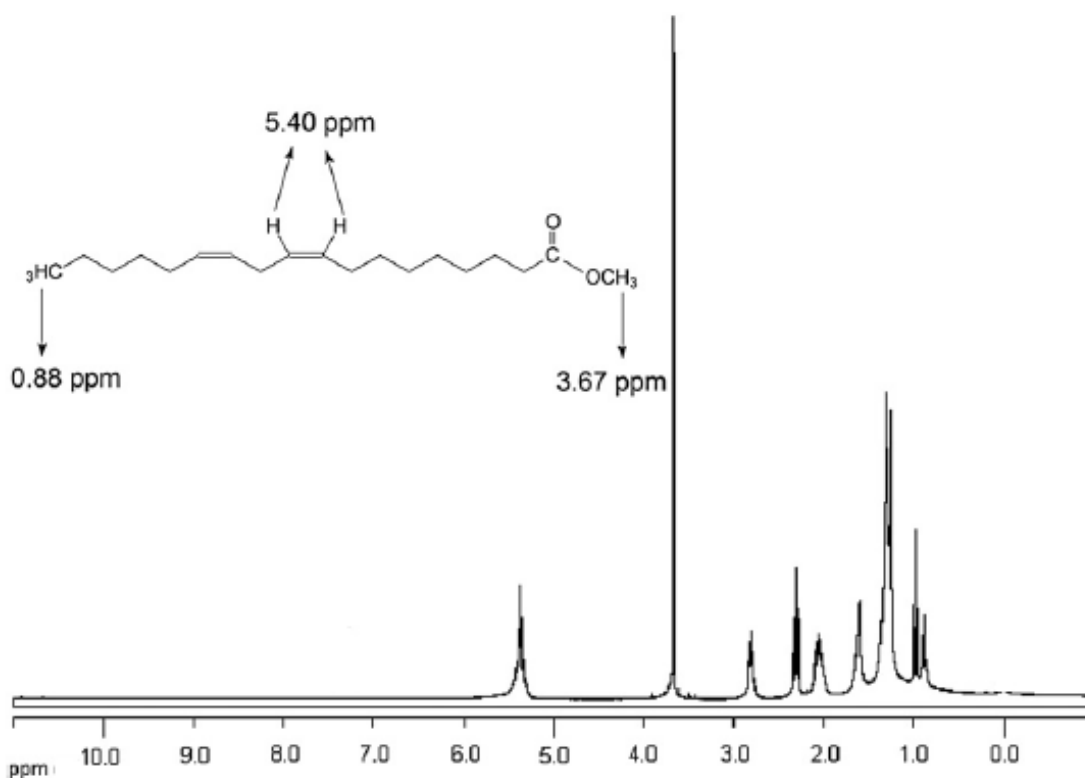


Figura 11 – Espectro de RMN ¹H do biodiesel proveniente do óleo de linhaça e esquema geral incluindo os valores de deslocamentos dos hidrogênios do biocombustível.

4.1.3 Glicerol

Os deslocamentos característicos do glicerol são observados na faixa de 3,4- 4,2 ppm. A Figura 12 apresenta o espectro de RMN ¹H, assim como a estrutura da molécula e seus característicos deslocamentos.

