

Luiza Hildebrando de Freitas (IC), Henri Schrekker (PQ), Priscilla Lima (PG)
email: luufreitas@yahoo.com.br



Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise, IQ/DQO/UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre-RS - CEP 91501-970
http://www.iq.ufrgs.br/tecnocat

Introdução

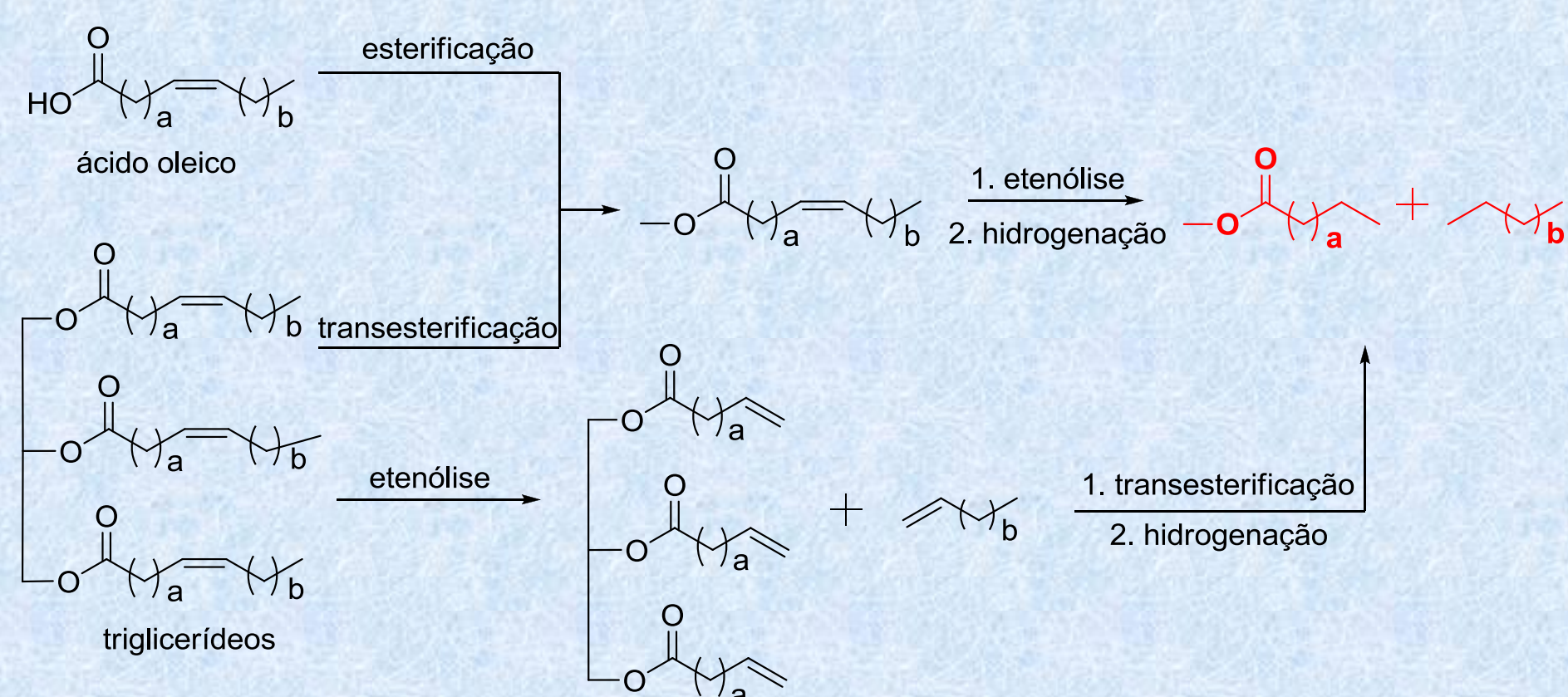
Atualmente, cerca de 87% de todo o combustível produzido no mundo é de origem fóssil. Além de extremamente poluente, esse tipo de combustível é finito, já que sua fonte, um dia, irá se esgotar. Diante dessa realidade, a busca por um combustível de origem renovável tornou-se extremamente necessária e os óleos vegetais têm se destacado como principal fonte.

Objetivo

Obtenção de biocombustíveis via metátese (etenólise) de olefinas, utilizando como fonte óleo de oliva e ésteres de ácidos graxos.