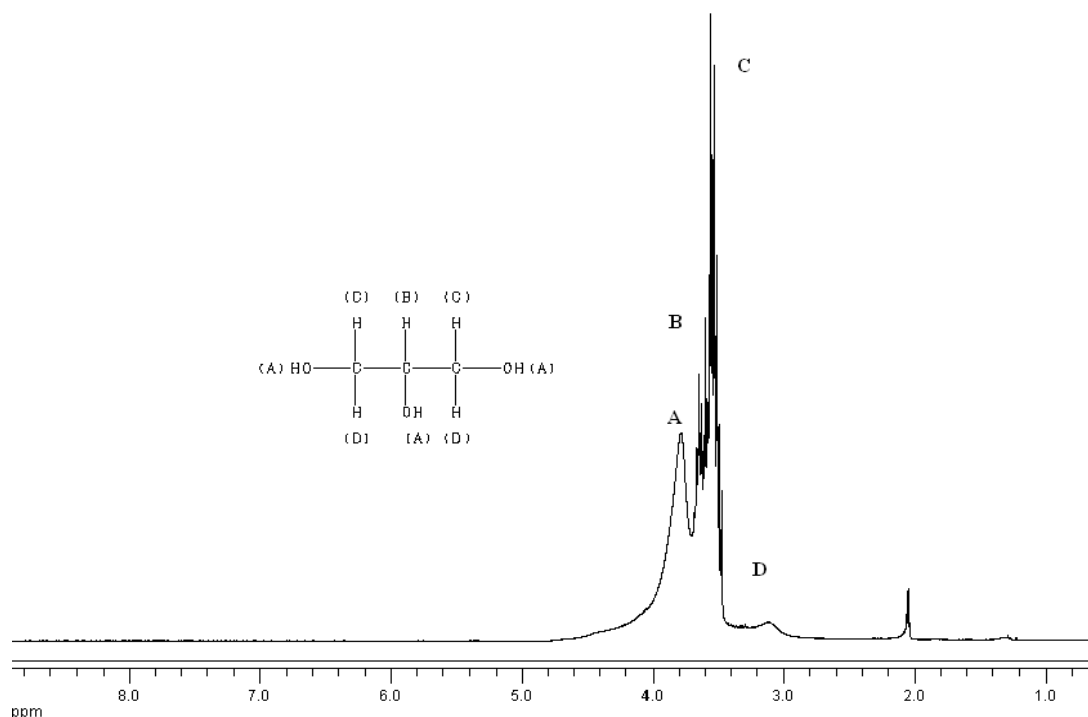


Figura 12 – Espectro de RMN ^1H do glicerol utilizado na reação de glicerólise e esquema geral dos deslocamentos dos hidrogênios do composto.

4.1.4 Anidrido ftálico

Reagente utilizado nas reações de polimerização, o anidrido ftálico é um versátil intermediário em química, em parte porque é bifuncional e também por sua disponibilidade econômica. A Figura 13 apresenta o espectro do composto e também os valores dos deslocamentos de hidrogênio.

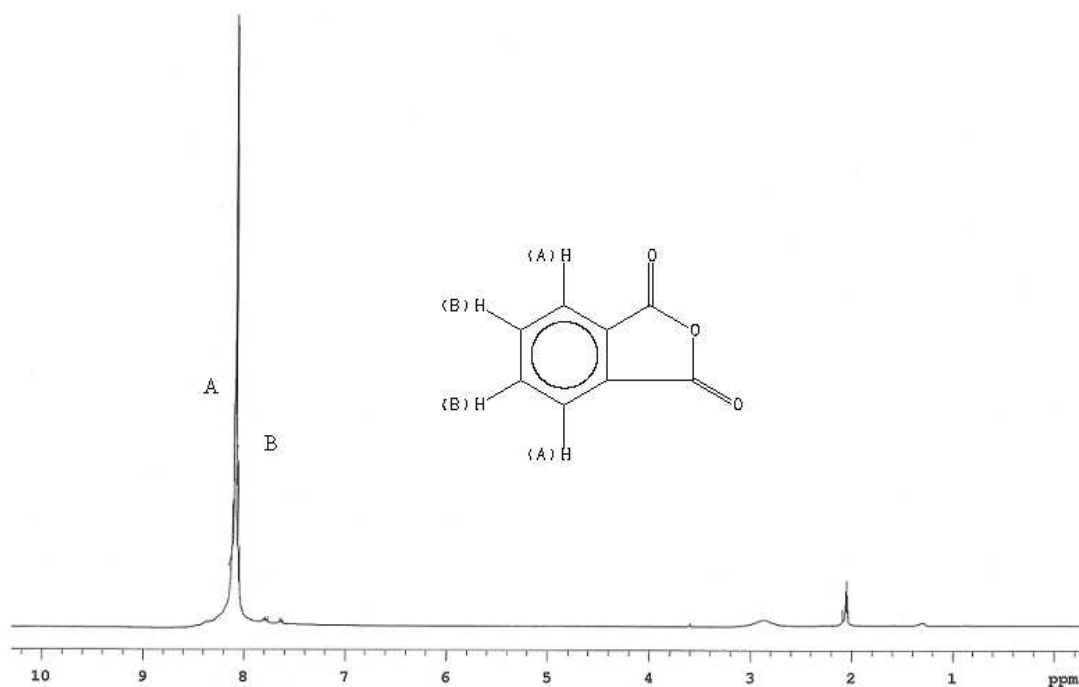


Figura 13 – Espectro de RMN ^1H do anidrido ftálico utilizado na reação de polimerização e esquema geral incluindo os valores de deslocamentos dos hidrogênios do composto.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MONOGLICERÍDEOS