Metodologia

A estratégia para a obtenção de biocombustíveis está descrita no esquema 1. As reações de esterificação e transesterificação foram feitas com metanol, utilizando catalisadores ácidos e básicos; a reação de metátese foi feita com etileno em um reator de alta pressão, utilizando catalisador de rutênio; a reação de hidrogenação foi feita sob $H_{2(g)}$ em um reator de alta pressão com catalisador de Pd/C. Os produtos foram caracterizados por 1H -RMN e GC-MS.



Esquema 1: estratégias propostas para a obtenção de biocombustíveis.

Resultados e discussão

Oleato de metila foi utilizado como substrato. O mesmo foi sintetizado com um rendimento máximo de 91,3% (1). No entanto, seu desempenho na reação de etenólise foi inferior ao do oleato de metila comercial (2), conforme tabela 1.

Tabela 1: interferência da pureza do oleato de metila na conversão da etenólise.^a

Substrato	Pureza oleato de metila (%)	Conversão (%)
1	91,3	8,4
2	96,0	47,6

^a50°C; 650psi; 240min; razão molar 2000:1 substrato:catalisador; catalisador de Grubbs 1^a geração.

O óleo de oliva foi utilizado de duas maneiras como substrato: puro e transesterificado. Os melhores resultados na reação de metátese foram com o óleo bruto, possivelmente porque o óleo transesterificado continha algumas impurezas da reação de transesterificação que podem ter desativado o catalisador de rutênio. Foi feito um estudo da reação de metátese com o óleo de

oliva bruto, variando-se as principais condições reacionais. O efeito da temperatura na reação é mostrado na tabela 2.

Tabela 2: Efeito da temperatura nas reações de etenólise^a com óleo de oliva bruto.

Reações	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	25	1,53
2	50	12,37
3	75	4,06

^a650psi; 120min.; razão molar 2000:1 óleo de oliva:catalisador; catalisador de Grubbs 1^a geração.

À temperatura de 25°C, a conversão diminuiu provavelmente porque, a uma menor temperatura, a viscosidade do óleo é maior, o que dificulta a solubilidade de eteno no mesmo. A baixa conversão a 75°C é compreensível pelo fato de que o catalisador é sensível a altas temperaturas, podendo ser desativado. Visando aumentar a solubilidade de eteno em óleo, fez-se um teste utilizando o óleo dissolvido em tolueno, conforme tabela 3.

Tabela 3: Efeito da adição de solvente nas reações de etenólise^a com óleo de oliva.

Reações	Óleo	Conversão (%)
1	Óleo de oliva puro	12,4
2	Óleo de oliva em tolueno ^b	18,4

^a50 °C; 650psi; 120 min.; razão molar óleo:catalisador 2000:1; catalisador de Grubbs 1^a geração. ^bDiluição 1:1 em massa.

Em relação à pressão, verificou-se que a baixas pressões, o tempo de reação influencia na conversão dos produtos, o oposto do que ocorre a altas pressões. Diferentes razões molares óleo:catalisador foram testadas, conforme a tabela 4.

Tabela 4: Efeito da razão de catalisador nas reações de etenólise^a com óleo de oliva bruto.

Reações	Razão molar	Conversão (%)
1	2000:1	12,4
2	500:1	29,5
3	100:1	34,2

^a50°C; 650psi; catalisador de Grubbs 1^a geração; 120min.

Após as reações de etenólise, os produtos foram transesterificados e hidrogenados totalmente, obtendo-se os biocombustíveis desejados. Quanto maior a conversão na etenólise, maior a porcentagem de biocombustíveis no produto final.

Conclusão

A estratégia proposta para a obtenção de biocombustíveis mostrou-se viável. Na etenólise, a temperatura de 50°C mostrou-se a ideal e o aumento da quantidade de catalisador aumentou significativamente a conversão. Além disso, a solubilidade de eteno em óleo mostrou ser um fator extremamente importante no desempenho da reação de metátese, e consequentemente, na porcentagem de biocombustível no produto final.

Referências

- Burdett, K. A.; Harris, L. D.; Margl, P.; Maughon, B. R.; Mokhtar-Zadeh, T.; Saucier, P. C.; Wasserman, E. P.; *Organometallics*, **2004**, 23, 2027-2047.