Os produtos obtidos através da glicerólise do éster metílico foram caracterizados qualitativamente por RMN ^1H , onde foram identificados os deslocamentos característicos do produto. A Espectroscopia de Infravermelho confirma a formação dos monoglicerídeos através das bandas características de acordo com Bakare *et al*²⁰. A quantificação dos produtos foi realizada através da Cromatografia Gasosa, através da técnica de padronização externa.

4.2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)

A Figura 14 representa o espectro do produto da reação 37, onde foi utilizado como catalisador o CaO. Nele observa-se a formação do monoglicerídeo representado pelo aparecimento de picos na região entre 3,4-4,2 ppm, característicos do monoglicerídeo²⁰ e o desaparecimento do pico do glicerol, mostrado na Figura 12, na região entre 3,0-4,1 ppm. Observa-se também, que a cadeia do biodiesel é mantida na região inicial do espectro, entre 0,8- 3,0 ppm.

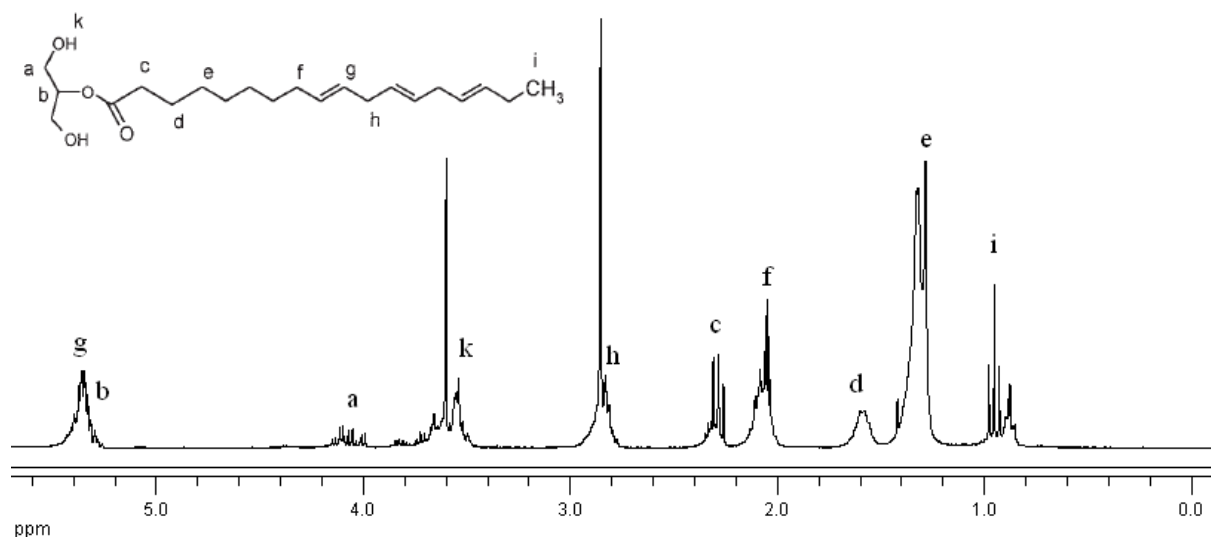


Figura 14 – Espectro de RMN ^1H do produto da reação 37, que empregou 5% CaO como catalisador na reação de glicerólise, incluindo esquema geral incluindo os valores de deslocamentos dos hidrogênios do composto.

Uma das dificuldades encontradas durante as sínteses foi um alto rendimento reacional. A ocorrência de uma reação parcial é verificada pela presença do pico em 3,6ppm no espectro de RMN ^1H do produto, sendo um pico característico do biodiesel. Fato confirmado posteriormente com os cromatogramas.

A sobreposição de um pico extra ao pico representativo da cadeia R do biodiesel, referente ao hidrogênio *h*, observado na região de 2,8ppm, demonstra a formação de diglicerídeos com o sistema trabalhado.

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

As notáveis bandas do espectro de infravermelho estão apresentados na Figura 15, sendo de grande relevância as frequências de vibração entre $3370\text{-}3470\text{cm}^{-1}$ (ν O-H), 3009 cm^{-1} (ν C-H, insaturação), 2924 cm^{-1} (ν C-H, saturação), 1747 cm^{-1} (ν C=O), 1249 e 1165 cm^{-1} (ν C-O-C) e 1655 cm^{-1} (ν CH=CH).

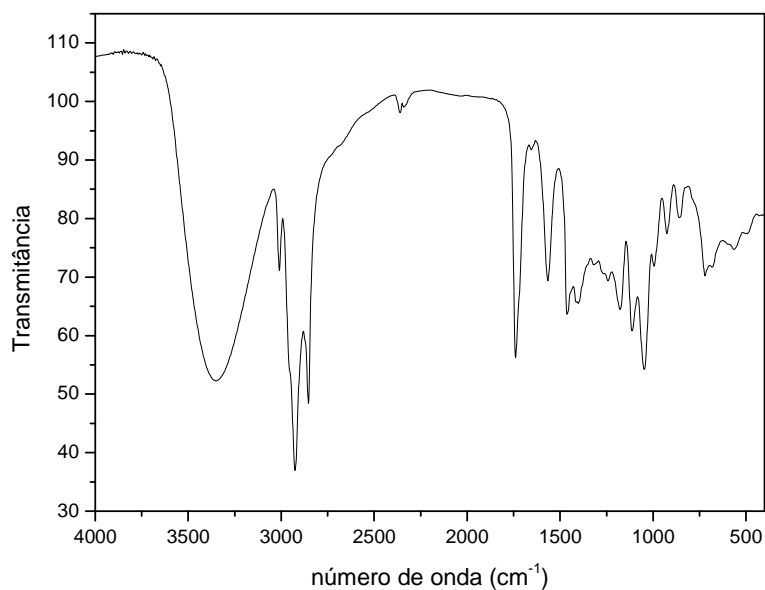


Figura 15 – Espectro de IV do produto referente à reação 39, onde empregou-se 5% NaOH como catalisador em 6 horas de reação.

4.2.3 Cromatografia Gasosa (CG)

Observando o cromatograma apresentado pela Figura 16, percebe-se a formação de monoglicerídeos e uma pequena quantidade de diglicerídeo quando a amostra é comparada aos padrões de monoglicerídeos e de diglicerídeos, respectivamente. As reações realizadas utilizam um grande excesso de glicerina, o que explica a presença do pico de glicerina no cromatograma, conforme padrão utilizado.

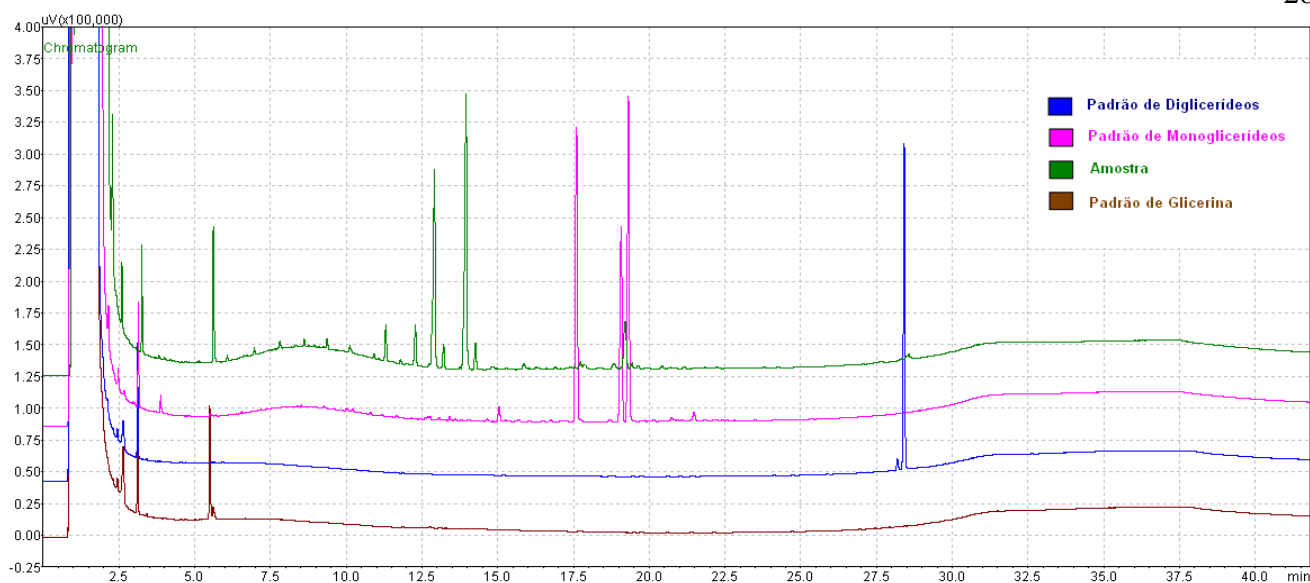


Figura 16 – Cromatograma da reação 39, onde se empregou 5% NaOH como catalisador em 6 horas de reação.

A Tabela 7 apresenta os rendimentos determinados através da cromatografia gasosa, nas principais reações de glicerólise realizadas durante o período de estudo.

Tabela 7 – Rendimentos (%) das principais reações de glicerólise determinados por Cromatografia Gasosa

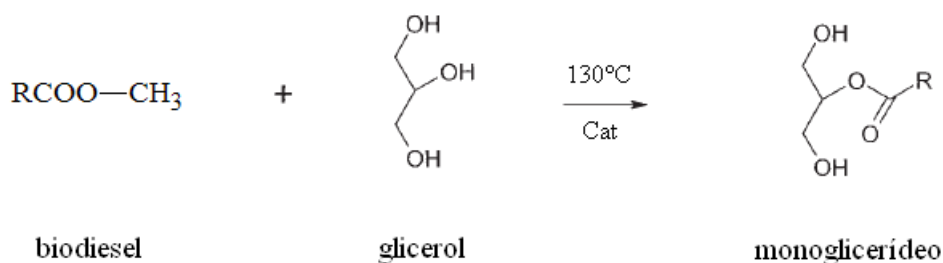
Reação	Monoglicerídeos (%)
31	9
32	4
33	18
34	11
35	3
37	7
38	8
39	32
40	25
41	4
42	27
43	16
44	16
45	5

Segundo os resultados obtidos, verifica-se um melhor resultado na reação 39, onde trabalhou-se com 5% de não, 6 horas de reação, conforme condições reacionais citadas na Tabela 6. Ao trabalhar-se com um tempo reacional maior, percebe-se uma pequena queda no rendimento por possível desativação do catalisador, uma vez que as condições reacionais foram mantidas, ocorrendo variação apenas no tempo de reação.

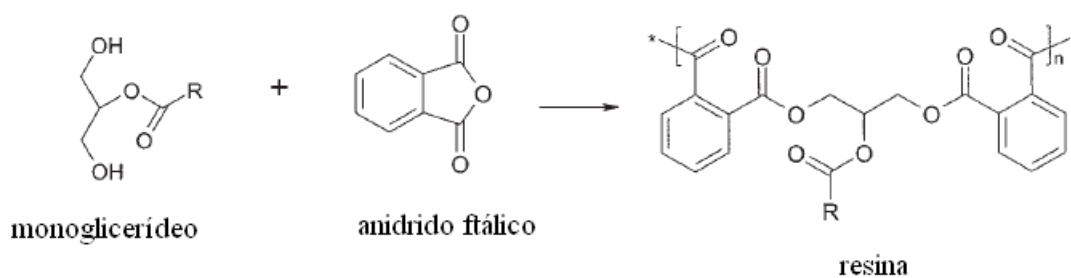
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PRODUZIDOS

A caracterização dos polímeros foi realizada a partir de RMN ¹H. O esquema reacional para a preparação do poliéster a partir do monoglicerídeo produzido está representado no Esquema 1. A polimerização foi realizada a partir dos primeiros resultados positivos da produção do monoglicerídeo, no caso a reação 39. As reações de polimerização foram antecipadas em relação ao estudo da produção de monoglicerídeos devido ao tempo hábil de trabalho.

PRIMEIRA ETAPA



SEGUNDA ETAPA



Esquema 1- Esquema geral das etapas reacionais para a produção do poliéster a partir do monoglicerídeo

A resina pode ser usada como uma matriz para compósitos reforçados, revestimentos e aplicações na pintura²⁰. A Figura 17 mostra a formação do polímero na região do espectro de RMN ¹H em torno de 7,6-7,9 ppm conforme verificado na literatura²⁰.

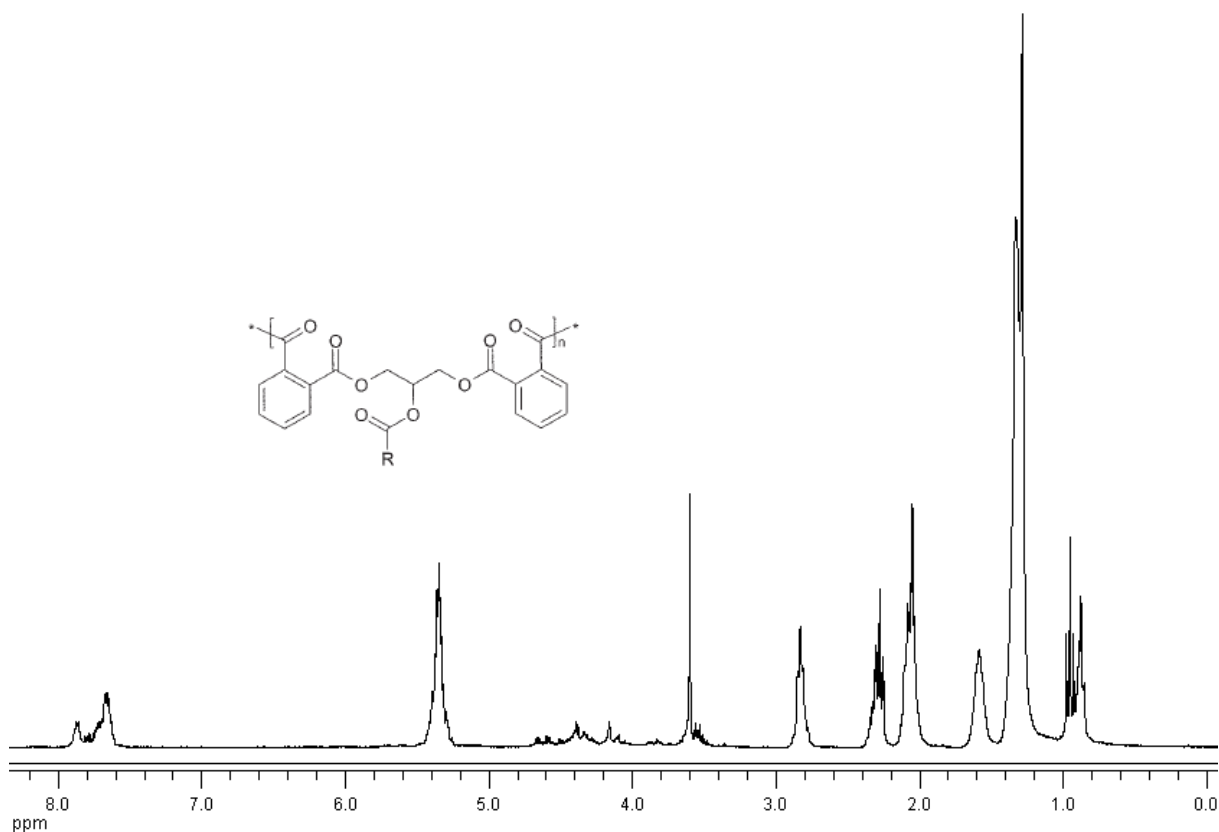


Figura 17– Espectro de RMN ¹H do produto P3, reação de 60 min citada na Tabela 5.

Observa-se também a presença de pequena quantidade do monoglicérideo, em torno de 3,4-4,2 ppm. Os picos referentes ao anidrido ftálico, mostrado na Figura 13, desaparecem confirmando a formação do polímero de acordo com os novos picos que surgem, na região de 7,6-7,9 ppm.

5. CONCLUSÕES

Pela metodologia empregada nesse trabalho, o qual faz parte de um projeto maior de síntese e caracterização de novos materiais poliméricos a partir de ésteres metálicos realizado pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Dimitrios Samios, mostra-se que foi possível a formação não somente de monoglicérideos, como também a formação de poliésteres a partir desse.

O intuito principal do estudo foi investigar o emprego de diferentes catalisadores nas reações de glicerólise de ésteres metílicos, uma vez que esse mecanismo reacional viabiliza a formação de monoglicerídeos trabalhando com condições brandas, conforme estudos anteriores da literatura.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se uma melhor possibilidade para a síntese de monoglicerídeos ao trabalhar-se com a catálise básica em comparação com a ácida. No estudo realizado com os três catalisadores, mostra-se mais eficiente a rota trabalhada com 5% de NaOH, na a proporção molar de 1:5 dos reagentes (reação 39), onde foi obtido 32% de monoglicerídeos. Esse resultado é coerente com trabalhos apresentados na literatura²⁰, no entanto, nosso sistema de trabalho tem condições brandas de temperatura, em um tempo reacional menor. Outro ganho do trabalho é referente à simplicidade do sistema reacional, onde as reações foram realizadas em balão, sendo o sistema aberto, sem o uso de reatores, atmosfera inerte ou altas temperaturas como muitos estudos relatam.

Além da síntese de monoglicerídeos realizada nesse trabalho, as reações de polimerização a partir do monoglicerídeo e anidrido ftálico foram efetivas. Dessa maneira, esse estudo proporcionou a formação de produtos importantes para diversos setores da indústria, como por exemplo, a indústria alimentícia e farmacêutica trabalhando com o emprego dos monoglicerídeos, a indústria de tintas empregando a resina sintetizada, dentre outros possíveis mercados.

6. REFERÊNCIAS

1. SOLOMONS, T.W.G. Química orgânica. 8. Ed. Rio de Janeiro, v.2, 2005.
2. GÜNER, F.S.; YAGC Y.; ERCIYES A.T. *Progress in Polymer Science*, **31**, 633 (2006)
3. MARQUETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. *Renewable and Sustainable Energy Review*, **11**, 1300 (2007).

4. ALLINGER, N.L., *Química Orgânica*. 2 Ed. Rio de Janeiro: GUANABARA DOIS, 1978.
5. SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q.B.; MARTINI, D.D.; DALCIN, F.M. *Fuel Processing Technology*, **90**, 599 (2009).
6. GERIS, R.; SANTOS, A.C.; AMARAL, B.A.; MAIA, I.S.; CASTRO, V.D.; CARVALHO, J.R.M. *Quím. Nova*, **30**, 5, 1369 (2007).
7. FORMO, M.W. J. *Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 548 (1954).
8. BOWKER, M.; DAVIES, P.R.; AL-MAZROAI, L.S. *Journal Catalysis Letters*, **128**, 253 (2008).
9. COSTA, R., *Biodieselbr*, **1**, 3, 16 (2008).
10. KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.; Manual do Biodiesel, Edgard Blücher: São Paulo (2006).
11. MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. *Quím. Nova*, **32**, 3, 639 (2009).
12. BOSSAERT, W. D., D. E. De VOS; VAN RHIJIN, W. M., BULLEN, J.; GROBET P. J., JACOBS, P. A. *Journal of Catalysis*, **182**, 156 (1999).
13. FERREIRA-DIAS, S.; CORREIA, A. C.; BAPTISTA, F. O.; da FONSECA, M. M. R., *Journal of Catalysis B: Enzymatic*, **11**, 699 (2001).

14. MACHADO, M. D.; PEREZ-PARIENTE, J.; SASTRE, E.; CARDOSO, D.; DE GUERENE, A. M. *Appl. Catal. A*, **203**, 2, 321 (2000).
15. KAEWTHONG, W.; SIRISANSANEEYAKUL, S.; PRASERTSAN, P. *Process Biochem.* **40**, 5, 1525 (2005).
16. POUILLOUX, Y.; VANHOVE A.S.C.; BARRAULT, J. *Journal of Catalysis*, **149**, 243 (1999).
17. SONNTAG, N.O.V. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **59**, 10 (1982).
18. SKOOG, D.A., *Princípios de Análise Instrumental*. 6. ed. Belmont: THOMPSON BROOKS, 2006.
19. LANÇAS, F. M. *Cromatografia em Fase Gasosa*, ed. ACTA, São Carlos, 1993.
20. BAKARE, O.; PAVITHRAN, C.; OKIEIMEN, F.E.; PILLAI, C.K.S. *Journal of Applied Polymer Science*, **100**, 3748 (2006).